

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет»

Л. Ф. Калистратова

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Учебное текстовое электронное издание
локального распространения

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Омского государственного технического университета*

Омск
Издательство ОмГТУ
2020

УДК 53:548(075)

ББК 22.37я73

К17

Рецензенты:

В. В. Акимов, д. т. н., профессор, зав. кафедрой
«Автомобили, конструкционные материалы и технологии» СибАДИ;

Т. А. Аронова, к. т. н., доцент кафедры физики ОмГУПС

Калистратова, Л. Ф. Физические основы кристаллографии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Л. Ф. Калистратова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (2,43 Мб). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2020. – 1 электрон. опт. диск. – Минимальные системные требования: процессор Intel Pentium 1,3 ГГц и выше; оперативная память 256 Мб и более; свободное место на жестком диске 260 Мб и более; операционная система Microsoft Windows XP/Vista/7/10; разрешение экрана 1024×768 и выше; акустическая система не требуется; дополнительные программные средства Adobe Acrobat Reader 5.0 и выше. – ISBN 978-5-8149-2992-1.

Содержит краткие теоретические сведения, практические задачи, описание расчетно-графических работ, тестовые задания для самопроверки и контроля знаний по дисциплине «Кристаллография».

Предназначено для студентов 3-го курса факультетов РТФ и ФТНГ, обучающихся по направлениям 28.03.02 «Наноинженерия» и 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Редактор *М. А. Болдырева*

Компьютерная верстка *О. Г. Белименко*

*Для дизайна этикетки использованы материалы
из открытых интернет-источников*

ВВЕДЕНИЕ

Основной целью при изучении дисциплины «Кристаллография» является овладение фундаментальными понятиями, законами и теориями классической и современной физики твердого тела и материаловедения, а также методами дифракционных исследований материалов. На сегодняшний день основная задача кристаллографии состоит в получении новых материалов (в том числе наноматериалов) с важными физическими свойствами и аттестации их свойств по современным технологиям. К решению этой задачи необходимо подходить комплексно, рассматривая взаимосвязь отдельных наук между собой.

Кристаллофизика, как часть общей кристаллографии, рассматривает в едином русле атомную структуру, анизотропию свойств, симметрию формы и структуры кристаллических тел во взаимодействии кристаллов с окружающей средой, а также занимается вопросами исследования механических, оптических, электрических, магнитных и других свойств кристаллов. В этой части кристаллография смыкается с физикой твердого тела.

Учебное пособие «Физические основы кристаллографии» предназначено для студентов 3-го курса, обучающихся по направлению бакалавриата 28.03.02 «Наноинженерия». К этому моменту обучения студенты проходят практику в наноцентре ОмГТУ, где на современных приборах как раз и знакомятся с дифракционными методами исследования любых твердых веществ на современных приборах: рентгеновских дифрактометрах, электронном микроскопе, установках зондовой микроскопии.

Пособие содержит теоретические сведения, в том числе материалы, находящиеся в открытом доступе на различных интернет-сайтах, а также оригинальные авторские задания, в том числе расчетно-графические работы и тестовые задания для контроля знаний с различным уровнем сложности.

Проработка студентами представленных в пособии материалов обеспечивает эффективное освоение всех дидактических единиц дисциплины «Кристаллография» на уровне единых требований к оценке качества подготовки специалистов.

Учебное пособие составлено в соответствии с образовательным стандартом 3+ и рабочей программой дисциплины «Кристаллография» для технических вузов.

ГЛАВА 1. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКИХ СТАТИСТИК

1.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Коллективы частиц. Кристалл – это система с огромным числом частиц (концентрация частиц высока: $n = 10^{23} \text{ см}^{-3}$). Решение задач для получения полных сведений о поведении системы частиц и ее состоянии в любой момент времени проводится по *статистическим* законам, которые позволяют предсказать лишь *вероятность* того или иного события.

Частицы по характеру поведения в коллективе можно разделить на классические и квантовые (микрочастицы). К первым относятся, например, молекулы газов, ко вторым – элементарные частицы природы. Микрочастицы с полуцелым спином называют *фермионами* (к ним относятся электроны, протоны, нейтроны); микрочастицы с нулевым или кратным целому числу \hbar спином – *бозонами* (к ним относятся фотоны, фононы, куперовские пары). Поведение фермионов и бозонов сильно отличается. Подчиняясь принципу Паули, фермионы стремятся к уединению, бозоны обладают стремлением к объединению.

Специфичность поведения частиц проявляется лишь в случае их очень частой «встречи», под которой понимается попадание двух частиц в одно и то же энергетическое состояние. Предположим, что на N частиц приходится G различных состояний, в которых может находиться отдельная частица. Мерой частоты встреч может служить отношение N/G . Частицы будут встречаться редко, если число различных вакантных состояний много больше числа микрочастиц: $G \gg N$. В таких условиях специфика поведения частиц проявиться не может, поскольку вопрос о заселении одного и того же состояния несколькими частицами практически не возникает. Поэтому свойства такого коллектива не будут зависеть от рода частиц. Такие коллективы частиц называют *невырожденными*, а условие $N/G \ll 1$ – *условием невырожденности* коллектива. Классические частицы всегда образуют только невырожденные коллективы. Свойства невырожденных коллективов описывает классическая статистика – *распределение Максвелла – Больцмана*.

Если число состояний G по порядку величины сравнимо с числом частиц N , то отношение $N/G \gg 1$. Вопрос о том, как заселять состояния, становится весьма актуальным. Условие $N/G \approx 1$ называется *условием вы-*

рождения, а коллективы частиц, подчиняющиеся этому условию, называются *вырожденными*. В случае вырожденных коллективов специфика фермионов и бозонов проявляется в полной мере, оказывая влияние на свойства коллектива как целого. Квантовую статистику вырожденного коллектива фермионов описывает *распределение Ферми – Дирака*, квантовую статистику вырожденного коллектива бозонов – *распределение Бозе – Эйнштейна*.

Микрочастицы могут образовывать и невырожденные коллективы, если выполняется условие $N/G \ll 1$. Переход вырожденного коллектива микрочастиц к состоянию невырожденного коллектива определяет *температура вырождения* T_ϕ (рис. 1.1).



Рис. 1.1

Если энергия частицы не зависит от температуры (при температурах, меньших T_ϕ), то коллектив частиц считается вырожденным. При температурах, больших T_ϕ , энергия частицы зависит от температуры: $E = (3/2)kT$. Коллектив частиц в этих условиях становится невырожденным.

Фазовое пространство. Полная энергия частицы складывается из потенциальной энергии, зависящей от координат x, y, z , и кинетической энергии, зависящей от проекций ее импульсов на соответствующие оси p_x, p_y, p_z . Следовательно, энергетическое состояние частицы определяется заданием шести параметров. Такое шестимерное пространство называется *фазовым*, а состояние частицы с конкретными параметрами x, y, z, p_x, p_y, p_z называют *фазовыми точками*. Элементарный объем фазового пространства записывается как:

$$d\Gamma = d\Gamma_V \cdot d\Gamma_P = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z.$$

Величина $d\Gamma_V = dx dy dz$ представляет собой элементарный объем пространства координат, $d\Gamma_P = dp_x dp_y dp_z$ – элементарный объем пространства импульсов. Для классических частиц удобно пользоваться трехмерным пространством импульсов, так как в этом случае величина $d\Gamma_V$ равна объему частицы V . Для квантовых частиц используют шестимерное пространство, поскольку нужно учитывать принцип неопределенностей Гейзенберга:

$$dx \cdot dp_x \geq h;$$

$$dy \cdot dp_y \geq h;$$

$$dz \cdot dp_z \geq h.$$

С учетом этого принципа не представляется возможным различить два энергетических состояния: (x, y, z, p_x, p_y, p_z) и $(x+dx, y+dy, z+dz, p_x+dp_x, p_y+dp_y, p_z+dp_z)$, если произведение величин $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$ окажется $< h^3$ (h – постоянная Планка). Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку шестимерного фазового пространства принимается объем $d\Gamma = d\Gamma_V \cdot d\Gamma_P = h^3$. Тогда для классических частиц элемент трехмерного пространства импульсов равен $\Delta\Gamma_P = h^3/N$. Процесс деления фазового пространства на ячейки конечной величины (h^3 или h^3/N) называют квантованием фазового пространства.

Полная статистическая функция распределения. Рассмотрим систему, состояние которой описывается термодинамическими параметрами: химическим потенциалом μ и абсолютной температурой T . Полная статистическая функция распределения – $N(E)dE$ – равна числу частиц с энергией от E до $E + dE$. Ее можно представить в виде произведения двух отдельных функций: $g(E)$ и $f(E)$:

$$N(E) \cdot dE = g(E) \cdot f(E).$$

Функцию $g(E)$ называют *плотностью энергетических состояний*, она определяет число состояний микрочастицы, приходящееся на единичный интервал энергий dE . Функцию $f(E)$ называют функцией распределения

частиц по состояниям, и она определяет *вероятность заполнения энергетического уровня с энергией E* .

Плотность энергетических состояний $g(E)$. Рассмотрим *пространство импульсов* для микрочастиц (рис. 1.2). Число энергетических состояний, которым обладает микрочастица в интервале энергий от E до $E+dE$, приходится на область шарового слоя объемом $4\pi p^2 dp$ между двумя сферами радиусами p и $p+dp$.

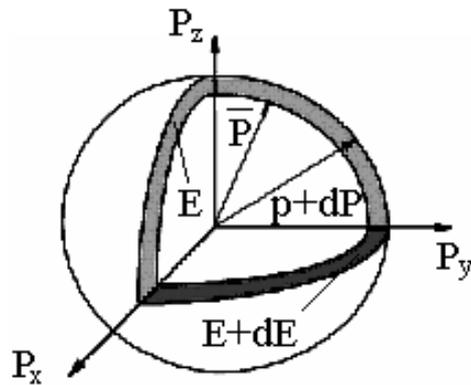


Рис. 1.2

Число элементарных фазовых ячеек в этом слое равно числу состояний, приходящемуся на интервал dp , заключенный между p и $p+dp$:

$$g(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

Для невзаимодействующих частиц полная энергия $E = \frac{p^2}{2m}$, $dE = \frac{p}{m} dp$.

Отсюда

$$g(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}. \quad (1.1)$$

Из выражения (1.1) видно, что с ростом энергии E плотность состояний увеличивается пропорционально \sqrt{E} . В случае электронов каждой фазовой ячейке отвечают два состояния, отличающиеся друг от друга

направлением спина, поэтому для электронов плотность состояний следует удвоить.

$$g(E) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}.$$

Функция распределения Ферми – Дирака. Рассмотрим статистику фермионов на примере коллектива свободных электронов в металле. С точки зрения внутреннего строения металлы представляют собой решетку, в узлах которой расположены положительно заряженные атомные остатки и электронный газ, образованный из валентных электронов атомов. В основу квантовой статистики электронов в металле положены следующие основные принципы:

- все электроны одинаковы, т. е. неразличимы;
- состояние электрона определяется набором четырех квантовых чисел;
- изменение состояния электрона определяется изменением хотя бы одного из квантовых чисел;
- электроны подчиняются принципу Паули: в системе не может находиться одновременно более одного электрона в данном квантовом состоянии.

Для случая вырожденного коллектива фермионов *функция распределения частиц по энергетическим состояниям $f(E)$ называется функцией Ферми – Дирака:*

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}. \quad (1.2)$$

В формуле (1.2): k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; E – полная энергия электрона; μ – химический потенциал; E_F – энергия Ферми. *Химический потенциал равен изменению энергии изолированной системы постоянного объема при изменении в ней числа частиц на единицу: $\mu = dE/dN$.*

При температуре $T = 0$ фермионы (валентные электроны в металле) находятся в различных квантовых состояниях и заполняют дискретные энергетические уровни разрешенной зоны, начиная с самого нижнего и до некоторого последнего уровня, называемого уровнем Ферми (рис. 1.3, *а*). Энергия, соответствующая этому уровню, называется энергией Ферми. Таким образом, энергия Ферми – это максимальная энергия, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. В случае вырожденного газа фермионов: $\mu = E_{\Phi}$.

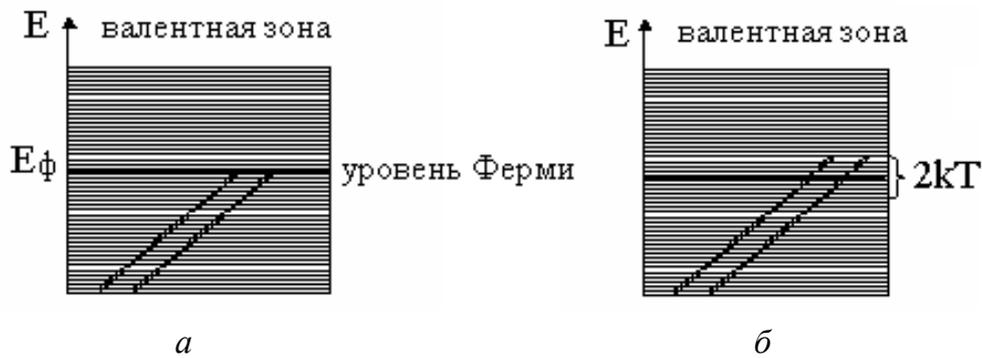


Рис. 1.3

Энергия Ферми в первом приближении не зависит от температуры и является функцией концентрации (n) свободных электронов:

$$E_{\Phi} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \text{const } n^{\frac{2}{3}}. \quad (1.3)$$

Энергия Ферми определяет значение средней энергии свободных электронов в металле: $\langle E \rangle = 0,6E_{\Phi}$.

При температуре $T = 0$ (рис. 1.3, *б*) уровни, расположенные ниже уровня Ферми, обязательно заняты электронами (вероятность заполнения этих уровней равна единице); уровни, расположенные выше уровня Ферми, свободны (вероятность заполнения равна нулю) (рис. 1.4, *а*). При температурах $T > 0$ происходит «размытие» функции Ферми – Дирака в области температуры T_{Φ} : уровни, расположенные выше уровня Ферми, заполнены с меньшей вероятностью, чем уровни, расположенные ниже. При небольших тем-

пературах «размытие» функции Ферми приходится на энергетический интервал порядка $2kT$ (рис. 1.4, б).

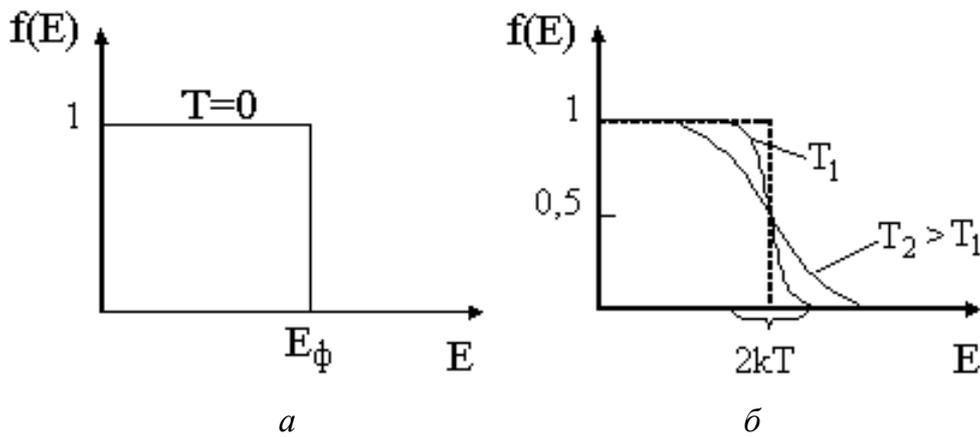


Рис. 1.4

Свойства электронного газа в металле принципиально отличаются от свойств идеального классического газа. Если сравнить электронный газ с классическим, то электронный газ как бы сжат под давлением 1200 атм. Это соответствует скоростям свободных электронов порядка 10^6 м/с. Идеальный газ при столь высокой энергии частиц имел бы температуру 80 000 К.

Основным признаком вырождения электронного газа в металле является независимость энергии его частиц от температуры (см. рис. 1.1). Состояние вырождения коллектива электронов будет наблюдаться до тех пор, пока любой из его электронов не сможет обмениваться энергией с кристаллической решеткой. Это будет возможным лишь до тех пор, пока энергия тепловых колебаний решетки kT будет не меньше энергии Ферми. *Температура, ниже которой газ находится в вырожденном состоянии, носит название фермиевской температуры:*

$$T_\Phi = \frac{E_\Phi}{kT}.$$

Значения энергии Ферми и температуры вырождения для некоторых металлов приведены в табл. 1.1.

Значения энергии Ферми и температуры вырождения

Металл	E_f , эВ	T_f , К
Натрий	3,12	37 000
Алюминий	11,90	130 000
Бериллий	14,60	169 000

Так как температура вырождения для любых металлов очень высока, то в обычных условиях электронный газ в металлах является всегда вырожденным и описывается распределением Ферми – Дирака.

С невырожденным электронным газом приходится иметь дело в собственных и слаболегированных полупроводниках, так как концентрация электронов в них значительно меньше, чем в металлах: $n = 10^{16} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$, соответственно в металлах $n = 10^{26} - 10^{29} \text{ м}^{-3}$. При комнатных температурах электронный газ в полупроводниках подчиняется обычной статистике идеального газа, которая описывается *функцией распределения Максвелла – Больцмана*:

$$f(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad \text{где} \quad A = \text{const} = \left(\frac{N}{v} \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}.$$

Функция распределения Бозе – Эйнштейна. Бозоны не подчиняются принципу Паули. Они «любят» накапливаться в одном состоянии и являются «коллективистами». При температуре абсолютного нуля все они стремятся занять уровень, соответствующий минимальной энергии. Функция распределения для бозонов (*распределение Бозе – Эйнштейна*) имеет следующий вид:

$$f(E) = \frac{1}{\frac{E}{e^{kT}} - 1}. \quad (1.4)$$

Рассмотрим некоторые свойства бозонов на примере поведения фотонов – частиц световой энергии.

1. Химический потенциал равновесного фотонного газа равен нулю:
 $\mu = 0$.

2. Фотоны не имеют массы покоя.

3. Все фотоны в вакууме движутся с одинаковой скоростью $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

4. Фотоны в световом пучке могут обладать различной энергией и импульсом, которые зависят от частоты:

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad p = \hbar\omega / c.$$

5. Фотоны не сталкиваются между собой.

6. Фотоны могут поглощаться и излучаться в любых количествах. При заданных параметрах объема и температуры в равновесном состоянии газ содержит такое число фотонов, которое обеспечивает минимум энергии в газе.

7. В процессе поглощения и последующего излучения фотоны одних частот превращаются в фотоны других частот.

1.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Основные формулы

1. Функция распределения Ферми – Дирака: $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{\Phi}}{kT}} + 1}$.

2. Энергия Ферми: $E_{\Phi} = \frac{h^2}{8m} \cdot \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}$.

3. Температура вырождения электронного газа: $T_{\Phi} = \frac{E_{\Phi}}{k}$.

Задачи

1. Какова вероятность заполнения электронами в металле энергетического уровня, расположенного на 0,01 эВ ниже уровня Ферми, при температуре 18 °С?

Ответ: 0,6.

2. Во сколько раз уменьшится вероятность заполнения электронами энергетического уровня в металле, если уровень расположен на 0,01 эВ ниже уровня Ферми, а температура изменяется от 200 до 300 К?

Ответ: в 1,076 раза.

3. Определить вероятность того, что электрон в металле займет энергетическое состояние, находящееся на $\Delta E = 0,05$ эВ выше уровня Ферми при температуре 290 К.

Ответ: 0,119.

4. Вычислить энергию Ферми при температуре абсолютного нуля для алюминия. Считать, что на каждый атом алюминия приходится три свободных электрона. Плотность и молярная масса алюминия соответственно равны 2700 кг/м^3 и $0,027 \text{ кг/моль}$.

Ответ: 11,56 эВ.

5. Определить концентрацию свободных электронов в металле при температуре абсолютного нуля. Энергию Ферми принять равной 1 эВ.

Ответ: $4,57 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

6. Определить отношение концентраций свободных электронов при температуре абсолютного нуля в литии и в цезии, если энергия уровней Ферми в них соответственно равна 4,72 и 1,53 эВ.

Ответ: 5,41.

7. Определить число свободных электронов, которое приходится на один атом натрия при температуре абсолютного нуля. Энергия Ферми для натрия равна 3,12 эВ. Плотность натрия 970 кг/м^3 . Молярная масса равна 23 г/моль .

Ответ: 1.

8. Во сколько раз число свободных электронов, приходящихся на один атом металла при температуре абсолютного нуля, больше в алюминии, чем в меди, если энергия Ферми в них соответственно равна 11,7 и 7,0 эВ?

Ответ: 2,16.

9. Определить температуру вырождения для калия, если принять, что на каждый атом приходится по одному электрону. Плотность калия 860 кг/м^3 .

Ответ: 30,8 кК.

10. Вычислить суммарную кинетическую энергию электронов проводимости в 1 см^3 цезия при $T = 0$. Энергия Ферми $E_F = 1,53 \text{ эВ}$.

Ответ: $1,47 \cdot 10^{-25} \text{ Дж}$.

1.3. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Фермионы – частицы, спин которых равен ...

- 1) 0; 2) $\hbar/2$; 3) \hbar ; 4) целому числу \hbar .

2. В квантовой статистике элементарная ячейка фазового пространства имеет объем, равный ...

- 1) \hbar^3 ; 2) \hbar^2 ; 3) $\hbar^3/2$; 4) $2\hbar^3$.

3. Если N – число частиц и G – число различных энергетических состояний, то специфика поведения квантовых частиц проявляется в случае ...

- 1) $N \ll G$ для фермионов и бозонов;
2) $N \gg G$ для фермионов и бозонов;
3) $N \ll G$ для бозонов;
4) $N \gg G$ для фермионов.

4. К бозонам относятся ...

- 1) электроны, фотоны; 2) электроны, фононы;
3) фотоны, фононы; 4) протоны, нейтроны.

5. С увеличением числа частиц в системе плотность состояний $g(E)$...

- 1) увеличивается пропорционально энергии частиц E ;
2) увеличивается пропорционально величине \sqrt{E} ;
3) увеличивается пропорционально величине E^2 ;
4) уменьшается обратно пропорционально энергии частиц E .

6. Энергия Ферми – это ...

- 1) максимальная энергия, которую могут иметь валентные электроны при температуре $T = 0 \text{ К}$;
2) максимальная энергия, которую могут иметь валентные электроны при температуре $t = 0 \text{ }^\circ\text{С}$;
3) максимально возможное значение полной энергии электрона в кристалле;
4) минимальная энергия, которую могут иметь электроны в кристалле при температуре, равной температуре вырождения электронного газа.

7. Основным признаком вырождения электронного газа является то, что ...

- 1) энергия его частиц не зависит от температуры;
- 2) энергия всех частиц равна нулю;
- 3) энергия всех частиц равна энергии Ферми;
- 4) энергия его частиц линейно увеличивается при нагревании кристалла.

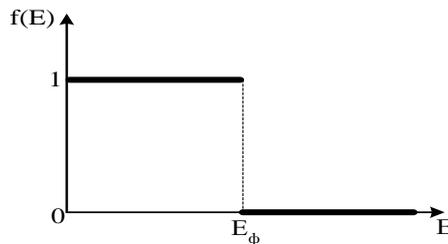
8. Функция распределения Ферми – Дирака имеет вид ...

$$1) f(E) = \frac{1}{\exp((E + \mu) / kT) + 1}; \quad 2) f(E) = \frac{kT}{\exp((E - \mu) / kT) + 1};$$

$$3) f(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu) / kT) + 1}; \quad 4) f(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu) / kT) - 1}.$$

9. На рисунке представлена функция распределения Ферми – Дирака. Она соответствует температуре ...

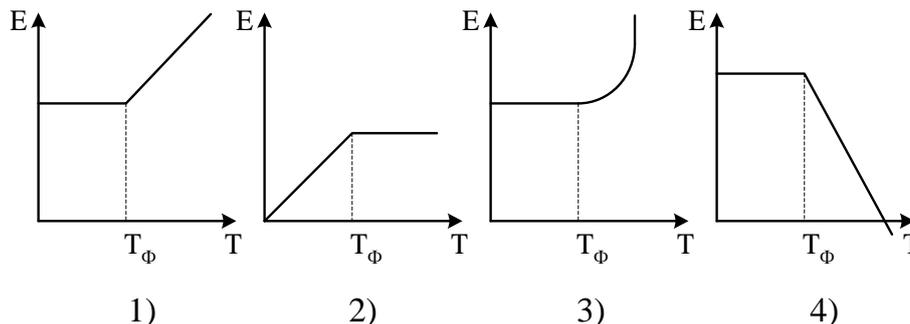
- 1) 0 К;
- 2) 100 К;
- 3) 0 °С;
- 4) 100 °С.



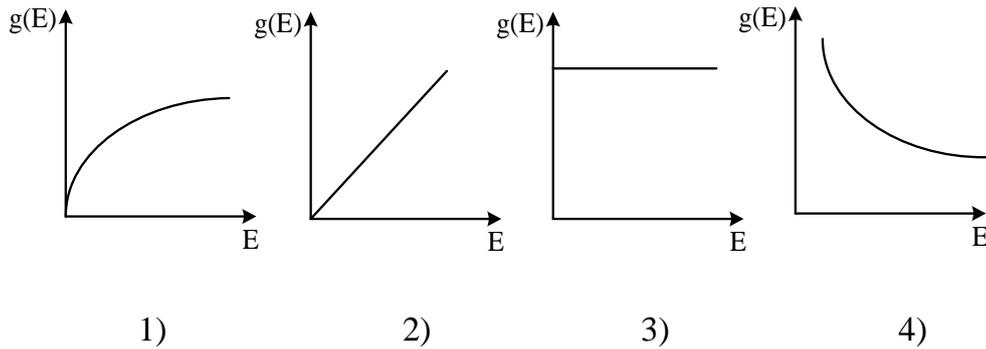
10. Максимальное число электронов, которые могут одновременно находиться на уровне Ферми, равно ...

- 1) 0;
- 2) 10^{23} ;
- 3) 2;
- 4) 1.

11. Зависимость полной энергии частицы, находящейся в коллективе, от температуры изображена на рисунке ...



12. График зависимости плотности энергетических состояний от энергии правильно изображен на рисунке ...



13. При температуре абсолютного нуля ...

- 1) все бозоны находятся в одном квантовом состоянии с минимальной энергией;
- 2) бозоны по одному заполняют энергетические уровни, начиная с низшего состояния;
- 3) бозоны попарно заполняют уровни, начиная с низшего состояния;
- 4) все бозоны находятся в одном квантовом состоянии с максимальной энергией.

14. Средняя энергия электронов проводимости в кристалле при $T = 0$ равна ...

- 1) $(2/5)E_F$;
- 2) $(3/5)E_F$;
- 3) $(4/5)E_F$;
- 4) $(1/5)E_F$.

15. При температуре абсолютного нуля вероятность заполнения частицами уровня Ферми равна ...

- 1) 0;
- 2) 0,33;
- 3) 0,5;
- 4) 1.

ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

2.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

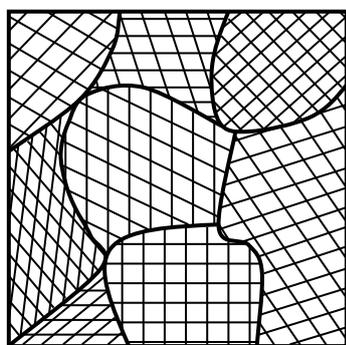
Строение твердых тел. К твердым телам относятся кристаллические и аморфные тела. Кристаллы – это вещества, в которых составляющие их частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены правильными периодически повторяющимися рядами. Кристаллы выращивают в лабораторных условиях из растворов, расплавов, паров, и вырастают они в виде правильных симметричных многогранников. В естественных условиях находят кристаллы природных минералов. В кристаллах атомы и молекулы размещены очень близко, и, вследствие сильного взаимодействия между ними, их колебательные смещения относительно равновесных положений весьма малы. Этим объясняется *определенность формы и объема кристаллов*. В атомном строении аморфных тел нет идеального порядка, атомы движутся беспорядочно, независимо друг от друга.

В идеальном кристалле упорядоченное расположение частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, наблюдается на сколь угодно больших расстояниях (дальний порядок). Аморфные тела имеют упорядоченное расположение частиц только на небольших расстояниях (ближний порядок). В кристаллических телах коэффициенты дальнего и ближнего порядков равны единице: $\alpha = 1$, $\beta = 1$, в аморфных телах: $\alpha = 0$, $\beta = 1$. Для кристаллических тел характерно наличие четко выраженной температуры плавления, для аморфных тел наблюдается ее отсутствие.

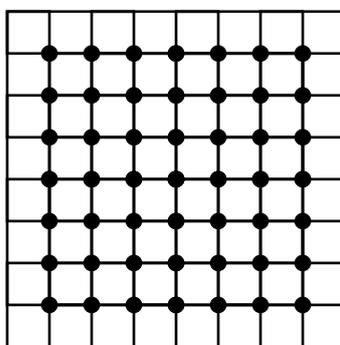
Кристалл каждого вещества характеризуется некоторыми свойственными ему признаками. Таковыми являются углы между гранями и характерная форма кристаллов. *Закон постоянства углов: во всех кристаллах одного и того же вещества при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями кристаллов остаются постоянными.* При этом величина и форма граней, их взаимное расположение и их число могут изменяться. Закон постоянства углов используется при огранке драгоценных кристаллов при изготовлении ювелирных изделий. Этот закон дал возможность отличать вещества друг от друга по углам между соответствующими гранями в кристалле и характеризовать вещество по форме

его кристаллов. Форма кристаллов определяется тем, что для каждого кристалла характерна своя минимальная энергия.

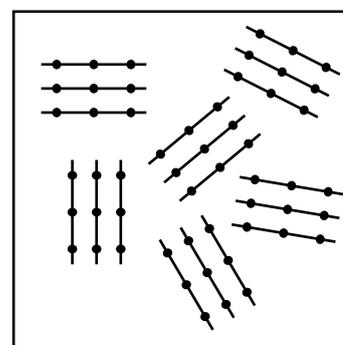
Свойства любого вещества зависят от химического состава, типа химической связи, типа атомов, расположения этих атомов, симметрии. Некоторые физические свойства кристаллов (раскалывание, оптические свойства, скорость роста граней) зависят от направления. Упорядоченное расположение частиц в кристаллах определяет их основную особенность – *анизотропию – зависимость свойств от направления*. Правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов обычно не проявляются по той причине, что кристаллические тела обычно встречаются в виде *поликристаллов*, состоящих из беспорядочно ориентированных кристалликов (кристаллитов), имеющих размеры 10^{-2} см. Создав специальные условия кристаллизации, можно получить большие одиночные кристаллы – *монокристаллы* (рис. 2.1).



Поликристалл



Монокристалл



Блоки мозаики
в монокристалле

Рис. 2.1

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что строгий порядок расположения частиц не распространяется на весь монокристалл, а местами прерывается. Монокристаллы состоят из *блоков мозаики*, размер которых $\sim 10^{-5}$ см и меньше.

При описании правильной внутренней структуры кристаллов используют следующие понятия. *Пространственная решетка* – это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц или групп частиц. *Кристаллическая решетка* – это про-

пространственная сетка, в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы, молекулы), образующие кристалл. *Узлы решетки* – вершины ячеек, эквивалентные друг другу, в которых располагаются одинаковые атомы или группы атомов. *Элементарная ячейка* – параллелепипед с характерным для данной решетки расположением частиц, с помощью которого весь кристалл может быть построен путем его многократного повторения в трех кристаллографических направлениях. *Периоды идентичности* – длины ребер элементарной ячейки. *Постоянная кристаллической ячейки* – расстояние между однородными атомами (ионами). Периоды кристаллической решетки простых веществ составляют несколько десятых долей нанометра.

Выбор координатных осей в кристалле неоднозначен. Один и тот же кристалл можно построить с помощью различных элементарных ячеек (рис. 2.2, а). Косоугольные координаты характеризуются неодинаковыми масштабными отрезками по соответствующим осям и разными значениями углов наклона между ними (рис. 2.2, б):

$$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

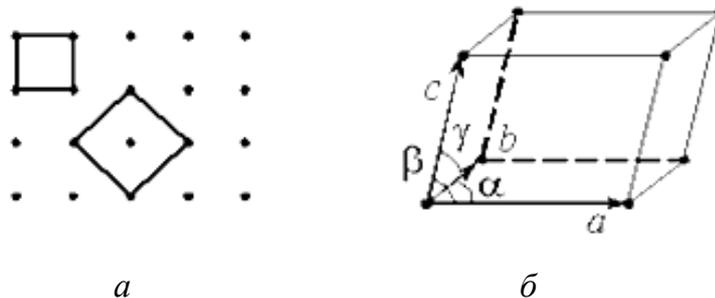


Рис. 2.2

Примитивная элементарная ячейка содержит частицы только в узлах решетки (внутри нее нет узлов). Принято выбирать оси наиболее простым способом с учетом набора элементов симметрии кристалла. Через узлы кристаллической решетки можно провести прямые линии и плоскости. Одинаково ориентированные в пространстве, они представляют собой семейства направлений и плоскостей, которые идентичны и имеют равные

межплоскостные расстояния. Знание межплоскостных расстояний позволяет охарактеризовать кристаллическую решетку исследуемого объекта и установить тип вещества или отдельной фазы, если соединение сложное по составу. Определение фазового состава поликристаллических веществ по их межплоскостным расстояниям является одной из наиболее распространенных задач *рентгеноструктурного анализа*.

Ориентировка семейства плоскостей (прямых, узлов) в решетке однозначно определяется кристаллографическими индексами (их называют миллеровскими индексами). *Миллеровские индексы плоскости* – три взаимно простых целых числа (HKL), которые представляют собой дополнительные множители к величинам, обратно пропорциональным числу осевых единиц, отсекаемых любой плоскостью данного семейства на координатных осях. Важнейшие плоскости в кубической решетке и их индексы показаны на рис. 2.3.

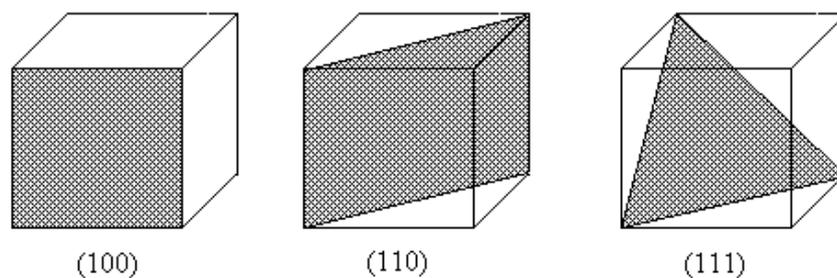


Рис. 2.3

Кристаллические ячейки по элементам симметрии делятся на 7 *сингоний*: моноклинную, триклинную, ромбическую, ромбоэдрическую, гексагональную, тетрагональную и кубическую. Каждая сингония характеризуется своим набором единичных векторов решетки и углов между кристаллографическими осями. Например, для кубической сингонии характерно следующее сочетание параметров ячейки и углов между осями: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

В каждой сингонии решетки делятся по степени заполнения их атомами. Для кубической сингонии наблюдается три ячейки: простая кубическая – на ячейку приходится *один* атом; объемноцентрированная кубиче-

ская (ОЦК) – на ячейку приходится *два* атома; гранецентрированная кубическая (ГЦК) – на ячейку приходится *четыре* атома (рис. 2.4).

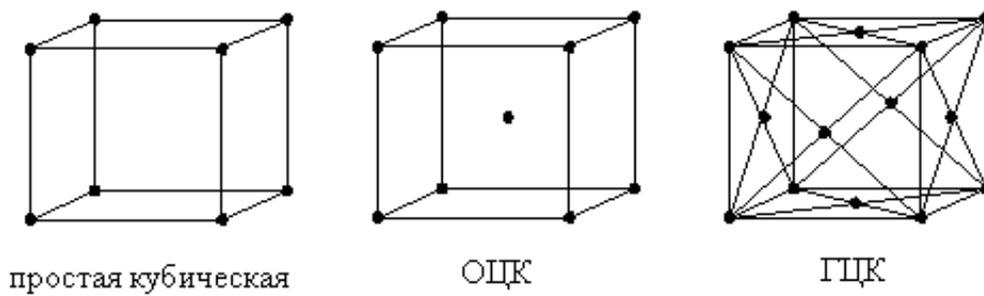


Рис. 2.4

Все известные в природе кристаллические тела имеют одну из 14 *решеток Браве*, которые отличаются друг от друга типом симметрии и степенью заполнения ячеек атомами (рис. 2.5). *Решеткой Браве* называется бесконечная закономерная система точек в пространстве, образуемая трансляционным повторением одной точки.

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетраго- нальная	Триго- нальная (ромбоэд- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

Рис. 2.5

Полиморфизм – свойство некоторых веществ иметь не одну, а две (или более) кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такие структуры называют полиморфными формами или *модификациями* вещества. Классическим примером полиморфизма является полиморфизм углерода и олова. Несколько модификаций имеет соединение железа с углеродом.

Углерод может существовать в виде алмаза и графита. Алмаз очень прочный и твердый, графит – хрупкий.

Полиморфные модификации олова – серое и белое. При температурах ниже 13 °С серое олово имеет кристаллическую решетку типа алмаза. Это очень хрупкое вещество, которое легко разрушается в порошок. Выше 13 °С серое олово переходит в модификацию металлического олова, имеющего тетрагональную объемноцентрированную решетку. Свойства металлического олова совершенно другие, чем свойства серого олова.

Переход от одной структурной модификации к другой сопровождается поглощением или выделением тепла, поэтому процесс перестройки решетки относится к фазовым переходам 1-го рода.

Виды связей в кристаллах. Между частицами твердых тел существуют следующие химические связи: вандерваальсова, ионная, ковалентная, металлическая, водородная. *Вандерваальсова связь* существует в инертных газах (Ne, Ar и др.), газах (кислород, азот, водород), органических и неорганических соединениях. *Ионная связь* существует в ионных кристаллах (NaCl, KCl и др.). *Ковалентная связь* имеет широкое применение в органических соединениях, алмазе, полупроводниках. *Металлическая связь* возникает в результате обобществления валентных электронов в кристаллической решетке металлов. *Водородная связь* возникает в результате связи атома водорода с очень электроотрицательным атомом: кислорода, фтора, азота, хлора.

Дифракционные методы исследования кристаллов. В начале XX века знали, что расстояния между атомами в веществе составляют десятые доли нанометра. В 1894 г. немецким ученым В. К. Рентгеном было открыто рентгеновское излучение, длины волн которого имеют такой же порядок, что и расстояния между атомами, а значит, оно способно к диф-

рации. Принцип дифракционных методов исследования основан на том, что кристаллы являются естественными дифракционными решетками для рентгеновских лучей. Для дифракционных методов, таких как рентгеноструктурный анализ, метод электронной микроскопии, нейтронография, не нужно иметь большой многогранный кристалл, достаточно крупинок кристаллического вещества для определения симметрии его структуры.

Каждое вещество имеет свою дифракционную картину. На рис. 2.6 представлена дифракционная картина (рентгенограмма) аморфно-кристаллического политетрафторэтилена. Рентгенограммы обрабатываются на основе закона Вульфа – Брэггов:

$$2d \cdot \sin\theta = k\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние; λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения; k – порядок максимума ($k = \pm 1, \pm 2 \dots$). Рентгенограммы получают на рентгеновском дифрактометре.

Направляя пучок ускоренных электронов на кристалл, можно получить электронограмму (рис. 2.7). В отличие от рентгенограммы метод получения электронограммы значительно затруднен, так как нужно использовать специально подготовленные очень тонкие кристаллы, так называемые *реплики*, и устройство, способное ускорять электроны в электрическом поле. Электронограммы в виде микроснимков получают в электронном микроскопе.

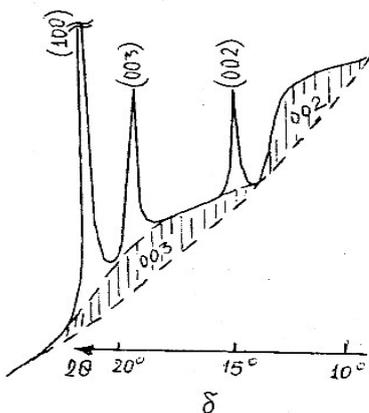


Рис. 2.6

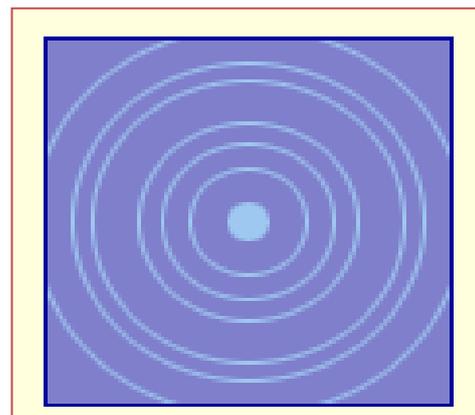


Рис. 2.7

2.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Основные формулы

1. Объем элементарной ячейки в кристаллах: $V = a^3$ и $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ для кубической и гексагональной решетки соответственно.

2. Объем одного моля кристалла: $V_{\mu} = \frac{M}{\rho}$, где M – молярная масса кристалла; ρ – его плотность.

3. Число элементарных ячеек в одном моле кристалла: $Z_{\mu} = \frac{V_{\mu}}{V}$ или $Z_{\mu} = \frac{\kappa N_A}{n}$, где κ – одинаковое число атомов в химической формуле соединения; N_A – число Авогадро; n – число одинаковых атомов, входящих в элементарную ячейку.

4. Число элементарных ячеек в единице объема кристалла: $Z = \frac{\kappa N_A \rho}{nM}$.

5. Плотность вещества: $\rho = \frac{Mn}{VN_A}$.

Задачи

1. Сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой гексагональной структурой?

Ответ: 1.

2. Сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку гексагональной структуры с плотной упаковкой?

Ответ: 2.

3. Определить число элементарных ячеек в единице объема кристалла хлористого цезия с простой кубической ячейкой. Плотность кристалла равна 3970 кг/м^3 , молярная масса $0,168 \text{ кг/моль}$.

Ответ: $1,42 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

4. Определить число элементарных ячеек в единице объема кристалла меди, который имеет ГЦК-ячейку. Плотность и молярная масса соответственно равны 8930 кг/м^3 и $0,064 \text{ кг/моль}$.

Ответ: $2,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

5. Вычислить плотность кадмия, который имеет плотноупакованную гексагональную структуру с постоянными элементарной ячейки: $a = 0,297$ и $c = 0,561$ нм. $M = 0,112$ кг/моль.

Ответ: 8650 кг/м^3 .

6. Плотность кристалла бериллия равна 1820 кг/м^3 . Вычислить постоянную решетки кристалла бериллия, который имеет гексагональную структуру с плотной упаковкой.

Ответ: $0,23 \text{ нм}$.

7. Какова длина волны монохроматического рентгеновского излучения, падающего на кристалл кальцита, если дифракционный максимум первого порядка наблюдается под углом 3° . Принять, что расстояние между атомными плоскостями кристалла равно $0,3 \text{ нм}$.

Ответ: $0,031 \text{ нм}$.

8. Узкий пучок рентгеновских лучей падает под углом скольжения 60° на грань монокристалла каменной соли, плотность которого 2160 кг/м^3 . При зеркальном отражении от этой грани образуется максимум второго порядка. Определить длину волны рентгеновского излучения.

Ответ: $0,245 \text{ нм}$.

9. Определить миллеровские индексы плоскости, отсекающей на осях координат отрезки $4a$, $3b$, $2c$.

Ответ: (346) .

2.3. РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1

УСТАНОВЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО РЕНТГЕНОГРАММЕ

Цель работы: рассчитать рентгенограмму от неизвестного вещества.

Краткая теория

Для рентгеновских лучей кристаллы являются естественными дифракционными решетками, так как межатомные расстояния в кристаллах соизмеримы с длинами волн рентгеновского излучения. Дифракцию лучей на кристаллах можно представить как рассеяние их кристаллографическими плоскостями решетки (рис. 2.8). В направлении угла дифракции θ

наблюдается максимум интенсивности лучей, отраженных плоскостями одного семейства, если соблюдается закон Вульфа – Брэггов:

$$2d \cdot \sin\theta = k\lambda, \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние; λ – длина волны рентгеновского излучения; k – порядок максимума.

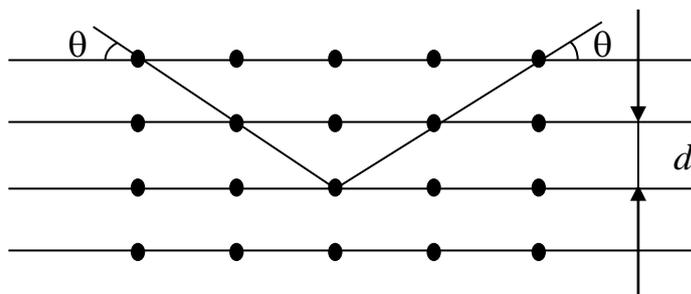


Рис. 2.8

Подставляя в формулу (2.1) значения величин d для разных решеток, получают для них соответствующие равенства, называемые *квадратичными формами*. Для примера квадратичные формы для некоторых решеток приведены в табл. 2.1 (a и c – параметры кристаллической ячейки, HKL – индексы отражающих плоскостей).

Таблица 2.1

Квадратичные формы для решеток разных сингоний

Решетки	Квадратичная форма
Кубическая	$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2)}{4a^2}$
Тетрагональная	$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2 a^2 / c^2)}{4a^2}$
Гексагональная	$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (4/3 H^2 + KH + K^2) + L^2 a^2 / c^2}{4a^2}$

Рентгенограммы простых веществ имеют четкий набор нескольких дифракционных максимумов, расположенных под разными углами 2θ и имеющих разную интенсивность (рис. 2.9).

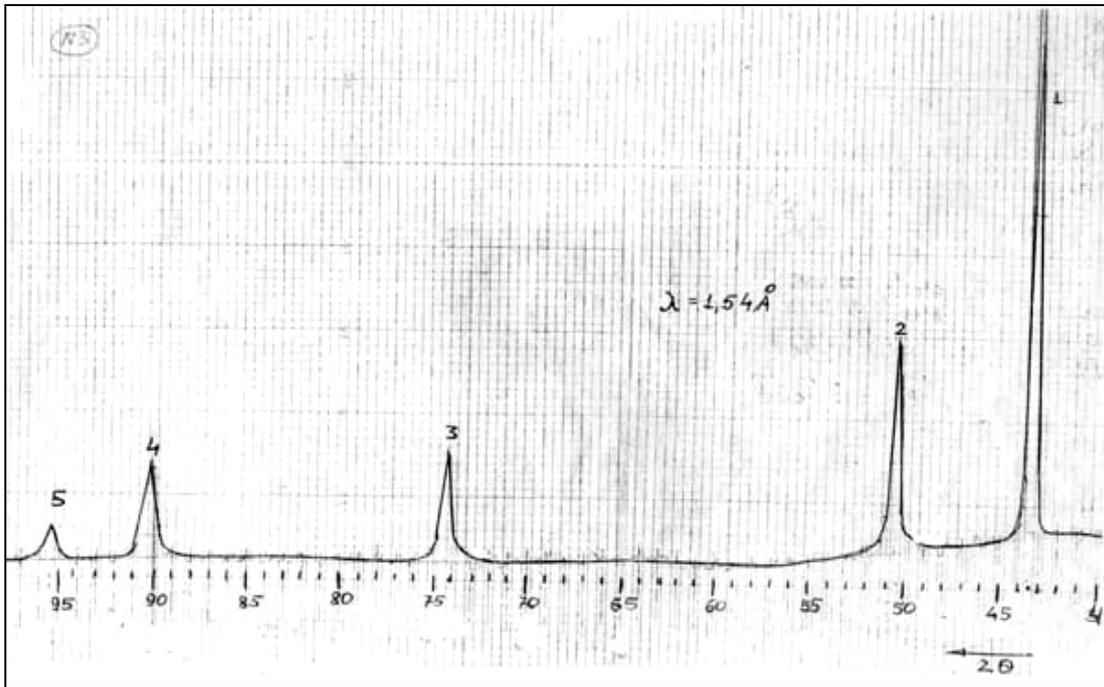


Рис. 2.9

Расчетная часть

1. Каждой дифракционной линии рентгенограммы присвоить номер в порядке возрастания углов 2θ , начиная с наименьших углов дифракции. Произвести оценку интенсивности линий на глаз по пятибалльной системе:

очень сильная	100 %;
сильная	80–70 %;
средняя	50 %;
слабая	30 %;
очень слабая	менее 20 %.

2. Определить для каждой линии рентгенограммы угол дифракции 2θ , записывая его в *градусах* и *минутах* в табл. 2.2. Угол 2θ соответствует положению счетчика рентгеновских квантов, отраженных от вещества, угол θ – положению отражающей плоскости образца к направлению пучка рентгеновских лучей.

3. Вычислить экспериментальные межплоскостные расстояния d по формуле (2.1) при $k = 1$ для всех линий рентгенограммы ($\lambda = 0,154$ нм). Вычисленные значения межплоскостных расстояний сравнить с данными, представленными в табл. 2.3. Следует отметить, что самые слабые линии на рентгенограмме могут не проявиться. Вещество определяют по трем наиболее сильным дифракционным максимумам.

Таблица 2.2

№ линии	Относительная интенсивность, %	2θ	θ	$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{табл}}$, нм	Относительная интенсивность, %
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Таблица 2.3

Справочные данные

Al, d , нм	Отн. инт., %	Cu, d , нм	Отн. инт., %	Fe, d , нм	Отн. инт., %	Ni, d , нм	Отн. инт., %	NaCl, d , нм	Отн. инт., %
0,233	100	0,208	100	0,201	100	0,204	100	3,25	5
0,202	40	0,180	86	0,143	75	0,177	50	2,82	100
0,143	30	0,127	86	0,117	38	0,125	40	1,99	80
0,122	30	0,108	86	0,101	10	0,107	30	1,70	50
0,117	7	0,104	56	0,090	8	0,102	10	1,63	20
0,101	2	0,090	29	0,082	3	0,088	02	1,40	10
								1,26	20
								1,15	5

Вывод: исследуемым веществом является кристалл _____.

11. Идеальным монокристаллам свойственно наличие ...

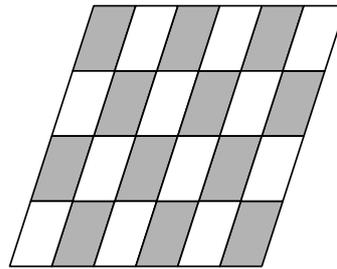
- 1) только ближнего порядка;
- 2) только дальнего порядка;
- 3) ближнего и дальнего порядков в равной степени;
- 4) ближнего и дальнего порядков с разной степенью вероятности.

12. Пара параллельных плоскостей – это ...

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1) (210) и (012); | 2) (101) и (010); |
| 3) (101) и (202); | 4) (111) и (442). |

13. Элементарная ячейка данной плоской структуры (см. рисунок) содержит ... примитивных ячеек.

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 1) 4; | 2) 1; | 3) 2; | 4) 3. |
|-------|-------|-------|-------|



14. Пара, в которой наблюдаются разные аллотропные модификации, – это ...

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1) алюминий и медь; | 2) углерод и олово; |
| 3) кислород и водород; | 4) фосфор и кремний. |

15. Для кристалла кремния характерной является ... связь.

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 1) ковалентная; | 2) ионная; |
| 3) вандерваальсова; | 4) металлическая. |

16. Для кристаллов алюминия характерной является ... связь.

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 1) ковалентная; | 2) ионная; |
| 3) вандерваальсова; | 4) металлическая. |

17. Для кристалла каменной соли характерной является ... связь.

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 1) ковалентная; | 2) ионная; |
| 3) вандерваальсова; | 4) металлическая. |

18. Плоскость отсекает по осям X, Y, Z соответственно 1, 3 и 2 единичных отрезка. Данная плоскость имеет индексы Миллера ...

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1) (423); | 2) (364); | 3) (234); | 4) (623). |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

ГЛАВА 3. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Точечные дефекты. Всякий реальный кристалл не имеет совершенной структуры и обладает рядом нарушений идеальной пространственной решетки, которые называются дефектами в кристаллах. Свойства кристаллов, зависящие от наличия дефектов, называются *структурно-чувствительными*. Например, к ним относятся ионная и полупроводниковая электропроводимости, фотопроводимость, люминесценция, прочность и пластичность. Дефекты структуры обусловлены многими причинами.

Наиболее распространены *энергетические дефекты* – временные искажения регулярности решетки кристалла, вызванные тепловым движением. Они называются *фононами*. К энергетическим дефектам кристаллов относятся также временные несовершенства решетки (возбужденные состояния), вызываемые облучением различного рода излучением (электромагнитного, радиоактивного), потоком нейтронов и т. д.

К *электронным дефектам* относятся избыточные электроны или недостаток электронов (дырки) и *экситоны*. Последние представляют собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами.

В реальном кристалле всегда имеются дефекты (несовершенства) строения. По геометрическим признакам их разделяют на четыре группы: точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные). Первые три типа несовершенств относятся к *микродефектам*, т. е. к таким, которые нельзя наблюдать невооруженным глазом. Нульмерные дефекты могут возникать при росте кристаллов, в ходе пластической деформации, при термической обработке, диффузии, в результате радиационного воздействия. Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но вызванные ими изменения физических свойств кристалла могут быть огромными, например тысячные доли атомного процента некоторых примесей к чистым полупроводниковым кристаллам изменяют их электрическое сопротивление в 10^5 – 10^6 раз. Атомные дефекты могут влиять на механические, электрические, магнитные и оптические свойства кристаллов.

Точечные дефекты – это нарушение кристаллической структуры, размеры которого малы во всех трех измерениях. Эти размеры не превышают нескольких атомных диаметров. Точечные дефекты являются центрами локальных искажений в кристаллической решетке. Они существуют в кристаллах любой структуры и при любой температуре, отличной от нуля. К точечным дефектам строения относят вакансии, межузельные и примесные атомы (рис. 3.1).

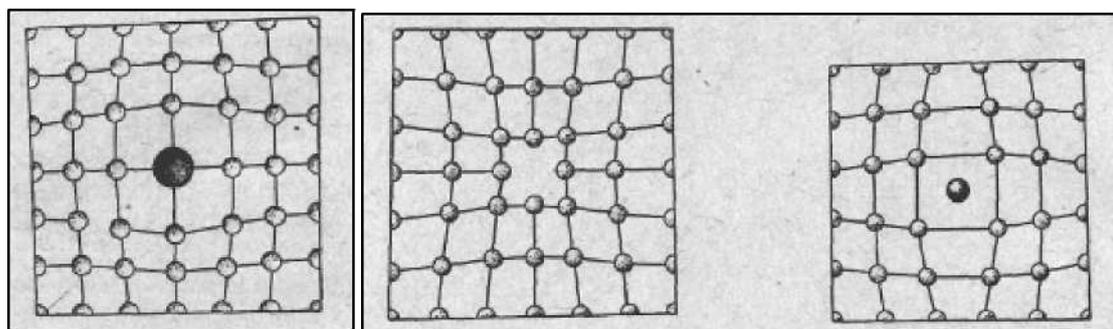


Рис. 3.1

Вакансии образуются в результате перехода атомов из узлов решетки на поверхность. С повышением температуры концентрация вакансий возрастает. Вакансии могут объединяться в дивакансии, тривакансии, вакансионные тетраэдры. Скопления многих вакансий – кластеры – образуют внутри кристалла пустоты, поры. Межузельные атомы образуются в результате перехода атома из узла решетки в междоузлие (на месте атома образуется вакансия). Межузельные атомы могут объединяться в гантель, линейную конфигурацию. В металлах межузельные атомы возникают очень трудно, что связано с большими затратами энергий на переход атома в междоузлие. При встрече друг с другом вакансия и межузельный атом могут аннигилировать (уничтожаться). В ионных и полупроводниковых кристаллах точечные дефекты обладают электрическими зарядами: катион (дырка) имеет положительный заряд, анион (электрон) – отрицательный заряд. Примесным атомом является атом примеси, внедренный в кристаллическую решетку основного вещества.

Точечные дефекты имеются в каждом кристалле, как бы тщательно он ни выращивался. Более того, в реальном кристалле вакансии и межузель-

ные атомы постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. Равновесная концентрация, например, вакансий в кристалле при данной температуре определяется по формуле Больцмана:

$$n_B = n_0 e^{-\frac{E}{kT}},$$

где n – число атомов в единице объема кристалла; k – постоянная Больцмана; E – энергия образования вакансий.

Линейные дефекты. Линейные дефекты в кристаллах имеют малые размеры в двух измерениях и большую протяженность (в несколько межатомных расстояний) в третьем измерении. К линейным дефектам относятся дислокации, цепочки вакансий и межузельных атомов. В качестве основного линейного дефекта рассмотрим дислокацию.

Дислокация – это нарушение правильности расположения атомов в структуре вдоль определенной линии. Дислокацией также называется линейное искажение типа обрыва или сдвига атомных слоев, нарушающее правильность их чередования в решетке (рис. 3.2). Дислокация является устойчивым, стабильным дефектом решетки. Различают дислокации краевые, винтовые и смешанные.

Краевая дислокация представляет собой локализованное искажение кристаллической решетки, вызванное наличием в ней лишней атомной полуплоскости, перпендикулярной к плоскости чертежа. Краевая дислокация – граница неполной атомной плоскости. Ширина области дислокации может достигать нескольких межатомных расстояний, а ее длина – многих тысяч межатомных расстояний (рис. 3.2).

Краевые дислокации условно подразделяют на положительные и отрицательные. *Положительная дислокация* соответствует случаю, когда сверху есть дополнительная (лишняя) полуплоскость. Такая дислокация обозначается символом (\perp). При наличии положительной дислокации в верхней половине кристалла возникают сжимающие напряжения, а в нижней половине – растягивающие. *Отрицательная дислокация* соответствует случаю, когда снизу есть дополнительная полуплоскость. Такая дислокация обозначается символом (\top). При наличии в кристалле отрицательной дис-

локации верхняя половина кристалла растянута, а нижняя – сжата (рис. 3.3). Одноименные дислокации отталкиваются и движутся в разные стороны под действием внешнего напряжения. Разноименные дислокации притягиваются. Если они движутся в одной плоскости, то могут уничтожить друг друга, т. е. аннигилировать.

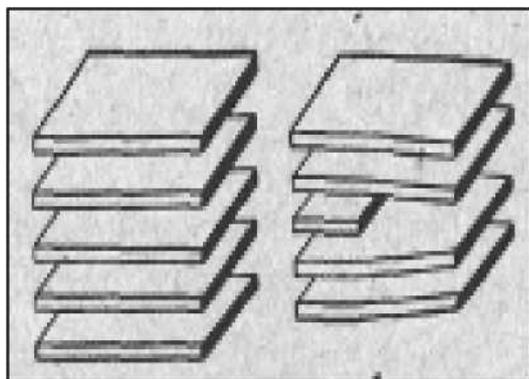


Рис. 3.2

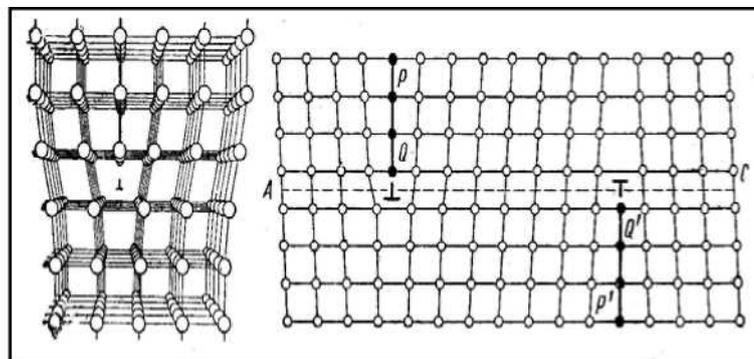


Рис. 3.3

Краевая дислокация может быть прямой или изогнутой, причем выгибаться она может в ту или другую сторону. Вокруг краевой дислокации на протяжении нескольких (5–7) атомных размеров кристаллическая решетка сильно искажена. Над дислокацией атомы в кристалле уплотнены, а под ней раздвинуты.

Образование, движение и размножение краевых дислокаций напрямую связано с пластической деформацией кристалла. Когда скользящая краевая дислокация пересекает весь кристалл и выходит на его поверхность, то верхняя часть кристалла оказывается сдвинутой относительно нижней на одно межплоскостное расстояние. На поверхности кристалла образуется ступенька.

Винтовая дислокация образуется при кристаллизации или сдвиге. *Винтовую дислокацию можно представить как сдвиг одной части кристалла относительно другой (рис. 3.4, а) или атомную плоскость, закрученную в виде винтовой лестницы (рис. 3.4, б).* В случае винтовой дислокации характер смещения атомных плоскостей иной, чем при краевой дислокации. Здесь нет обрыва внутри кристалла какой-нибудь из атомных плоскостей, но сами атомные плоскости представляют собой систему, по-

добную винтовой лестнице. При наличии винтовой дислокации искажения решетки сосредоточены вблизи линии дислокации в узкой области диаметром в несколько межатомных расстояний.

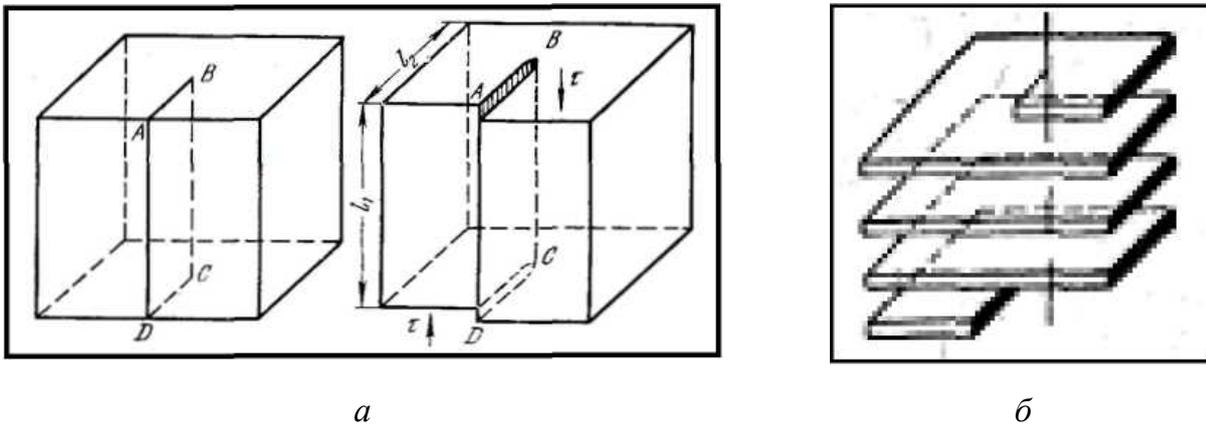


Рис. 3.4

Различают винтовые дислокации левые и правые, исходя из направления вращения. Две правые или две левые винтовые дислокации взаимно отталкиваются, правая и левая – притягиваются.

В реальном кристалле область сдвига может быть ограничена более сложной криволинейной границей или смешанной дислокацией. *Смешанная* дислокация является суммой дислокаций: чисто краевой и чисто винтовой.

Линия дислокации не может кончиться внутри кристалла. Линия дислокации должна либо выходить на поверхность кристалла, либо разветвляться на другие дислокации или образовывать внутри кристалла замкнутую петлю. Таким образом, *дислокация – это граница области незавершенного сдвига или нарушение правильности структуры вдоль некоторой линии, которая не может оборваться внутри кристалла.*

Под действием внешних сил дислокация может перемещаться по кристаллу. Краевая дислокация связана с определенной плоскостью скольжения. Винтовая дислокация может переходить из одной плоскости скольжения в другую, перемещаясь по цилиндрической поверхности, осью которой является направление скольжения, параллельное линии дислокации. *При движении дислокаций по кристаллу не происходит переноса массы вещества.*

Дислокации окружены полями упругих напряжений, вызывающих искажение кристаллической решетки. Критерием искажения кристалла при наличии дислокаций служит *вектор Бюргерса*. Величина вектора Бюргерса (отрезок АЕ на рис. 3.5) равна разности между контуром идеальной решетки и реальной (с дефектом). Вектор Бюргерса позволяет найти требующиеся для продвижения дислокации силы, а также силы взаимодействия между ними, энергию дислокаций и т. д. Винтовая дислокация параллельна вектору сдвига, краевая дислокация перпендикулярна ему.

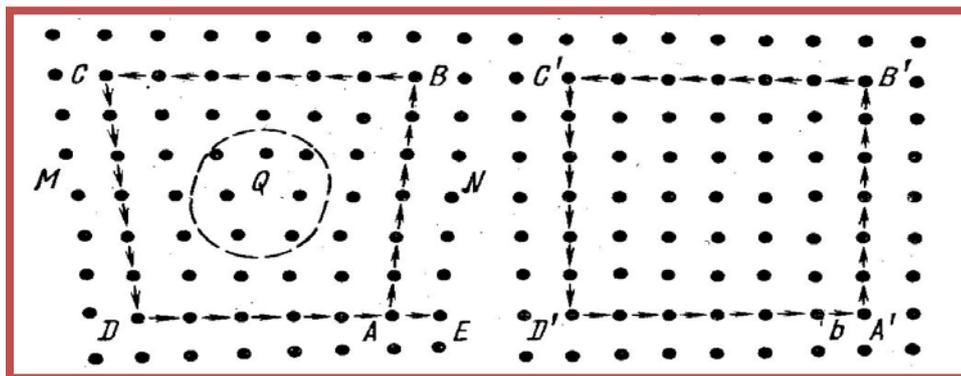


Рис. 3.5

Несовершенный кристалл имеет большое количество дислокаций. Обычно на практике используют понятие плотности дислокаций. *Плотность дислокаций равна числу дислокаций, приходящихся на единицу поверхности кристалла.* Для металлов характерна плотность дислокаций $10^6 - 10^{12} \text{ см}^{-2}$, для почти идеальных монокристаллов – порядка 10^2 см^{-2} и меньше.

Рост кристаллов. Большое значение дислокации имеют для процесса роста кристаллов. Кристалл из расплава растет не параллельными слоями, а винтовой лестницей, спиралью. При росте кристалл как бы накручивается сам на себя, все время продвигая вперед одну и ту же ступеньку. Частицы, оседая из раствора, присоединяются к ступеньке, при этом ступенька не зарастает, а число оборотов в винтовой лестнице увеличивается. Грань, продвигаясь вперед, непрерывно растет. Атомные слои, не параллельные друг другу, закручены в единую винтовую лестницу. *Атомная*

лестница – это и есть винтовая дислокация в кристалле. Закручиваясь по винту вокруг винтовой дислокации, кристалл в процессе роста должен выходить на свою поверхность незарастающей ступенькой или спиралью. Открытие спиралей на гранях кристаллов было сенсационным.

Для роста кристалла из пара, жидкости или твердой фазы необходимо, чтобы образовался зародыш кристаллизации. Вероятность образования зародышей на грани растущего кристалла является очень чувствительной функцией степени пересыщения раствора. На поверхности кристалла всегда имеются нарушения, дефекты, несовершенства. Самым вероятным оказывается присоединение новой частицы к выходу этих несовершенств, а именно к винтовой дислокации. При постепенном росте кристалла в нем образуется множество различных дефектов. Грани реально выращенного кристалла никогда не бывают идеальными плоскостями, на них всегда видны бугорки, ступеньки, холмики и спирали роста. Рельеф грани кристалла зависит от условий роста, отражает симметрию кристалла и среды, из которой он вырастает.

Симметрия среды влияет на структуру и форму граней, распределение дефектов. На растущем кристалле образуются не все возможные грани, а лишь немногие, причем с малыми миллеровскими индексами. Образование грани тем более вероятно, чем меньше скорость ее роста. Скорость роста можно изменить, изменяя состав среды, из которой растет кристалл.

Пластическая деформация. Важнейшим свойством дислокаций является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами решетки. Для того чтобы вызвать движение дислокации, достаточно создать в кристалле небольшое напряжение сдвига порядка 1 Н/мм^2 (например, при пластической деформации).

Под влиянием такого небольшого напряжения дислокация в кристалле будет перемещаться, пока не встретит какого-либо препятствия, которым может быть граница зерна, другая дислокация, атом внедрения и т. д.

Рассмотрим действие источника образования дислокаций по методу Франка – Рида. При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие, образуя расширяющуюся дислокационную петлю,

которая затем отшнуровывается и образует отдельную дислокационную петлю. Дислокация начнет двигаться по кристаллу. Между двумя дефектами остается отрезок линейной дислокации, который под воздействием внешнего напряжения снова будет изгибаться, а это значит, что весь процесс повторится сначала. Таким образом, при взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост числа дислокаций (их размножение).

По мере увеличения степени деформации растет и число дефектов. Чем больше дефектов, тем труднее дислокациям взаимодействовать и двигаться в кристалле. В недеформированных металлических кристаллах плотность дислокаций составляет величину 10^6-10^{10} см⁻², при пластической деформации плотность дислокаций возрастает в тысячи, а иногда и в миллионы раз.

Задача повышения прочности материалов – одна из важнейших и актуальнейших в материаловедении. *Прочность материала напрямую связана с наличием дефектов.* Любой кристалл заполнен дефектами всех видов. Дефекты образуются при росте кристаллов и при любом способе их обработки. Дефекты понижают прочность кристалла в сотни и тысячи раз. Если приложить к кристаллу внешнюю силу, то атомная структура начнет разрушаться в том месте, где есть дефект. Парадокс: если есть дефект, то кристалл разрушается легче, по сравнению с тем, как если бы дефекта не было; если дефектов стало слишком много, то кристалл опять становится прочнее. Это означает, что прочностью материала можно управлять, формируя число и расположение дефектов.

Нитевидные кристаллы. В настоящее время научились выращивать очень прочные, практически бездефектные нитевидные кристаллы. Среди них есть так называемые *усы*: волоски диаметром в один-два микрометра. Свойства нитевидных кристаллов зависят от их толщины. *Нитевидный кристалл* толщиной несколько микрометров действительно не содержит дислокаций или содержит одну винтовую дислокацию, расположенную вдоль оси роста.

Нитевидные кристаллы имеют особые свойства: деформируются упруго, восстанавливают свою форму после деформации, не меняются при вы-

соких температурах. Их прочность практически равна теоретической, вычисленной для кристалла, не имеющего дислокаций. Нитевидные кристаллы применяются для создания высокопрочных композиционных материалов. Композиционные металлические или полимерные материалы имеют сплошную основу, пронизанную нитевидными кристаллами. Они используются для обшивки самолетов и ракет. Известно, что в условиях космоса растили нитевидные кристаллы сапфира и делали композиционные материалы.

Поверхностные и объемные дефекты. К поверхностным дефектам относятся границы зерен и блоков, дефекты упаковки, границы двойников, доменные стенки. Рассмотрим эти дефекты на примере металлов, поскольку они используются в технике. Внутренняя структура металла состоит из большого числа кристаллитов неправильной формы, называемых зернами. Границы между ними представляют собой переходную область шириной в 5–10 атомных размеров, в которой решетка одного кристалла переходит в решетку другого кристалла, имеющего иное кристаллографическое направление (рис. 3.6). По границам между зернами металла нарушается правильность строения кристаллической решетки. Граница между зернами называется *большеугловой границей*.

Каждое зерно металла состоит из отдельных блоков – субзерен. В пределах каждого субзерна (блока) решетка считается почти идеальной (рис. 3.7). Разориентация между соседними субзернами составляет угловой интервал от нескольких секунд до нескольких минут (малоугловые границы). *Малоугловые границы* имеют дислокационное строение (рис. 3.8).

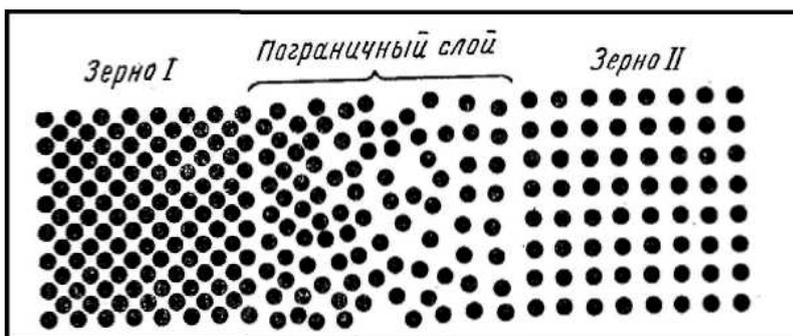


Рис. 3.6

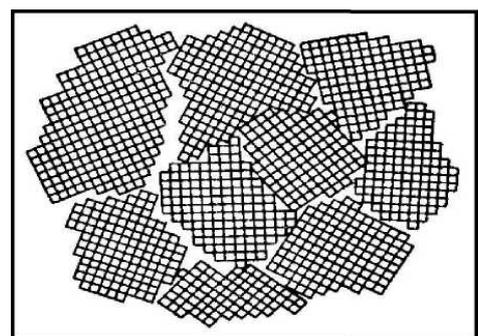


Рис. 3.7

Любые включения всегда служат концентраторами напряжений и местами, в которых зарождаются дефекты структуры. Множество объемных дефектов образуется как внутри, так и на поверхности при росте кристаллов. В природных и лабораторных условиях при росте кристаллов встречаются случаи получения кристаллических агрегатов, образованных несколькими сросшимися кристаллами. Один кристалл нарастает на другой так, что кристаллографическая ориентация в обоих кристаллах одинакова.

Двойником называется сrostок двух однородных кристаллов, в котором один кристалл отличается от другого зеркальным отражением в плоскости симметрии (рис. 3.9). Двойникованием называют явление симметричной переориентации областей кристаллической решетки. Решетка внутри двойниковой прослойки является зеркальным отображением решетки в остальной части кристалла.

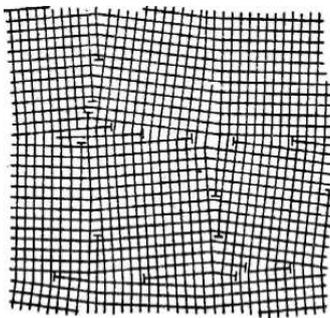


Рис. 3.8

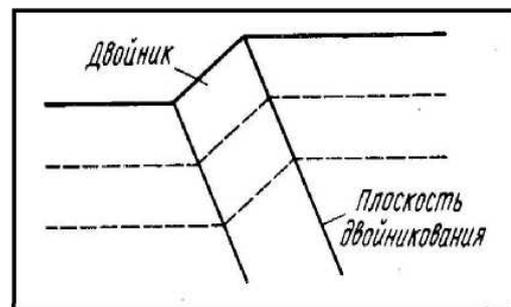


Рис. 3.9

В кристаллах существуют двойники роста и механические двойники, которые образуются в результате пластической деформации под действием механических нагрузок. Для каждого класса симметрии существуют свои типы двойникования. Так, для кубического кристалла характерными являются срастания по плоскостям (100), а также двойники по пиритовому (200) или шпинельному (111) закону с поворотом оси двойникования на 180° .

Дефекты упаковки – локальные изменения расположения плотноупакованных плоскостей в кристалле (нарушена последовательность упаковки слоев). Порядок упаковки слоев атомов в решетке обозначается буквами А, В, С. Порядок трехслойной укладки (ГЦК-решетка): ...АВСАВСАВС...; для двухслойной упаковки (ГПУ-решетка): ...АВАВАВ... Примером дефекта

упаковки в трехслойной системе служит дефект упаковки типа ...АВСАВСАВАВАВАВСАВС ...

К *объемным, или трехмерным, дефектам* кристаллической решетки относятся трещины и поры, скопления вакансий в виде пор и каналов, скопления частиц, оседающих на различных дефектах (например, пузырьки газа), а также скопления примесей в виде секторов и зон роста. Объемные дефекты имеют большую протяженность во всех трех измерениях. Острые края всевозможных трещин, пустот являются концентраторами напряжений. Объемные дефекты снижают пластичность кристаллов, влияют на прочность, электрические, оптические и магнитные свойства кристалла так же, как и дислокации.

Методы наблюдения дислокаций. Большинство методов наблюдения дислокаций основано на регистрации напряжений или искажений в решетке, обусловленных дислокациями. Наиболее распространенным среди всех является *метод избирательного травления*. Среди остальных можно назвать рентгеновский метод и метод электронной микроскопии.

При избирательном травлении обработка поверхности кристалла производится специально подобранным реактивом, в результате действия которого на поверхности образуются мелкие *ямки травления*. Фигуры травления образуются в тех местах, где на поверхность кристалла выходят дислокации.

По числу ямок травления, приходящихся на 1 см^2 площади поверхности, определяют плотность дислокаций. Этот метод применим лишь для кристаллов с плотностью дислокаций меньшей, чем $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$. По фигурам травления можно наблюдать за движением дислокаций в процессе пластической деформации, производить послойное травление.

Более нагляден *метод декорирования*, в котором дислокации делаются видимыми, потому что на них осаждаются чужеродные частицы. Метод декорирования позволяет наблюдать дислокационную структуру не только на поверхности кристалла, но и внутри него.

Прямые методы наблюдения дислокаций – это дифракционные методы рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. *Метод рентгеновской топографии* позволяет исследовать достаточно толстые образцы. Дифракционный контраст интенсивности излучения получается из-за того, что локальная деформация решетки, связанная с дефектом, из-

меняет условия отражения и рассеяния рентгеновских лучей. Дефект виден как темная линия на общем светлом фоне (или наоборот).

Метод электронного микроскопа основан на эффекте дислокационного контраста, возникающего из-за взаимодействия электронного пучка со смещенными атомами в поле напряжений вокруг дефекта решетки. Вследствие интерференции в электронном микроскопе удалось увидеть изображение линий дислокаций, дефектов упаковки, дислокационных рядов и стенок. Возможности метода ограничены толщиной пленок, дислокационная структура которых может отличаться от таковой для массивного образца, и шириной электронного пучка. С помощью электронного микроскопа удалось увидеть отдельные плоскости решетки и непосредственно видеть отдельные дислокации.

3.2. РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2

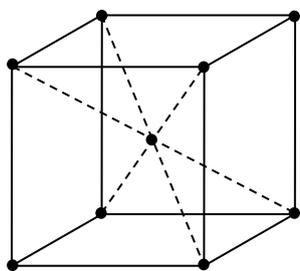
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА И РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Цель работы: определить тип и вычислить параметр элементарной ячейки кристалла.

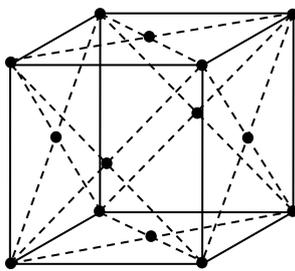
Краткая теория

Элементарная ячейка представляет собой минимальный объем, перемещением которого по трем координатным осям можно построить весь кристалл. Кристаллические ячейки делятся по элементам симметрии на семь сингоний: триклинную, моноклинную, ромбическую, ромбоэдрическую, гексагональную, тетрагональную и кубическую. Каждая сингония характеризуется своим набором единичных векторов решетки и углов между осями X, Y, Z. Например, для кубической сингонии характерными являются соотношения: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, где величины a, b, c – параметры ячейки, а величины α, β, γ – углы между осями.

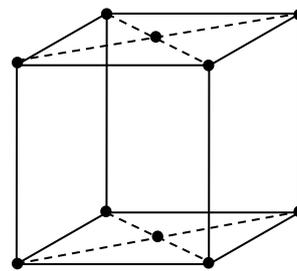
В каждой сингонии решетки делятся по степени заполнения их атомами. Для кубической сингонии характерно наличие трех ячеек: *простой кубической* – на ячейку приходится один атом; *объемноцентрированной кубической* (ОЦК) – на ячейку приходится два атома; *гранецентрированной кубической* (ГЦК) – на ячейку приходится четыре атома (рис. 3.10).



ОЦК



ГЦК



БЦК

Рис. 3.10

Операцию определения индексов (HKL) каждой линии рентгенограммы называют индицированием. Исходной формулой для определения миллеровских индексов отражающих плоскостей является формула закона Вульфа – Брэггов: $2d \sin \theta = n\lambda$. Каждому значению $\sin \theta$, а следовательно, и величине d соответствуют определенные значения миллеровских индексов (HKL) отражающих плоскостей (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Индексы отражающих плоскостей для кубических решеток

Номер линии	Простая кубическая	ОЦК	ГЦК
1	(100)	(200)	(111)
2	(110)	(200)	(200)
3	(111)	(211)	(220)
4	(200)	(220)	(311)
5	(210)	(310)	(222)
6	(211)	(222)	(400)

Из квадратичной формы для кубической сингонии

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) / 4a^2$$

следует, что отношения синусов углов отражения для разных линий рентгенограммы должны быть равны соответствующему отношению сумм квадратов индексов, а следовательно, отношению целых чисел.

Задача индицирования сводится к тому, чтобы найти значения $\sin^2 \theta$ для всех линий рентгенограммы и ряд B_i , который сопоставляется с ряда-

ми, представленными в табл. 3.2 ($B_i = \sin^2\theta_i / \sin^2\theta_1$). Этим сравнением определяется тип решетки исследуемого вещества. Затем, используя данные табл. 3.1, следует присвоить индексы отражающих плоскостей последовательно всем линиям рентгенограммы.

Таблица 3.2

Ряды В для кубических решеток

Тип решетки	$B_i = \frac{(H_i + K_i + L_i)}{(H_1 + K_1 + L_1)}$
Простая кубическая	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
ОЦК	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
ГЦК	1; 1,33; 2,67; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8

После индцирования рентгенограммы вещества с кубической решеткой постоянная кристаллической ячейки вычисляется по формуле

$$a = \frac{\lambda \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2\sin\theta}, \quad (3.1)$$

где λ – длина волны медного рентгеновского излучения; H, K, L – миллеровские индексы отражающих плоскостей; θ – угол дифракции.

Расчетная часть

1. Определить из рентгенограммы (рис. 2.9) углы дифракции 2θ в градусах и минутах, затем угол θ , значения $\sin^2\theta$ и числа экспериментального ряда B_i , равные отношению $(\sin^2\theta)_i$ каждой линии к $(\sin^2\theta)_1$ первой линии. Сравнить полученный ряд чисел с рядами, представленными в табл. 3.2, и определить тип элементарной ячейки. По данным табл. 3.1 приписать отражающим плоскостям миллеровские индексы (HKL) .

2. Рассчитать по формуле (3.1) для всех линий рентгенограммы постоянную кристаллической ячейки a в нанометрах до третьего знака после запятой и определить ее среднее арифметическое значение ($\lambda = 0,154$ нм).

3. Погрешности вычислить по методике косвенных невоспроизводимых измерений. Рентгеноструктурный анализ позволяет рассчитывать постоянную кристаллической ячейки $a_{\text{эксп}}$ с относительной погрешностью ε не более 2 %. При более высоком значении этой величины следует искать ошибки вычислений. Все данные занести в табл. 3.3.

$$\varepsilon_{\text{табл}} = \frac{|a_{\text{табл}} - a_{\text{эксп}}|}{a_{\text{табл}}}$$

Таблица 3.3

Экспериментальные значения постоянной кристаллической ячейки

№ линии	2θ	θ	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	B_i	(HKL)	a_i , нм	$\langle a \rangle$, нм	Δa_i , нм	Δa , нм	$\varepsilon, \%$
1											
2											
3											
4											
5											
6											

4. Вычислить относительную погрешность отклонения среднего значения параметра элементарной ячейки $\langle a_{\text{эксп}} \rangle$ от табличного значения $a_{\text{табл}}$ для исследуемого вещества, представленного в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Табличные значения постоянной кристаллической ячейки

Вещество	$a_{\text{табл}}$, нм
Алюминий	0,405
Медь	0,361
Никель	0,352
Хлористый натрий (NaCl)	0,564

Вывод: кристалл _____ имеет кристаллическую ячейку типа ____

Постоянная кристаллической ячейки: $a_{\text{эксп}} = (\quad \pm \quad)$ нм

$\varepsilon = \quad \%$

Отклонение от табличного значения составляет _____ %.

3.3. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. К точечным дефектам относятся ...

- 1) краевые дислокации;
- 2) винтовые дислокации;
- 3) только вакансии;
- 4) вакансии, межузельные и внедренные атомы.

2. Нульмерными дефектами считаются ...

- 1) краевые дислокации;
- 2) точечные дефекты;
- 3) винтовые дислокации;
- 4) дефекты упаковки.

3. Точечные дефекты являются центрами искажений ...

- 1) локальных в кристаллической решетке;
- 2) атомных плоскостей;
- 3) обусловленных дефектами упаковки;
- 4) обусловленных скоплениями вакансий.

4. Дефект Шоттки – это ...

- 1) пара из катионной и анионной вакансий;
- 2) вакансия и противоположно заряженный атом в междоузлии;
- 3) дефект упаковки атомных слоев;
- 4) дефект, образующийся при встрече краевой и винтовой дислокаций.

5. Дислокация – это дефект ...

- 1) объемный;
- 2) линейный;
- 3) точечный;
- 4) имеющий электрический заряд.

6. Дислокации бывают ...

- 1) винтовые;
- 2) краевые;
- 3) смешанные;
- 4) винтовые, краевые и смешанные.

7. Дислокации в кристалле ...

- 1) могут двигаться;
- 2) не могут двигаться;
- 3) могут размножаться;
- 4) могут размножаться и двигаться.

8. Прочность кристалла при наличии дислокаций ...

- 1) больше прочности идеального кристалла;
- 2) меньше прочности идеального кристалла;
- 3) равна прочности идеального кристалла;
- 4) вообще не связана с понятием дислокаций.

9. В результате перемещения одной краевой дислокации атомная плоскость переместится ...

- 1) на один межатомный шаг;
- 2) два межатомных шага;
- 3) на половину кристалла;
- 4) останется на месте.

10. Кристалл растет ...

- 1) параллельными слоями;
- 2) по краевой дислокации;
- 3) по винтовой дислокации;
- 4) кирпичик к кирпичику, как строят дом.

11. Плотность дислокаций – это число дислокаций, приходящихся ...

- 1) на единицу объема кристалла;
- 2) единицу площади поверхности;
- 3) единицу длины линии дислокации;
- 4) один моль кристалла.

12. В деформированных ионных кристаллах на 1 см^2 величина плотности дислокаций имеет порядок ...

- 1) $10^4 - 10^6$;
- 2) $10^6 - 10^8$;
- 3) $10^8 - 10^{10}$;
- 4) $10^{10} - 10^{12}$.

13. В нитевидных кристаллических «усах» плотность дислокаций порядка ...

- 1) $0 - 10^1$;
- 2) меньше десяти;
- 3) совсем без дислокаций;
- 4) от 100 до 1000.

14. Фигура травления образуется

- 1) на поверхности кристалла в любом месте;
- 2) в объеме кристалла в любом месте;
- 3) на поверхности кристалла на выходе линии дислокаций;
- 4) на поверхности кристалла в месте случайного изъяна.

15. Для наблюдения дислокаций применяется метод ...

- 1) травления;
- 2) декорирования;
- 3) наблюдения поверхности кристалла в оптическом микроскопе;
- 4) травления и декорирования.

16. При движении дислокаций по кристаллу ...

- 1) происходит перенос массы вещества;
- 2) не происходит переноса массы вещества;
- 3) происходит перенос атомной плоскости;
- 4) не происходит переноса атомной плоскости.

17. К объемным дефектам относятся ...

- | | |
|---------------------|---------------------------------|
| 1) примесные атомы; | 2) вакансии; |
| 3) дислокации; | 4) большеугловые границы зерен. |

18. Дефекты упаковки относятся к ... дефектам.

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1) линейным; | 2) поверхностным; |
| 3) объемным; | 4) точечным. |

ГЛАВА 4. СИММЕТРИЯ ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Элементы симметрии формы многогранников. Кристаллы разных веществ отличаются друг от друга по своим формам. Каменная соль – это всегда кубики, горный хрусталь – шестигранные призмы, снежинки – шестилучевые звездочки. Симметричной является бабочка, симметричны узоры орнамента, симметрично колесо. Симметричными считаются тела, состоящие из равных частей, которые могут накладываться друг на друга. У кристаллов разных веществ симметрия может сильно различаться: кристалл граната имеет очень высокую симметрию, кристалл ортоглаза – низкую симметрию, кристалл цинковой обманки (ZnS) – один элемент симметрии. Еще симметрия бывает зеркальной: зеркально равны крылья бабочки, правая и левая руки.

Симметричной фигурой (многогранником) называется фигура (многогранник), которая может совместиться сама с собой в результате симметричных преобразований.

Симметричными преобразованиями (операциями) называются отражения и вращения, приводящие многогранник в совмещение с самим собой.

Элементами симметрии называются воображаемые плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются отражения и вращения. К элементам симметрии многогранников относятся: зеркальная плоскость симметрии, ось симметрии и центр симметрии (центр инверсии). Рассмотрим каждый из них в отдельности.

1. Зеркальная плоскость симметрии (или просто плоскость симметрии) – плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное отражение. Плоскости симметрии располагаются строго определенно и пересекаются между собой. Снежинка имеет 6 плоскостей симметрии, которые располагаются в строго определенном порядке и пересекаются между собой. Куб имеет 9 плоскостей двух видов: три плоскости одного вида проходят параллельно граням куба, шесть – по диагоналям.

2. *Ось симметрии* – прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол фигура совмещается сама с собой. Порядок оси симметрии показывает, сколько раз фигура (многогранник) совмещается сама с собой при полном обороте вокруг этой оси. Порядок оси определяют углы поворота, при которых многогранник совмещается сам с собой.

Если фигура совмещается сама с собой при повороте:

- на 180° , то она имеет ось симметрии 2-го порядка;
- 120° , то она имеет ось симметрии 3-го порядка;
- 90° , то она имеет ось симметрии 4-го порядка;
- 60° , то она имеет ось симметрии 6-го порядка.

$$\varphi: \frac{2\pi}{2}; \frac{2\pi}{3}; \frac{2\pi}{4}; \frac{2\pi}{6}$$

В кристаллическом многограннике нет осей 5-го и 7-го порядков.

Куб (каменная соль) имеет: три оси 4-го порядка; четыре оси 3-го порядка; шесть осей 2-го порядка (рис. 4.1). В живой природе у фигуры нет запрета на порядок оси симметрии. В природе можно найти примеры осей симметрии разного порядка: ромашка имеет ось симметрии n порядка; морская звезда – 5-го порядка; пчелиные соты – 6-го порядка; осьминог – 8-го порядка; шар – *бесконечного* порядка. Конус, цилиндр и шар имеют бесконечное число осей симметрии *бесконечного* порядка. Например, каждый диаметр шара является такой осью. Как ни повернуть эти фигуры вокруг своей оси, они совместятся сами с собой (рис. 4.2).

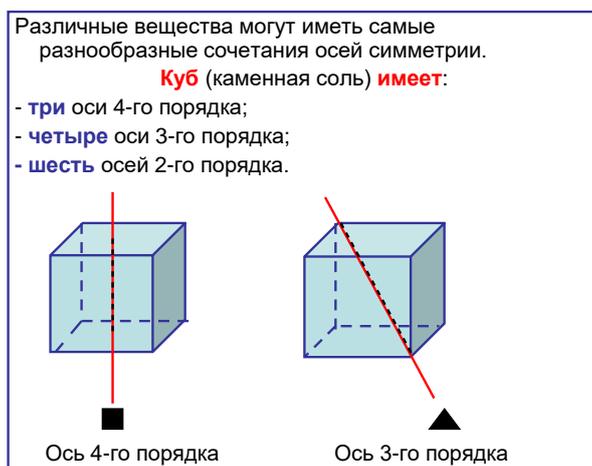


Рис. 4.1

Ось симметрии может быть *полярной* и *неполярной*. У цилиндра ось симметрии полярная. У конуса ось симметрии неполярная. Обозначение полярных и неполярных осей показано на рис. 4.2. Понятие о полярных осях и полярных направлениях очень важно для понимания разнообразных свойств кристалла.

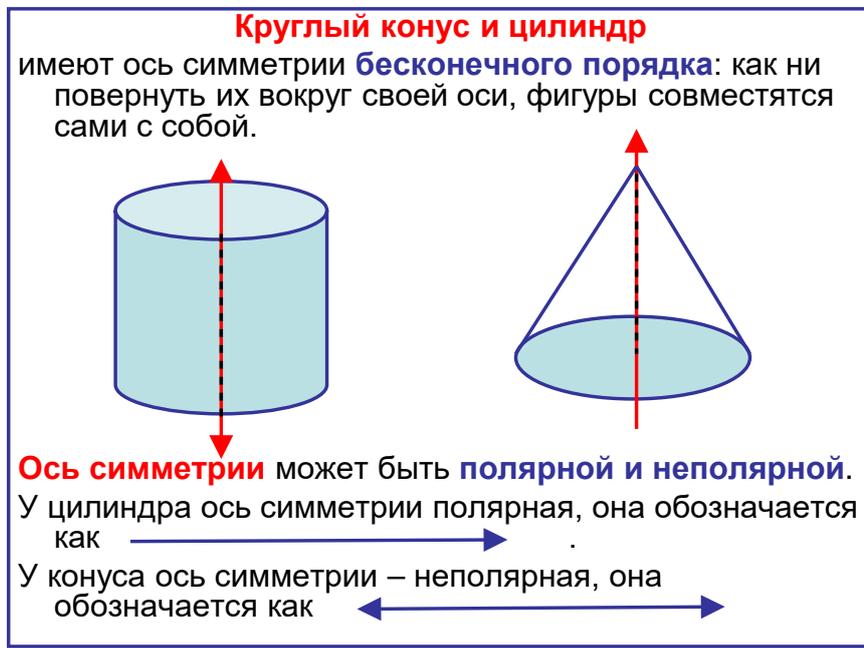


Рис. 4.2

3. Центр симметрии (центр инверсии) – точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через центр симметрии, встречает одинаковые точки фигуры по обе стороны от центра на равных расстояниях (рис. 4.3).

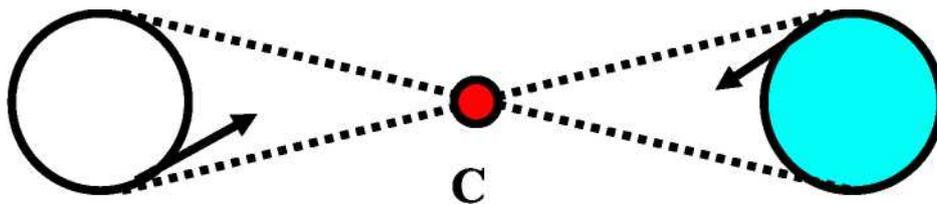


Рис. 4.3

Центр инверсии – это зеркальное отражение в точке: каждая точка фигуры отражается в центре так, что фигура как бы поворачивается

с лица наизнанку (рис. 4.3). От существования центра симметрии (вернее, от его отсутствия) зависят и форма кристалла, и многие его физические свойства. Кристаллы с неполярной осью симметрии не имеют центра симметрии, например кварц. При росте таких кристаллов некоторые грани не имеют параллельных одинаковых граней. Кристаллы с полярной осью симметрии имеют центр симметрии, например сфалерит, турмалин.

Кристаллографические обозначения элементов симметрии. Для обозначения элементов симметрии и преобразований элементов симметрии введены условные символы по международной символике и символике, основанной на формулах симметрии. Далее в обозначениях индекс по международной символике будет стоять первым, а на формулах симметрии – вторым.

Плоскость симметрии имеет символику – m , P . Плоскости симметрии располагаются в симметричной фигуре строго определенно и имеют между собой точку пересечения.

Ось симметрии имеет символику – n , L_n : ось симметрии второго порядка – 2 , L_2 ; третьего порядка – 3 , L_3 ; четвертого порядка – 4 , L_4 ; шестого порядка – 6 , L_6 .

Инверсионная ось обозначается стрелками, при этом *полярным* называется направление, концы которого геометрически и физически не являются эквивалентными и их нельзя совместить друг с другом никакими преобразованиями симметрии (см. рис. 4.2).

К *точечным преобразованиям элементов симметрии* относятся: *отражение в плоскости, поворот вокруг оси симметрии, зеркальное отражение в центре симметрии* (рис. 4.4). При точечных преобразованиях фигура не перемещается как целое и хотя бы одна ее точка остается на месте. *Принцип Кюри: если фигуры накладываются друг на друга (в кристаллах – два явления или явление и окружающая его среда), то сохраняется лишь та симметрия, которая является общей для обеих.* В реальных кристаллах постоянно нужно учитывать такое наложение и взаимодействие операций симметрии. Далее рассматривается симметрия самой геометрической фигуры.

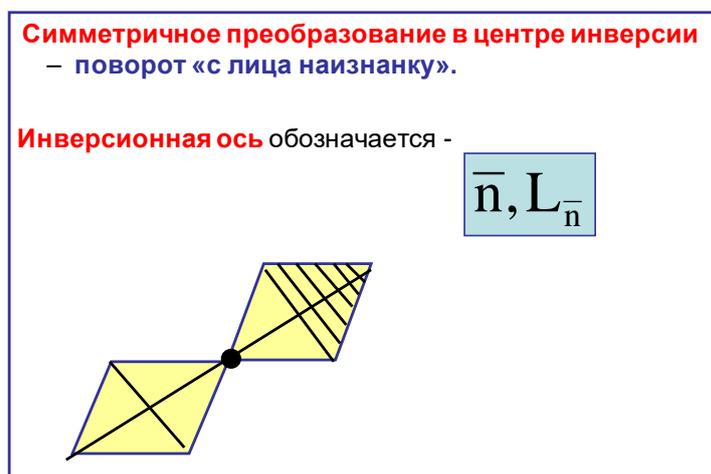


Рис. 4.4

В кристаллах сочетания элементов симметрии строго ограничены: возможны только оси симметрии 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Фигуры с этими осями плотно прилегают друг к другу и заполняют всю плоскость сплошь без промежутков. На рис. 4.5 сетка составлена из одинаковых *шестиугольников*, которые вплотную прилегают друг к другу и заполняют все пространство без пустот. Шестиугольник имеет оси симметрии 3-го и 6-го порядков.

Если заполнить пространство *пятиугольными* фигурами, то остается пустое пространство (рис. 4.6). Пятиугольники, семиугольники и восьмиугольники не могут примыкать друг к другу вплотную, между ними всегда будут оставаться пустые промежутки.

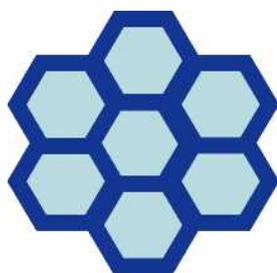


Рис. 4.5

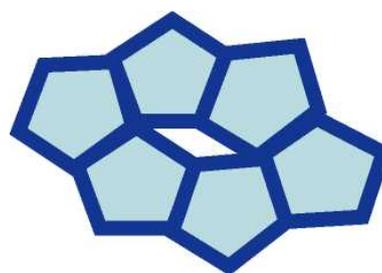


Рис. 4.6

Кристалл сложен из бесконечно повторяющихся рядов, сеток, решеток, а детали атомного узора в них должны повторяться непрерывно, одинаково. Поэтому в структурах кристаллов и во внешних формах кристаллов *не может быть осей симметрии 5-го, 7-го порядков и выше.*

Все элементы симметрии (плоскости, оси, центр) могут разнообразно сочетаться друг с другом. В любом кристаллическом многограннике можно найти различные сочетания элементов симметрии. В кристалле может быть *единственное, неповторяющееся направление*. Оно называется *единичным* или *особым*.

Деление кристаллических многогранников по категориям. По осям симметрии и числу единичных направлений кристаллы (многогранники) делятся на *три* категории: *высшую, среднюю и низшую*. Рассмотрим каждую из них.

К кристаллам *высшей категории* относятся кристаллы *кубической сингонии*: куб, октаэдр (в основании фигуры лежит треугольник (рис. 4.7)) и тетраэдр (в основании фигуры лежит квадрат). Они могут иметь несколько осей симметрии 2, 3 и 4-го порядков, но не имеют оси симметрии 6-го порядка. Кристаллы высшей категории могут иметь плоскости и центр симметрии. У этих кристаллов слабо выражена анизотропия физических свойств, так как свойства кристалла в симметрично эквивалентных направлениях должны быть одинаковыми.

К кристаллам *средней категории* относятся кристаллы, имеющие только по одной оси симметрии 3, 4 и 6-го порядков, осей 2-го порядка может быть несколько, также возможны плоскости и центр симметрии. В кристаллах средней категории резко различаются свойства вдоль и поперек главной оси симметрии и сильно выражена их анизотропия. К кристаллам средней категории относятся *призмы, пирамиды* (рис. 4.8). Средняя категория содержит кристаллы тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний.

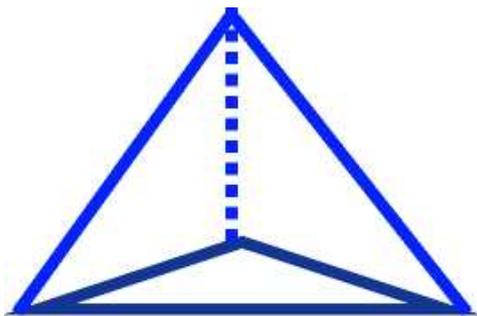


Рис. 4.7

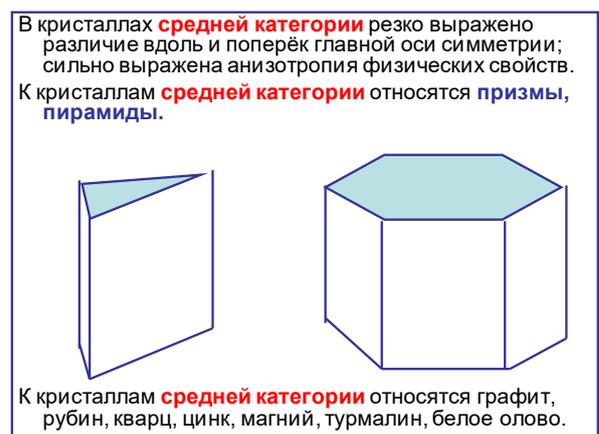


Рис. 4.8

Низшая категория содержит кристаллы, у которых имеются только оси 2-го порядка или несколько единичных направлений. Кристаллы этой категории могут содержать плоскости или центр симметрии. У кристаллов *низшей категории* самые сложные структуры. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств. Низшая категория содержит кристаллы *ромбической, триклинной, моноклинной сингоний*.

Классы симметрии. Каждый кристаллографический многогранник обладает определенным набором элементов симметрии. *Полное сочетание элементов симметрии кристаллографического многогранника называется классом симметрии или точечной группой симметрии.* Для кристаллов существует всего **32 класса симметрии**.

Вещества распределены по 32 классам крайне неравномерно: в классе № 5 – почти половина всех минералов; в классе № 30 – только 5 минералов; металлы сосредоточены в двух классах: № 20 и 32. Есть классы, в которых существуют полярные направления; есть классы, в которых полярных направлений быть не может.

Законы сочетания элементов симметрии. Эти законы властвуют над кристаллами, определяя их внешнюю форму, атомную структуру и физические свойства. Все возможные элементы структур могут многообразно сочетаться друг с другом, образуя *пространственную группу симметрии*. В симметричных многогранниках операции симметрии сочетаются друг с другом. Не все сочетания элементов симметрии возможны. Например: ось 4-го порядка не может быть перпендикулярна оси 3-го или 6-го порядка.

Русский кристаллограф Е. С. Федоров и немецкий математик А. Шенфлис в конце XIX века вывели все возможные геометрические законы сочетания элементов симметрии в расположении частиц внутри кристаллов. Оказалось, что число таких законов ограничено. Все возможные сочетания элементов симметрии четко ограничены несколькими теоремами о сочетании операций симметрии.

Теоремы о сочетании операций симметрии.

Теорема 1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии, причем угол поворота вокруг этой оси в два раза больше угла между плоскостями.

Теорема 1а (обратная). Поворот вокруг оси симметрии на угол α эквивалентен отражениям в двух плоскостях симметрии, проходящих вдоль оси; угол между плоскостями равен $\alpha/2$, причем отсчет угла производится в направлении поворота.

Теорема 2. Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии.

Теорема 2а (обратная). Если есть четная ось симметрии и на ней центр симметрии, то перпендикулярно этой оси проходит плоскость симметрии.

Теорема 2б (обратная). Если есть центр симметрии и через него проходит плоскость симметрии, то перпендикулярно этой плоскости через центр проходит четная ось симметрии.

Теорема 3. Если есть ось симметрии n -го порядка и перпендикулярно этой оси проходит ось 2-го порядка, то всего имеется n осей 2-го порядка, перпендикулярных оси n -го порядка.

Теорема 4. Если есть ось симметрии n -го порядка и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей имеется n .

Теорема 5 (теорема Эйлера). равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось симметрии, проходящая через точку их пересечения.

Теорема 6. Плоскость, проходящая вдоль четной инверсионной оси симметрии, приводит к появлению оси 2-го порядка, перпендикулярной инверсионной оси и проходящей по биссектрисе угла между плоскостями.

Сложение элементов симметрии можно осуществлять геометрически или производить матричным методом. Используя все законы симметрии структуры кристаллов, обобщая фактический материал по измерениям кристаллов, основоположник структурной кристаллографии Е. С. Федоров соединил опыт и теорию. Он пришел к выводу, что внешние грани крис-

талла соответствуют плоскостям, на которых расположены реальные частицы. Среди всех кристаллов природы имеется всего **230 пространственных групп**, получивших название «федоровские группы симметрии». Каждая кристаллическая структура характеризуется присущей ей *федоровской пространственной группой*.

Сингонии и системы координат. Частицы в кристаллических структурах располагаются в пространстве закономерно, строго повторяясь в определенных направлениях. Геометрической схемой расположения частиц является *кристаллическая решетка*. Она строится на *трех основных некопланарных трансляциях* (или параметрах) решетки ***a, b, c***. В зависимости величин и взаимной ориентировки трансляций ***a, b, c*** пространственные решетки имеют различную симметрию. Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором кристаллографической системы координат или элементарной ячейки кристалла. Приняв один из узлов пространственной решетки за начало координат, т. е. за узел с символом $[[000]]$, можно найти все остальные узлы решетки с помощью трансляционной группы. *Трансляционная группа – совокупность основных трансляций элементарной ячейки*.

Сингонии характеризуются по примитивным (P) ячейкам (рис. 4.9). В примитивной ячейке (P-ячейке) узлы решетки располагаются только по вершинам ячейки. Сложные решетки (ОЦК, ГЦК, БЦК, ГПУ) имеют дополнительные узлы и дополнительные трансляции.

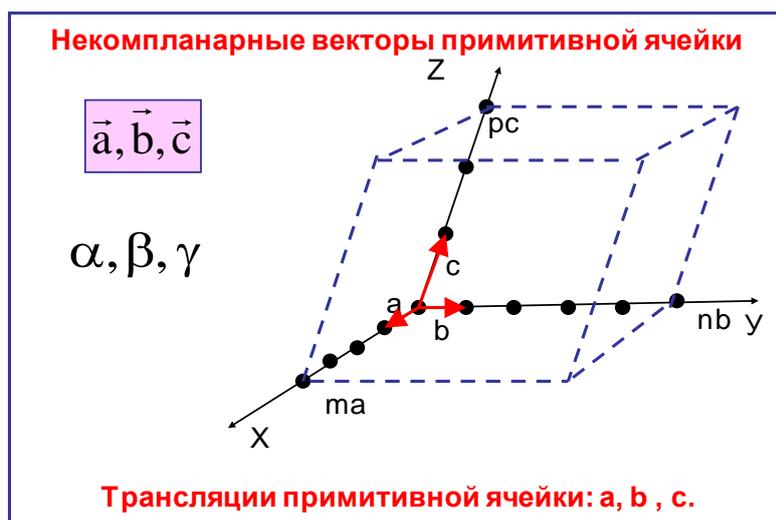


Рис. 4.9

По характеру взаимного расположения основных трансляций и углам между кристаллографическими осями все кристаллические решетки разбиваются на четыре типа:

- примитивные (P);
- объемноцентрированные (I);
- гранецентрированные (F);
- базоцентрированные (C, B, A).

Эти типы принадлежат 14 ячейкам Браве (рис. 2.5). Чтобы выделить в структуре элементарную ячейку, нужно: 1) найти три некопланарные трансляции a, b, c ; 2) проверить, можно ли на этих трансляциях построить ячейку Браве, отвечающую правилам выбора ячейки Браве; 3) проверить, все ли частицы структуры можно получить с помощью этих трансляций.

Характеристики ячеек Браве.

1. Примитивная (P):

основные трансляции – a, b, c ;

базис – 000;

число узлов в ячейке – 1.

2. Объемноцентрированная (I):

основные трансляции – $a, b, c; (a + b + c)/2$;

базис – 000; $1/2, 1/2, 1/2$;

число узлов в ячейке – 2.

3. Гранецентрированная (F):

основные трансляции – $a, b, c; (a + b)/2, (b + c)/2, (a + c)/2$;

базис – 000; $1/2, 1/2, 0, 1/2, 1/2, 0, 0, 1/2, 1/2$;

число узлов в ячейке – 4.

4. Базоцентрированная (A):

основные трансляции – $a, b, c; (b + c)/2$;

базис – 000; $0, 1/2, 1/2$;

число узлов в ячейке – 2.

5. Базоцентрированная (B):

основные трансляции – $a, b, c; (a + c)/2$;

базис – 000; $1/2, 0, 1/2$;

число узлов в ячейке – 2.

6. Базоцентрированная (C):

основные трансляции – $a, b, c; (a + b)/2$;

базис – $000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$;

число узлов в ячейке – 2.

В высшей категории имеется только одна сингония – *кубическая*. У кристаллов кубической сингонии обязательно есть четыре оси 3-го порядка, расположенные как пространственные диагонали куба. Симметрии этой сингонии соответствует система прямоугольных координат, а формой примитивной элементарной ячейки является куб с параметрами $a = b = c$ и углами между осями $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 4.10).

К средней категории относятся три сингонии: *тетрагональная, тригональная, гексагональная*.

Тетрагональная сингония. Форма элементарной ячейки тетрагональной сингонии представляет собой *призму с квадратным основанием*. Характерным элементом симметрии является ось симметрии 4 или $\bar{4}$, совпадающая с осью Z (рис. 4.11). Параметры элементарной ячейки: $a = b, c \neq a, \beta = \gamma = 90^\circ$.

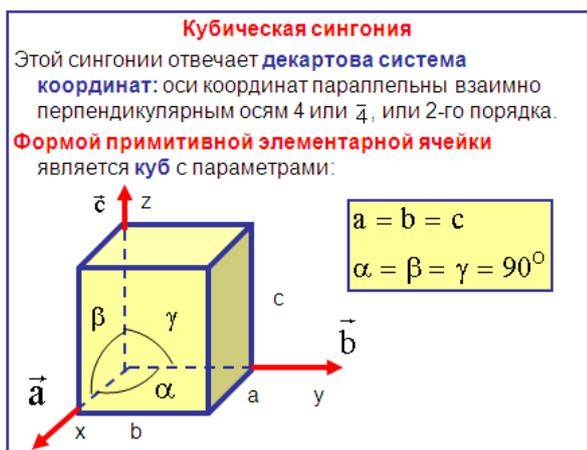


Рис. 4.10

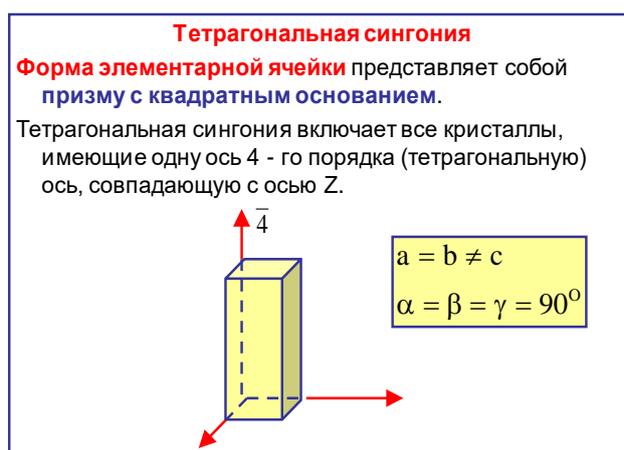


Рис. 4.11

Гексагональная сингония. Форма элементарной ячейки представляет собой призму, основанием которой является ромб с углом 120° (рис. 4.12). Характерным элементом симметрии гексагональной примитивной ячейки является ось симметрии 6-го порядка, совпадающая с осью Z.

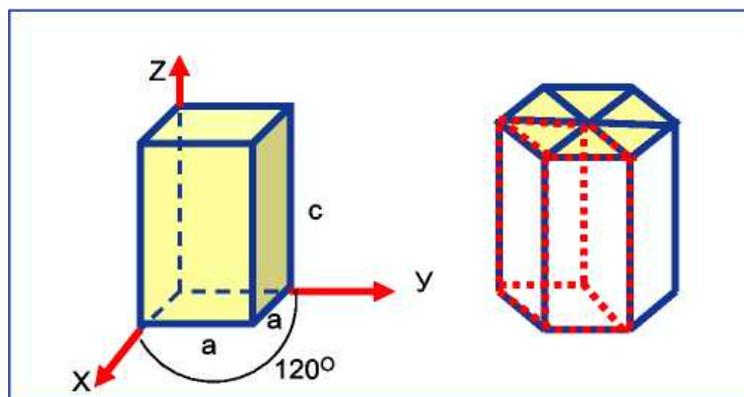


Рис. 4.12

Тригональная сингония. Форма элементарной ячейки представляет собой призму, основанием которой является ромб с углом 120° (рис. 4.13). Характерным элементом симметрии является ось симметрии 3, совпадающая с осью Z. Метрика всех кристаллов средней категории характеризуется отношением параметров c/a . Это отношение является материальной константой вещества. Для гексагональной и тригональной сингоний обычно применяют одинаковую систему координат. Примитивной ячейкой в такой системе координат является прямоугольная призма, в основании которой лежит ромб с углами 120° (рис. 4.13). Три такие призмы вместе составляют шестигранную призму, уже не примитивную.

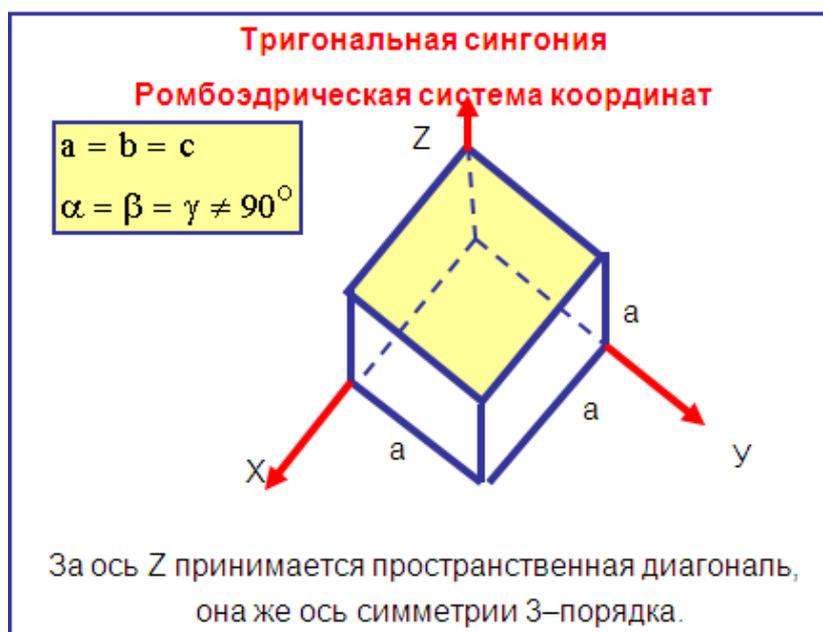


Рис. 4.13

Триклинная сингония. Форма примитивной ячейки представляет собой *косугольный параллелепипед*. Это самая несимметричная сингония. Элементами симметрии являются ось 1-го порядка или инверсионная ось 1-го порядка. Все оси координат не заданы элементами симметрии, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии: $c < a < b$ (рис. 4.16).

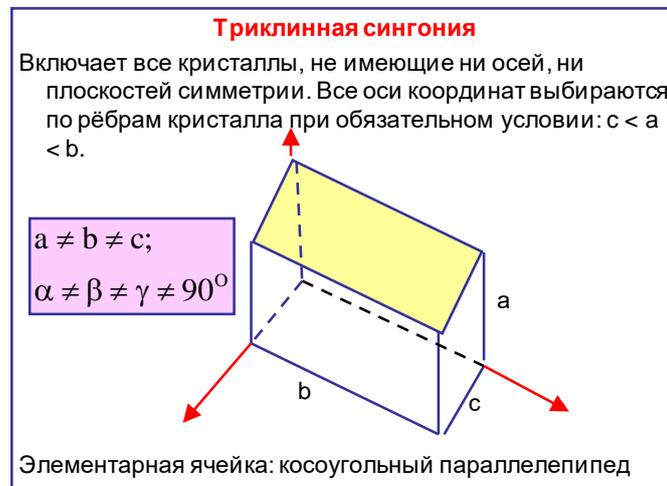


Рис. 4.16

Для каждой сингонии нужно знать установленный порядок расположения осей – так называемые *правила кристаллографической установки*. От расположения осей координат зависят кристаллографические миллеровские индексы плоскостей, направлений и узлов элементарной ячейки. Правила кристаллографической установки введены для того, чтобы разные исследователи могли описать кристалл одинаковыми символами.

Таким образом, кристаллические тела кристаллизуются в **14** решетках Браве, принадлежащих **7** сингониям и **3** категориям. Они по совокупности элементов симметрии делятся на **32** класса, которые дополняют указанные выше характерные элементы сингоний, а по сочетанию элементов симметрии подразделяются на **230** пространственных групп. Среди 32 классов симметрии многие классы имеют очень небольшое значение и редко встречаются среди минеральных образований. В каждой сингонии подавляющее число известных представителей обнаруживает *максимально возможную степень симметрии* для данной сингонии. Они принадлежат к так называемому *голоэдрическому* виду симметрии данной сингонии.

4.2. РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПОЛОВИННОГО СЛОЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Цель работы: вычислить линейный коэффициент поглощения и глубину половинного слоя поглощения рентгеновских лучей для полимерного материала.

Краткая теория

При структурных исследованиях материалов важно знать глубину поверхностного слоя, структура которого в результате различных воздействий претерпевает значительные изменения. В металлах она составляет несколько микрометров. На такую же глубину проникает в глубь металла и рентгеновское излучение. В полимерных материалах в силу малости коэффициента поглощения рассеяние рентгеновских лучей в них идет от сравнительно большого объема.

Проходя сквозь вещество, рентгеновское излучение воздействует на электроны вещества, вызывая их колебательное движение с той же частотой, как и у падающего излучения. Кроме того, кванты рентгеновского излучения могут выбить электроны из внутренних электронных оболочек атома вещества (вторичное рентгеновское излучение). Рентгеновские кванты очень больших энергий (свыше 1 МэВ), пролетая около атомных ядер, вызывают появление электронно-позитронных пар. На все рассмотренные выше процессы затрачивается энергия. Это приводит к уменьшению интенсивности первичного пучка лучей: вещество поглощает рентгеновское излучение.

Интенсивность рентгеновского излучения при прохождении через вещество уменьшается по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}, \quad (4.1)$$

где I_0 – интенсивность падающего на вещество рентгеновского излучения; x – толщина поглощающего слоя вещества; I – интенсивность излучения на выходе из слоя; μ – линейный коэффициент поглощения вещества.

Линейный коэффициент поглощения обычно определяется через массовый коэффициент поглощения μ/ρ , где ρ – плотность вещества. Массовые коэффициенты ослабления можно найти в справочных таблицах по рентгеноструктурному анализу. Ослабление рентгеновских лучей в любом сложном веществе определяется законом аддитивности: атомы каждого элемента поглощают рентгеновские лучи независимо от присутствия атомов других элементов.

Массовый коэффициент поглощения лучей в сложном веществе является арифметической суммой массовых коэффициентов поглощения всех образующих это вещество элементов:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \quad (4.2)$$

где α_i – весовая доля каждого элемента; ρ – плотность вещества; $(\mu/\rho)_i$ – массовые коэффициенты ослабления каждого отдельного элемента.

В случаях материалов сложного химического состава можно использовать экспериментальную методику. Для этого следует измерить интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего сквозь образцы разной толщины при одинаковой интенсивности первичного пучка. Тогда, используя формулу (4.1), можно вычислить величину μ по формуле

$$\mu = \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{x_2 - x_1}, \quad (4.3)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности излучения, прошедшего сквозь образцы толщиной x_1 и x_2 . Линейный коэффициент поглощения зависит от длины волны рентгеновского излучения.

Глубина поверхностного слоя, уменьшающего интенсивность рентгеновского излучения в два раза, исходя из формулы (4.1) определится как

$$t = \frac{\ln 2}{\mu}. \quad (4.4)$$

Расчетная часть

Результаты измерений интенсивности прямого рентгеновского излучения, полученного от кобальтовой трубки и прошедшего через образцы разной толщины полимерных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Интенсивность прямого рентгеновского излучения
при разных толщинах образцов**

Толщина образцов X , см	Интенсивность I , имп/с	
	ПТФЭ	Криолон-3
0,20	402	929
0,22	301	622
0,24	271	392
0,26	256	282
0,28	221	192
0,30	215	133

1. Вычислить по формуле (4.3) шесть значений линейного коэффициента поглощения μ , выбирая значения толщин образцов произвольно.

2. Вычислить среднее арифметическое значение величины $\langle \mu \rangle$.

3. Вычислить абсолютную $\Delta\mu$ и относительную ε погрешности по методике косвенных невоспроизводимых измерений. Все расчеты сведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Толщина образцов X , см	Интенсивность I , имп/с	$\ln I$	μ_i , см ⁻¹	$\langle \mu \rangle$, см ⁻¹	$\Delta\mu_i$, см ⁻¹	$\Delta\mu$, см ⁻¹	ε , %
0,20	402						
0,22	301						
0,24	271						
0,26	256						
0,28	221						
0,30	215						

4. Рассчитать глубину слоя половинного поглощения t по формуле (4.4).

5. Оценить погрешность вычисления величины t по методике косвенных однократных измерений.

6. Построить график зависимости $\ln I = f(x)$. Аппроксимировать эту полулогарифмическую зависимость прямолинейной функцией.

7. Выбрать на прямой линии графика $\ln I = f(x)$ две удобные точки и вычислить линейный коэффициент поглощения μ как тангенс угла наклона зависимости $\ln I = f(x)$.

Вывод:

1. Линейный коэффициент поглощения ПТФЭ равен:

$$\mu = (\langle \mu \rangle \pm \Delta \mu) \text{ см}^{-1};$$
$$\varepsilon = \quad \%$$

2. Глубина проникновения рентгеновского излучения в ПТФЭ равна:

$$t = (\langle t \rangle \pm \Delta t) \text{ мкм};$$
$$\varepsilon = \quad \%$$

4.3. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Элементами симметрии называются воображаемые ...

1) плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются вращения;

2) линии и точки, с помощью которых осуществляются отражения;

3) точки, с помощью которых осуществляются отражения и вращения;

4) плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются отражения и вращения.

2. В кубе имеется зеркальных плоскостей симметрии ...

1) 6; 2) 9; 3) 3; 4) 12.

3. В кристаллических многогранниках нет оси симметрии ...

1) 4-го и 5-го порядков; 2) 3-го и 7-го порядков;

3) 5-го и 7-го порядков; 4) 1, 2, 3, 4, 6-го порядков.

4. К точечным не относятся такие преобразования, как ...

1) отражение в плоскости;

2) поворот вокруг оси симметрии;

3) зеркальное отражение в центре симметрии;

4) трансляции.

5. По осям симметрии и числу единичных направлений кристаллы делятся на ... категории.

1) 3;

2) 7;

3) 32;

4) 14.

6. Высшая категория включает в себя ...

1) только кубическую сингонию;

2) кубическую и тетрагональную сингонии;

3) только моноклинную сингонию;

4) моноклинную и триклинную сингонии.

7. К кристаллам средней категории относятся ...

1) куб, октаэдр, тетраэдр;

2) призмы, пирамиды;

3) более сложные структуры;

4) моноклинные многогранники.

8. Наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств наблюдаются для кристаллов ... категории.

1) высшей;

2) средней;

3) низшей;

4) всех перечисленных выше.

9. Классом симметрии кристалла называется ...

1) полный набор всех элементов симметрии и полная совокупность операций симметрии, присущих данному кристаллу;

2) полный набор всех элементов симметрии, присущих данному кристаллу;

3) полная совокупность операций симметрии, присущих данному кристаллу;

4) полный набор всех многогранников.

10. Всего для кристаллических тел существует ... классов симметрии.

1) 7;

2) 14;

3) 230;

4) 32.

11. Пространственная группа симметрии содержит возможные сочетания ...

1) всех элементов структур;

2) только плоскостей симметрии;

3) только осей симметрии;

4) осей симметрии и центра инверсии.

12. Для кристаллических тел существует ... пространственных групп.

1) 7;

2) 14;

3) 230;

4) 32.

13. Формула куба: $3L_44L_36L_29PC$. Куб имеет следующие элементы симметрии ...

1) 4 оси симметрии 3-го порядка, 3 оси симметрии 4-го порядка, 2 оси 6-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии;

2) 3 оси симметрии 4-го порядка, 3 оси симметрии 4-го порядка, 6 осей 2-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии;

3) 3 оси симметрии 4-го порядка, 4 оси симметрии 3-го порядка, 6 осей 2-го порядка; плоскость симметрии и 9 центров симметрии;

4) 3 оси симметрии 4-го порядка, 4 оси симметрии 3-го порядка, 6 осей 2-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии.

ГЛАВА 5. СИММЕТРИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Системы обозначения классов симметрии. Все кристаллы делятся на 3 категории, 7 сингоний, **32** класса симметрии и **230** пространственных групп. Каждый из 32 классов симметрии обозначается специальным символом. Все символы основаны на теоремах о сочетании операций симметрии.

Формула симметрии состоит из записанных подряд всех элементов симметрии данного объекта. На первом месте принято писать оси симметрии от высших к низшим, на втором – плоскости симметрии, на третьем – центр симметрии (центр инверсии). Например, куб имеет: три оси симметрии 4-го порядка, четыре оси симметрии 3-го порядка, шесть осей 2-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии. Формула куба записывается: $3L_44L_36L_29PC$. Здесь L – ось симметрии, P – плоскость симметрии, C – центр симметрии.

В литературе по кристаллографии приняты следующие международные символы.

Международные символы (символы Германа – Могена)

1. Ось симметрии n -го порядка – n .
2. Инверсионная ось симметрии n -го порядка – \bar{n} .
3. Плоскость симметрии – m .
4. Ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее, – nm .
5. Ось симметрии n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии – n/m .
6. Ось симметрии n -го порядка и n осей 2-го порядка, ей перпендикулярных, – $n2$.
7. Ось симметрии n -го порядка и плоскости m , параллельные и перпендикулярные ей, – n/m .

Примечание: n и \bar{n} могут иметь значения 1, 2, 3, 4, 6.

Международные названия классов

1. Примитивный.
2. Центральный.
3. Плоскостной.
4. Аксиальный.

5. Планаксиальный.

6. Инверсионно-примитивный.

7. Инверсионно-планальный.

Каждый класс содержит кристаллы различных сингоний (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Перечень сингоний внутри классов

Классы	Сингонии
Примитивный	триклинная 1 тригональная 3 тетрагональная 4 гексагональная 6 кубическая 23
Центральный	триклинная 1 тригональная 3 тетрагональная 4/m гексагональная 6/m кубическая m3
Планальный	моноклинная m ромбическая mm2 тригональная 3m тетрагональная 4mm гексагональная 6mm кубическая 43m
Аксиальный	моноклинная 2 ромбическая 222 тригональная 32 тетрагональная 422 гексагональная 622 кубическая 432
Планаксиальный	моноклинная 2/m ромбическая mmm тригональная 3 m тетрагональная 4/mmm гексагональная 6/mmm кубическая m3m
Инверсионно-примитивный	тетрагональная 4 гексагональная 6
Инверсионно-планальный	тетрагональная 42m гексагональная 6m2

В символах всех классов *нижней категории* стоят на первой позиции – главная ось симметрии, на второй – координатные элементы симметрии, на третьей – диагональные. Например: символ $4mm$ означает, что в кристалле имеется: ось 4-го порядка (ось Z); две координатные плоскости (XOZ и YOZ); две плоскости симметрии, проходящие через ось Z и биссектрисы углов между осями X и Y .

В символах классов *высшей категории* (кубической сингонии) цифра 3 на второй позиции условно символизирует четыре оси 3-го порядка, проходящие по биссектрисам координатных углов. Оси симметрии 4-го порядка всегда совпадают с осями координат. Оси симметрии 2-го порядка и плоскости m могут быть координатными или диагональными:

- если их три, то они координатные;
- если их шесть, то они диагональные;
- если их девять, то три из них – координатные и шесть – диагональные.

Например: символ $m\bar{3}$ означает: четыре оси 3-го порядка по биссектрисам координатных углов; три координатные плоскости. Символ $m\bar{3}$ равнозначен символу $3L_24L_33PC$. *Перестановка буквы или цифры в символе с одной позиции на другую полностью меняет смысл символа.* Например: символ $3m$ означает единственную и главную ось симметрии 3-го порядка, т. е. принадлежность кристалла к тригональной сингонии.

В физике твердого тела, оптике и рентгеноструктурном анализе используют другие символы – *символы Шенфлиса*:

- C – одна-единственная ось симметрии;
- D – ось симметрии и оси 2-го порядка, перпендикулярные ей;
- T, O – набор осей симметрии кубических тетраэдра и октаэдра.

Например: C_{nv} – одна вертикальная полярная ось n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее; O_h – оси симметрии октаэдра и координатные плоскости.

Рассмотрим вышеприведенную классификацию наоборот: какие классы принадлежат разным сингониям.

Триклинная сингония

Голоэдрический класс – пинакоидальный. Единственный элемент симметрии – центр симметрии. Общая форма – пинакоид. Поскольку каждая

форма состоит из пары параллельных граней, в реальных кристаллах должно существовать не меньше трех таких форм. Этот вид симметрии выражен в плагиоклазах, кианите и родоните.

Моноклинная сингония

Голоэдрический класс – призматический. Элементы симметрии: одна двойная ось, одна плоскость (под прямым углом к оси) и центр симметрии. Общая форма – призма. Особые формы – различные виды пинакоидов. Примерно половина всех известных кристаллических веществ относится к этому классу, а среди ювелирных материалов – ортоклаз, сподумен, эвклаз, сфен и эпидот.

Ромбическая сингония

Голоэдрический класс – ромбобипирамидальный. Элементы симметрии: три взаимно перпендикулярные двойные оси, три плоскости (под прямым углом к осям) и центр симметрии. Общая форма – бипирамида. Особые формы – пинакоиды и призмы. По значению этот класс занимает второе место. К нему принадлежат топаз, оливин, хризоберилл и другие менее известные минералы.

Тетрагональная сингония

Голоэдрический класс – дитетрагонбипирамидальный. Элементы симметрии: одна тетрагональная ось и четыре двойные оси, перпендикулярные ей, пять плоскостей симметрии (под прямым углом ко всем осям) и центр симметрии. Особых форм много.

Например, если произвольно расположенная грань повторяется в виде четырех пар граней вокруг четверной оси, а они отражаются симметрично в нижней части кристалла, то образуется дитетрагональная бипирамида. Примерами минералов этого класса служат циркон, касситерит и везувиан.

Тетрагонбипирамидальный класс. Элементы симметрии: одна тетрагональная ось, одна плоскость (под прямым углом к оси) и центр симметрии. Общая форма – восьмигранная тетрагональная бипирамида без тех

плоскостей симметрии, проходящих через тетрагональную ось, которые создают дитетрагональную симметрию и характерны для голоэдри.

Особые формы: пинакоид (развивающийся из граней, расположенных под прямым углом к оси 4-го порядка), тетрагональные призмы (из граней, параллельных этой оси). К этому классу относится скаполит, которому иногда придают огранку драгоценного камня.

Гексагональная сингония

Голоэдрический класс – дигексагонбипирамидальный. Элементы симметрии: одна гексагональная ось, шесть двойных осей (под прямым углом к оси 6-го порядка), семь плоскостей симметрии и центр симметрии. Общая форма имеет шесть пар граней, симметрично повторяющихся, что приводит к образованию дигексагональной бипирамиды. Особые формы: пинакоиды, призмы, гексагональные бипирамиды. Выдающимся представителем этого класса является берилл.

Гексагонбипирамидальный класс. Элементы симметрии: одна ось 6-го порядка, одна плоскость (под прямым углом к оси) и центр симметрии. Примером минералов этого класса служит апатит.

Тригональная сингония

Голоэдрический класс – дитригонскаленоэдрический. Элементы симметрии: одна тройная ось, три двойные оси, перпендикулярные тройной оси, три плоскости (под прямым углом к двойным осям) и центр симметрии.

Общая форма, в которой отсутствует горизонтальная плоскость симметрии, – *скаленоэдр*. Его название происходит от слова *scalene* (разносторонний, косой) – по облику неравносторонних треугольных граней. Особые формы – ромбоэдры. Примеры минералов этого класса: корунд, кальцит и гематит.

Дитригонпиримидальный класс. Элементы симметрии: одна тройная ось и три пересекающиеся по ней плоскости. Общая форма – пирамида (но не бипирамида). Особые формы включают как тригональные, так и гексагональные призмы. Кристаллы могут иметь поперечное сечение в виде равностороннего треугольника. В них нет центра симметрии. Разные кон-

цы кристалла имеют различную симметрию. Наиболее наглядным примером минералов этого класса является турмалин.

Тригонтрапецоэдрический класс. Элементы симметрии – тройная ось и три двойные оси, перпендикулярные тройной оси. Плоскостей симметрии нет. В кристаллах этого класса проявляется энантиоморфизм: их общие формы имеют правую и левую модификации, зеркально-симметричные и не совмещающиеся между собой.

К этому классу относится кварц, обладающий удивительным свойством вращения плоскости поляризации. Это свойство характерно для кристаллов, лишенных плоскостей симметрии.

Дитригонбипирамидальный класс. Элементы симметрии: одна тройная ось; три двойные оси под прямым углом к ней; три плоскости, каждая из которых содержит тройную ось и одну из двойных осей, и одна плоскость, перпендикулярная тройной оси. Единственным представителем этого класса среди минералов является редкий драгоценный бенитоит.

Ромбоэдрический класс. Элементы симметрии: одна тройная ось и центр симметрии. Общая форма – ромбоэдр. Особые формы: пинакоиды и гексагональные призмы. К этому классу относятся фенакит, диоптаз и виллемит.

Кубическая сингония

Голоэдрический класс – сорокавосьмигранники. Элементы симметрии: три оси 4-го порядка, четыре тройные оси, шесть двойных осей; три плоскости, расположенные под прямым углом к осям 4-го порядка; шесть других плоскостей (перпендикулярных двойным осям), центр симметрии. Общая форма – сорокавосьмигранник. Особые формы: куб и ромбододекаэдр, октаэдр, преломленный куб, преломленный октаэдр, икоситетраэдры (рис. 5.1). Примерами минералов этого класса служат алмаз, гранат, шпинель и флюорит.

Точечные группы симметрии. Понятие класса симметрии кристалла эквивалентно понятию точечной группы симметрии для многогранника. *Математическое определение группы:* множество различных элементов составляют группу, если оно удовлетворяет следующим условиям:

1) произведение двух любых элементов или квадрат какого-либо элемента множества принадлежит тому же множеству;

2) для любых трех элементов множества выполняется ассоциативный закон: $a(bc) = (ab)c$;

3) в множестве существует единичный элемент e такой, что $ae = ea = a$;

4) для любого элемента a существует элемент a^{-1} , принадлежащий тому же множеству, так что $aa^{-1} = a^{-1}a = e$.

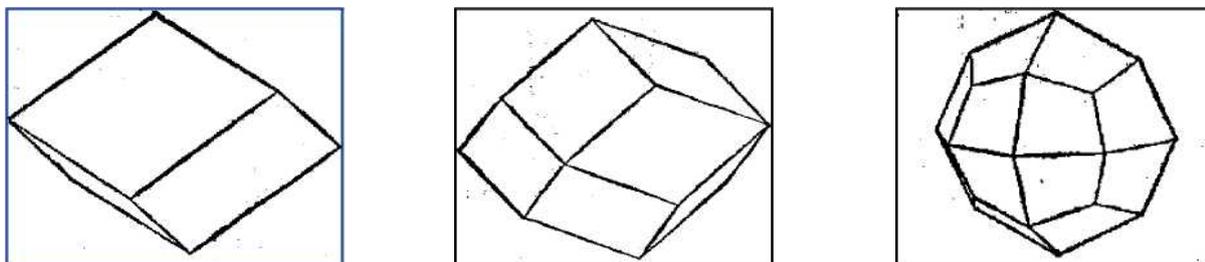


Рис. 5.1

Всем этим условиям удовлетворяют 32 класса симметрии. Элементами множества здесь являются преобразования симметрии, а операцией «умножения» элементов группы – последовательное применение этих преобразований. Например: 1) два последовательно проведенных симметричных преобразования эквивалентны третьему симметричному преобразованию (теоремы 1 и 5); 2) конечный результат этих преобразований не зависит от очередности их проведения (теоремы 2, 2а, 2b); 3) единичным элементом для любого класса симметрии можно считать поворот вокруг оси 1-го порядка.

Сочетания элементов симметрии кристаллографического класса образуют математическую группу. *Группа называется точечной*, если симметричные преобразования кристаллического многогранника оставляют на месте по крайней мере одну его точку, в которой пересекаются все элементы симметрии. *Кратностью точечной группы* называется максимальное количество эквивалентных точек, которое можно получить из одной точки, преобразуя ее всеми операциями симметрии, входящими в группу.

Кратность группы соответствует *числу граней общей простой формы, характеризующей группу*. Группа является подгруппой другой группы, если все элементы симметрии первой группы входят в состав элементов второй группы и если их множество само образует группу.

В каждой сингонии есть *группа высшего порядка* (один класс), так называемая *голоэдрия*. Все остальные классы этой сингонии называются *мероэдрическими* и составляют подгруппы голоэдрического класса.

Голоэдрия включает *гемиэдрию*, *тетардоэдрию* и *огдоэдрию*. Кратность мероэдрических классов по сравнению с кратностью голоэдрического класса: гемиэдрических классов в 2 раза меньше; тетардоэдрических классов в 4 раза меньше; огдоэдрических классов в 8 раз меньше кратности голоэдрического класса.

Для примера рассмотрим *кубическую сингонию*. Голоэдрия (планаксиальный класс $3L_44L_36L_29PC$): группа – $m\bar{3}m$; кратность – 48; общая простая форма – сорокавосьмигранник (48 граней).

Гемиэдрия: группы – $m\bar{3}$, 432 ; их соответствующая кратность – 24, 24; общая простая форма – дидодекаэдр (24 грани), пентагонтриоктаэдр (24 грани). Тетардоэдрия: группы – $3m$, 23 ; кратность – 24, 12; общая простая форма – гексатетраэдр (24 грани), пентагон додекаэдр (12 граней).

В настоящее время изучены структуры примерно 20 000 кристаллических веществ. Их распределение по сингониям и классам очень неравномерное. Чем проще структура, тем выше его симметрия. Для примера далее представлены несколько (из 32) классов и их представители.

1. $2/m$ – планаксиальный класс, моноклинная сингония (22 %): гипс, тальк, слюда, нафталин, бура.

2. $m\bar{3}m$ – планаксиальный класс, кубическая сингония (19 %): медь, серебро, золото, германий, кремний, алмаз, ионные кристаллы, гранаты, шпинели.

3. Mmm – планаксиальный класс, ромбическая сингония (13 %): бензол, йод, топаз.

4. $4/m\bar{3}m$ – планаксиальный класс, тетрагональная сингония (7 %): рутил, белое олово.

5. 222 – аксиальный класс, ромбическая сингония (7 %): сегнетова соль, некоторые полупроводники.

6. Класс 1 – примитивный класс, триклинная сингония (3 %): медный купорос, кианит.

Формы кристаллов. Хотя все кристаллы одного и того же вещества должны иметь одно и то же сочетание элементов симметрии, это не означает, что облик всех кристаллов будет одинаковым. Гранат, обладающий такой же симметрией, как и простой куб (13 осей, 9 плоскостей и центр симметрии), часто встречается в виде кристаллов с 12 ромбическими гранями, т. е. в виде ромбододекаэдров (рис. 5.2). Встречаются также тела кубической формы с 24 гранями – *икоситетраэдры* (трапецоэдры), и эти два вида кристаллов описываются как различные простые формы.

Простой идеальной формой кристалла называется многогранник, все грани которого можно получить из одной грани с помощью преобразований симметрии, свойственных точечной группе симметрии данного кристалла.

Для всех граней простой формы идеального кристалла скорости роста одинаковы и все грани кристаллографически равны. Одна и та же простая форма может встретиться в нескольких классах симметрии. Примером служит куб в классах кубической сингонии. Простым формам с малым числом граней отвечают самые простые символы.

Простую форму определяют как совокупность симметрично эквивалентных плоскостей, получаемых из одной плоскости, если размножить ее с помощью операций симметрии, свойственных данному классу симметрии. Простую форму также можно точно определить как «совокупность граней, отвечающую данной симметрии, если дана одна грань». Предположим, что вещество имеет структуру, которая создает гексагональную ось симметрии, нормальную к плоскости симметрии. Грань, наклонная как к оси, так и к плоскости, будет повторяться вокруг оси шесть раз. Эти шесть граней отразятся по другую сторону плоскости, так что в итоге образуется форма гексагональной бипирамиды (рис. 5.3).

Рассмотрим теперь кристалл высшей категории класса $m\bar{3}m$. В качестве исходной выберем грань (111) и размножим ее всеми операциями этого класса: $3L_44L_36L_29PC$. Проведя все преобразования (повороты вокруг оси $4Z$, отражения в плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью чертежа), получим 8 граней, которые все одинаково наклонены к осям координат. В совокупности они образуют *октаэдр*. Символы всех

8 граней объединяются одним значком: $\{111\}$. Это совокупность плоскостей (111).

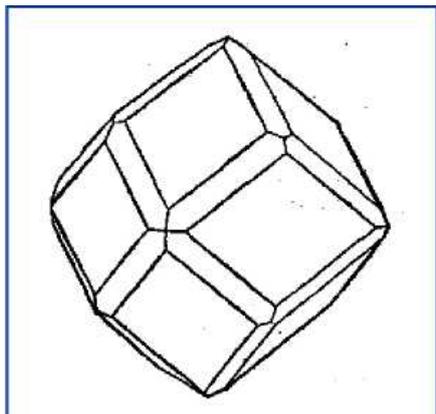


Рис. 5.2

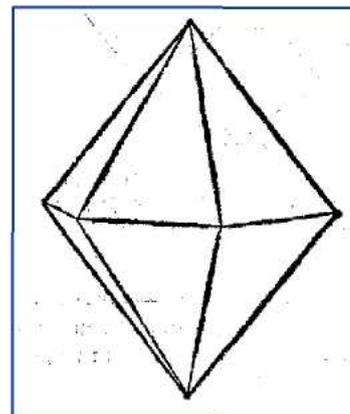
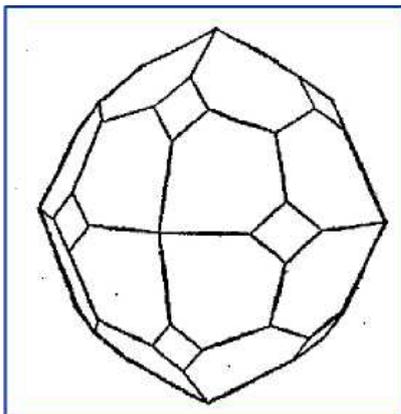


Рис. 5.3

Размножив грань (100), получим простую форму в виде *куба*, число граней которого равно шести – $\{100\}$: (100),(100),(010),(010),(001),(001). Размножив грань (110), получим *ромбический додекаэдр* (число граней 12).

Каждый класс симметрии характеризуется соответствующими ему простыми формами. Вид простой формы и число ее граней зависят от того, как расположены эти грани по отношению к элементам симметрии.

Чем меньше число элементов симметрии, тем больше число симметрично повторяемых граней получающегося многогранника. Если задать грань в *самом общем положении*, где нет выходов никаких элементов симметрии, то в рассматриваемом классе $m\bar{3}m$ получим 48-гранник.

Простые формы кристалла могут быть *частными* и *общими*. Их различие объясняется расположением исходной грани по отношению к элементам симметрии.

Частная простая форма кристалла получается, если исходная грань располагается параллельно или перпендикулярно осям или плоскостям симметрии кристалла или она образует одинаковые углы с двумя равными элементами симметрии. *Общая простая форма* кристалла получается, если исходная грань задана произвольно в общем положении, т. е. не на элементах симметрии.

В каждом классе симметрии может быть одна общая форма и несколько частных форм (см. рис. 5.2). Число граней общей простой формы

соответствует кратности точечной группы. Число граней частных простых форм соответствует кратностям ее подгрупп.

Существует 47 простых форм кристаллов, из них 22 возможны для кристаллов средней и низшей категорий (рис. 5.4). К простым формам средней и низшей категорий относятся: *моноэдр* (состоит из одной грани); *пинакоид* (состоит из двух параллельных граней); *диэдр* (состоит из двух непараллельных разных граней).



Рис. 5.4

Следующие более сложные формы – *пирамиды*, *призмы*; *дипирамиды* и *дипризмы*. Если они тригональные, то в их основании лежит равносторонний треугольник. Если они тетрагональные, то в основании лежит квадрат, в случае гексагональных призм – правильный шестиугольник. Возможны еще четыре простые формы:

- *тетраэдр* (замкнутый четырехгранник: грани – равнобедренные треугольники);
- *трапецоэдр* (тригональный, гексагональный, тетрагональный; грани – четырехугольники с двумя равными смежными сторонами);
- *ромбоэдр* (вытянутый или сжатый куб: грани имеют форму ромбов);
- *скаленоэдр* (тетрагональный и тригональный: грани имеют форму неравносторонних треугольников).

Простые формы могут быть открытыми и закрытыми. *Открытые формы*: моноэдр, диэдр, пинакоид, призм, дипризмы, пирамиды. Они не замыкают пространство и могут существовать лишь с другими формами. *Закрытые формы*: тетраэдр, дипирамида, трапецоэдр, ромбоэдр, скаленоэдр – полностью замыкают пространство.

Простые формы высшей категории: тетраэдр, октаэдр, куб – являются закрытыми. Остальные простые формы кубической сингонии можно получить из этих, удваивая, утраивая, учетверяя и ушестеряя число их граней. У тетраэдра кубической сингонии грани – равносторонние треугольники. Надстраивая на гранях *тетраэдра*:

- по три треугольника, получим *тригонритетраэдр*;
- три четырехугольника, получим *тетрагонритетраэдр*;
- три пятиугольника, получим *пентагонритетраэдр*;
- шесть треугольников, получим *гексатетраэдр*.

Из *октаэдра* получают *тригонтриоктаэдр*, *тетрагонтриоктаэдр*, *пентагонтриоктаэдр*, *гексагонтриоктаэдр* (48-гранник). Из *куба* получают *тетрагексаэдр* и *ромбический додекаэдр*.

Наиболее распространенные простые формы

Кубическая сингония

Гексаоктаэдрический класс: октаэдр, тетрагонтриоктаэдр, тригонтриоктаэдр, гексаоктаэдр, гексаэдр, тетрагексаэдр, ромбододекаэдр.

Гексатетраэдрический класс: тетраэдр, тригонритетраэдр, тетрагонритетраэдр, гексатетраэдр.

Дидодекаэдрический класс: пентагондодекаэдр, дидодекаэдр.

Тетрагональная сингония

Дитетрагонально-дипирамидальный класс: тетрагональная дипирамида, дитетрагональная дипирамида, тетрагональная призма, дитетрагональная призма.

Тетрагонально-тетраэдрический класс: тетрагональный тетраэдр.

Гексагональная сингония

Дигексагонально-дипирамидальный класс: гексагональная дипирамида, дигексагональная дипирамида, гексагональная призма, дигексагональная призма.

Тригональная сингония

Тригонально-скаленоэдрический класс: дитригональный скаленоэдр, ромбоэдр.

Тригонально-трапецоэдрический класс: тригональный трапецоэдр (правая и левая формы).

Ромбическая сингония

Ромбодипирамидальный класс: ромбическая дипирамида, ромбическая призма, комбинация трех пинакоидов.

Ромб-тетраэдрический класс: ромбический тетраэдр.

Моноклинная сингония

Призматический класс: моноклинная призма, комбинация трех пинакоидов.

Триклинная сингония

Пинакоидальный класс: комбинация трех пинакоидов.

При росте кристалла чаще всего образуются не простые формы, а их комбинации, т. е. многогранники, состоящие из нескольких простых форм. Преимущественное развитие той или иной простой формы зависит от условий роста.

Наиболее развитыми на кристалле оказываются грани тех простых форм, у которых скорости роста наименьшие. Этим граням соответствуют самые простые символы (наименьшие индексы Миллера). Чем больше число симметрично эквивалентных граней простой формы, тем больше индексы, тем реже встречаются такие формы. *Закон Гаюи: грани кристалла характеризуются тремя целыми малыми числами; чем больше эти числа, тем реже встречается эта грань в кристаллах.* Как правило, при росте кристаллов образуются простые формы с малым числом граней и малыми индексами.

Различные сочетания простых форм дают причудливое многообразие природных форм кристаллов. Чтобы различить все эти формы в разных комбинациях и на рентгенограммах, нужно овладеть символикой и различными проекциями кристаллографических граней в координатных представлениях. В задачах кристаллографии и кристаллофизики часто требуется

установить число и расположение симметрично эквивалентных плоскостей, вдоль которых физические свойства будут одинаковыми.

5.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Плоские сетки и пространственные сетки описывают ... решеток Браве.

- 1) 10 и 14; 2) 5 и 14; 3) 14 и 5; 4) 7 и 14.

2. Сингонии характеризуются по ... ячейкам.

- 1) примитивным (P);
2) объемноцентрированным (I);
3) гранецентрированным (F);
4) базоцентрированным (C, B, A).

3. В гранецентрированной F-ячейке по сравнению с P-ячейкой имеются узлы в количестве ...

- 1) двух в центре каждой грани;
2) одного в центре каждой грани;
3) одного в центре ячейки;
4) много в объеме ячейки.

4. Примитивная P-ячейка имеет ...

- 1) основные трансляции – a, b, c ; базис – 100; число узлов в ячейке – 1;
2) основные трансляции – a, b, c ; базис – 000; число узлов в ячейке – 2;
3) основные трансляции – a, b, c ; базис – 110; число узлов в ячейке – 1;
4) основные трансляции – a, b, c ; базис – 000; число узлов в ячейке – 1.

5. Элементами симметрии бесконечной периодической атомной структуры являются ...

- 1) зеркальные плоскости отражения, винтовые оси симметрии;
2) трансляции, простые, винтовые и инверсионные оси симметрии, плоскости скользящего отражения;
3) простые оси симметрии, плоскости скользящего отражения;
4) трансляции, инверсионные оси симметрии, зеркальные плоскости симметрии.

6. В кристаллических структурах возможны ...

- 1) инверсионные оси симметрии 1, 2, 3, 4, 5 и 6-го порядков;
2) простые и инверсионные оси симметрии 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков;

- 3) простые и инверсионные оси симметрии 1, 2, 3, 5 и 7-го порядков;
- 4) простые и инверсионные оси симметрии любых порядков.

7. Плоскость скользящего отражения (типа a, b) – это совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельной ей трансляции, когда перенос производится на величину, равную ... трансляции.

- 1) 1;
- 2) $\frac{1}{2}$;
- 3) $\frac{1}{4}$;
- 4) 2.

8. Плоскости скользящего отражения бывают ...

- 1) обычные, обозначаемые как a, b, c ;
- 2) клиноплоскость, обозначаемая как n ;
- 3) алмазная плоскость, обозначаемая как d ;
- 4) все перечисленные.

9. Винтовые оси различают правые (вращение по часовой стрелке) и левые (вращение против часовой стрелки) ...

- 1) 2, 3, 4 и 6-го порядков;
- 2) 2, 3, 4-го порядков;
- 3) 2, 3, 4, 5 и 6-го порядков;
- 4) 2, 3, 4, 5, 6 и 7-го порядков.

10. Федоровской группой симметрии называют полный набор ...

- 1) элементов симметрии конечной фигуры;
- 2) элементов симметрии структуры;
- 3) всех осей симметрии;
- 4) всех плоскостей скользящего отражения.

11. Точечная группа симметрии характеризует симметрию ...

- 1) внешней формы кристалла;
- 2) внешней формы кристалла и его физических свойств;
- 3) физических свойств кристалла;
- 4) огранки бриллиантов.

12. Правильная система точек устанавливает число ...

- 1) элементарных ячеек, которые можно разместить в кристалле;
- 2) атомов разного типа, которые можно разместить в кристалле;
- 3) атомов разного типа, которые можно разместить в элементарной ячейке;
- 4) атомов одного типа, которые можно разместить в элементарной ячейке.

13. Кратность правильной системы точек равна ...

1) числу точек в элементарной ячейке, симметрично эквивалентных друг другу;

2) числу граней простой формы;

3) числу элементарных ячеек в единице объема кристалла;

4) правильными являются пункты 1 и 2.

14. Формула куба: $3L_44L_36L_29PC$. Куб имеет следующие элементы симметрии ...

1) 4 оси симметрии 3-го порядка, 3 оси симметрии 4-го порядка, 2 оси 6-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии;

2) 3 оси симметрии 4-го порядка, 3 оси симметрии 4-го порядка, 6 осей 2-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии;

3) 3 оси симметрии 4-го порядка, 4 оси симметрии 3-го порядка, 6 осей 2-го порядка; плоскость симметрии и 9 центров симметрии;

4) 3 оси симметрии 4-го порядка, 4 оси симметрии 3-го порядка, 6 осей 2-го порядка; 9 плоскостей симметрии и центр симметрии.

15. Кратность точечной группы соответствует числу ... общей простой формы, характеризующих группу.

1) граней;

2) плоскостей симметрии;

3) точек базиса;

4) элементарных ячеек Браве.

16. Кратность голоэдрики кубической сингонии равна ...

1) 84;

2) 48;

3) 32;

4) 23.

17. В каждом классе симметрии может быть ...

1) несколько частных форм;

2) несколько общих форм;

3) одна общая форма и несколько частных форм;

4) одна общая форма и одна частная форма.

18. В высшей категории все простые формы закрытые и называются ...

1) куб, октаэдр, тетраэдр;

2) тетраэдр, дипирамида, ромбоэдр;

3) куб, дипирамида, ромбоэдр;

4) дипирамида, трапецоэдр, ромбоэдр.

ГЛАВА 6. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ

6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Полярный комплекс. Согласно закону постоянства углов характерными параметрами кристалла являются углы между его гранями. При росте кристалла могут меняться размеры и форма граней, но углы между гранями остаются неизменными. В кристаллографии чаще используют не углы между соответствующими гранями, а углы между нормальными к граням.

Зная углы между нормальными к граням, кристаллический многогранник можно заменить его полярным комплексом. *Полярный комплекс* – совокупность полупрямых, перпендикулярных граням кристалла и проходящих через одну точку в центре комплекса (рис. 6.1).

Сферическая проекция. Из точки полярного комплекса опишем сферу. Точки пересечения нормалей к граням кристалла с поверхностью сферы представляют собой сферическую проекцию нормалей (рис. 6.2).

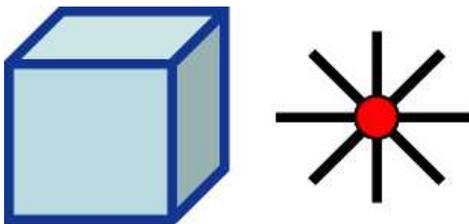


Рис. 6.1

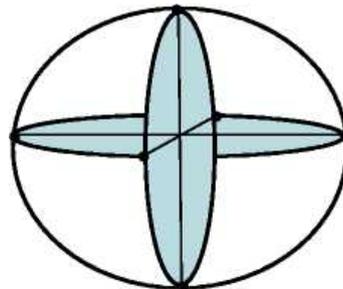


Рис. 6.2

Каждой из точек проекции отвечает одна из граней кристалла. Положение любой точки на поверхности сферы можно охарактеризовать двумя сферическими координатами: ρ – полярное расстояние, отсчитываемое от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс); φ – долгота, отсчитываемая по экватору от нулевого меридиана (рис. 6.3). Для практического применения сферическую проекцию кристалла проецируют на плоскость.

Стереографическая проекция. За плоскость стереографической проекции выбирается экваториальная плоскость, на которую вся сфера проецируется в виде круга проекций. В одном из полюсов сферы (полюс S) помещается точка зрения (глаз).

Чтобы спроецировать прямую OA , проводим линию AS от полюсной точки A до точки зрения S . Точка пересечения «а» линии AS с кругом проекций есть стереографическая проекция направления OA (рис. 6.3). Для примера на рис. 6.4 показана стереографическая проекция кубической решетки на плоскость (001) .

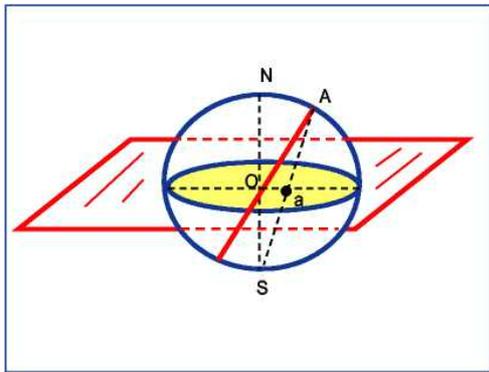


Рис. 6.3

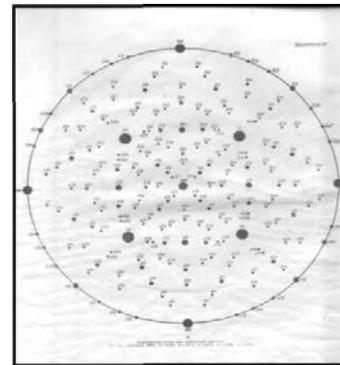


Рис. 6.4

Стереографические проекции направлений изображаются точками внутри круга проекций (рис. 6.5):

- вертикальное направление проецируется как точка в центре круга;
- горизонтальное направление – как две точки на экваторе;
- плоскость, проходящая через центр сферы и пересекающая сферу, – как точка пересечения соответствующей дуги большого круга с верхней полусферой.

Стереографические проекции плоскостей изображаются в виде:

- горизонтальных окружностей, совпадающих с границами круга проекций;
- вертикальных диаметров круга проекций;
- наклонных дуг, опирающихся на диаметры круга проекций (рис. 6.6).



Рис. 6.5

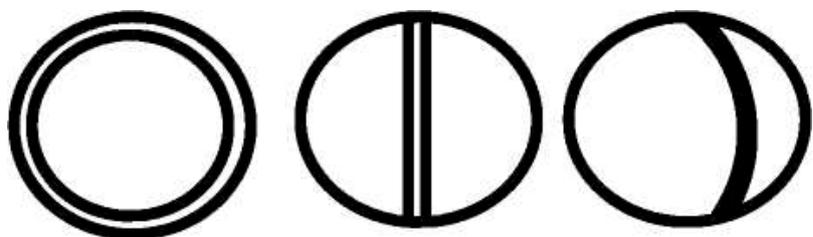


Рис. 6.6

Стереографическая проекция обладает двумя свойствами:

- 1) любая проведенная на сфере окружность изображается на стереографической проекции также окружностью;
- 2) угол между полюсами граней, измеренный по дугам на сфере проекций, равен углу между стереографическими проекциями тех же дуг.

Стереографические проекции используются для отображения симметрии кристалла.

Гномостереографическая проекция используется для изображения кристаллических многогранников. Проецируется при этом полярный комплекс многогранника на нормаль к грани. Плоскостью гномостереографической проекции служит экваториальная плоскость сферы проекций (см. рис. 6.3).

Гномостереографическая проекция кристалла представляет собой совокупность стереографических проекций нормалей к граням кристалла. Для получения гномостереографической проекции плоскости нужно провести нормаль к этой плоскости до пересечения со сферой проекций и далее линию, соединяющую полученную точку с точкой зрения S (рис. 6.7, *a*). Для получения гномостереографической проекции нормалей, пересекающих шар в нижней полусфере, переносят точку зрения в северный полюс N . Проекции граней, расположенных выше плоскости проекций, обозначают кружком, ниже – крестиками. Для примера на рис. 6.7, *б* приведена гномостереографическая проекция граней ромбического додекаэдра.

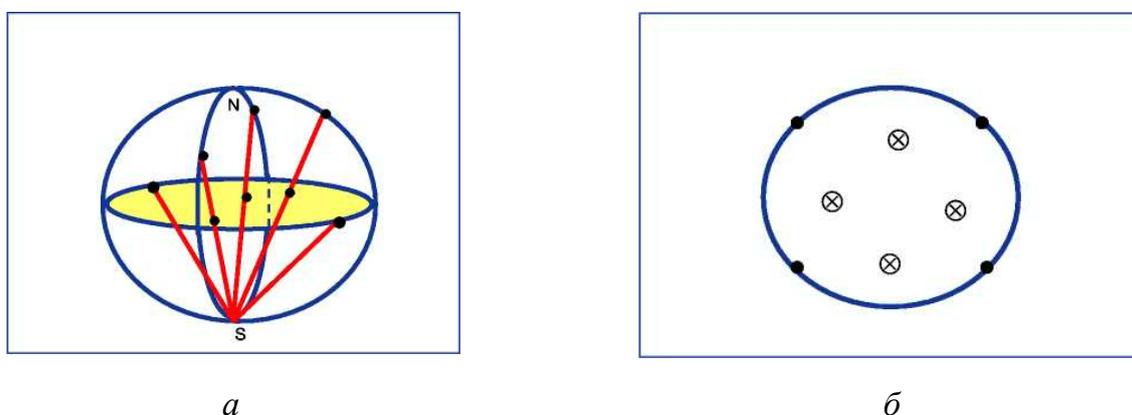


Рис. 6.7

Большой круг, центром которого является центр круга проекций, есть геометрическое место полюсов всех вертикальных граней, а нормали

к ним лежат в горизонтальной плоскости (и именно в плоскости большого круга). Комплекс граней, нормали к которым лежат в одной плоскости, образует зону.

Зона – совокупность граней, параллельных одному ребру, называемому осью зоны. Проекция граней, принадлежащие одной зоне, располагаются на одной дуге большого круга.

Гномоническая проекция. Этот вид проекции широко применяется в рентгеноструктурном анализе. Плоскость гномонической проекции не является экваториальной, а выступает касательной к северному полюсу сферы проекций. Нормаль к грани кристалла, проведенная из центра сферы проекций, продолжается до пересечения с плоскостью проекций. Гномоническая проекция плоскости представляет собой точку, проекция направления – прямую (рис. 6.8). Проекция граней одной зоны лежит на одной прямой. Полюсы граней, перпендикулярных плоскости проекции, отодвигаются в бесконечность.

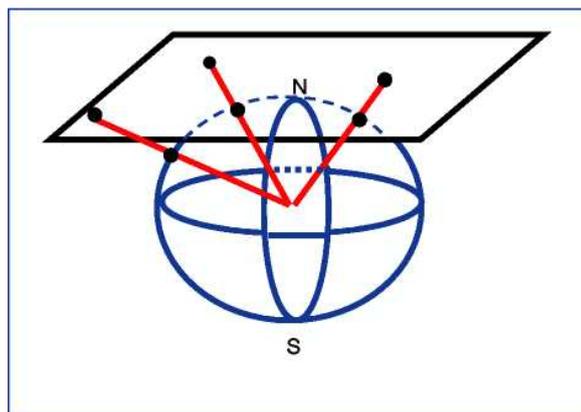


Рис. 6.8

Недостаток проекции заключается в том, что угловые соотношения не сохраняются: углы между линиями зон на проекции не равны углам между соответствующими плоскостями одной зоны на кристалле. Достоинством проекции является то, что координаты точек прямо пропорциональны индексам Миллера. Этот важный результат дает возможность определять символы граней непосредственно по гномонической проекции. Существуют определенные соотношения между всеми типами проекций (табл. 6.1).

Соотношения между типами проекций

Поверхность	Изображение проекции		
	стереографической	гномостереографической	гномонической
Плоскость	Дуга большого круга	Точка	Бесконечность
Прямая	Точка	Дуга большого круга	Прямая

Так как принцип построения всех типов проекций практически одинаков, то можно сказать, что стереографическая проекция строится по комплексу граней кристалла, гномостереографическая – по полярному комплексу (рис. 6.9).

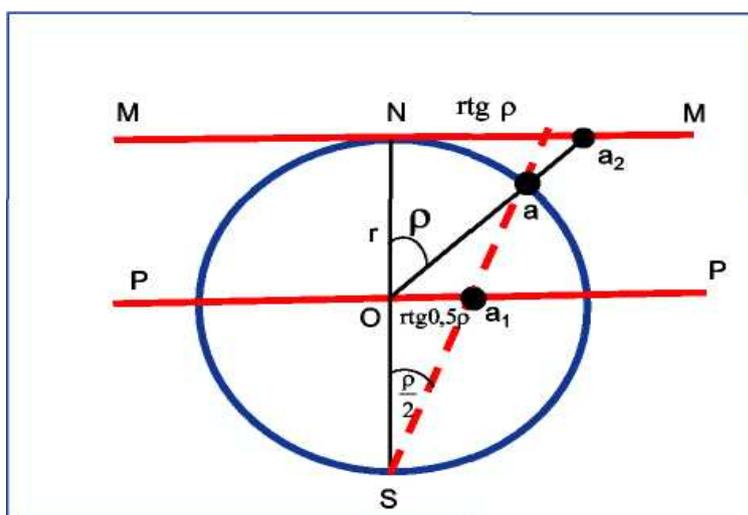


Рис. 6.9

Проекция направления Oa дает:

- на сферической проекции точку a ;
- гномонической проекции (плоскость MM) – точку a_2 ;
- стереографической проекции (плоскость PP) – точку a_1 .

На плоскости PP точка a_2 – это проекция плоскости, перпендикулярной направлению Oa .

Для решения количественных задач с помощью стереографической и гномостереографической проекции используют сетку Вульфа. *Сетка Вульфа – это стереографическая проекция всей системы меридианов и параллелей, нанесенных на поверхность сферы.*

Символы граней и ребер кристалла. В кристалле много эквивалентных плоскостей и направлений. Символы семейства эквивалентных плоскостей и эквивалентных направлений соответственно обозначаются как $\{HKL\}$ и $\langle HKL \rangle$. Напомним, что миллеровские индексы – это индексы плоскости (HKL), направления [HKL] и узла [[HKL]]. При определении символов граней и ребер кристалла используют стандартные (стереографические) проекции кристалла. Такие проекции существуют для кристаллов всех сингоний. Углы между плоскостями определяются по стереографической проекции кристалла с помощью сетки Вульфа.

Определение символов плоскостей и направлений – задача сложная. Чем менее симметричен кристалл, тем труднее задача определения символов. Зная символы ребер, можно вычислить по ним символы граней, и наоборот.

Закон зон. Эмпирический закон зон утверждает:

– всякая плоскость, параллельная двум действительным или возможным ребрам кристалла, есть действительная или возможная грань кристалла;

– всякое направление, параллельное линии пересечения двух действительных или возможных граней кристалла, есть действительное или возможное ребро кристалла.

Образование на реальном кристалле такой грани зависит от условий роста и ее ретикулярной плотности. В реальном кристалле грани различны по величине и форме. От развития граней зависит облик кристалла – его *габитус*.

Так, кристалл класса $m\bar{3}m$ может вырасти в виде кубика, столбика, пластинки. Это разные габитусы одного и того же кристалла. Бесконечно многообразны габитусы природных кристаллов. Например, пяти классам кубической сингонии соответствуют 5 кристаллографически различных «кубов» с неодинаковой симметрией граней. Физически кубы различны, поскольку у них разные атомное строение и физические свойства.

В 1947 году Г. Б. Бокий показал, что 47 различным простым формам соответствуют 193 физически различные простые формы кристаллов. Истинная симметрия кристалла наглядно видна по фигурам травления. Трав-

ление происходит локально в областях дефектов структуры кристалла. Симметрия фигуры травления отвечает симметрии грани и симметрии кристалла.

6.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Сетка Вульфа – это стереографическая проекция всей системы меридианов и параллелей, нанесенных на поверхность сферы (рис. 6.10).

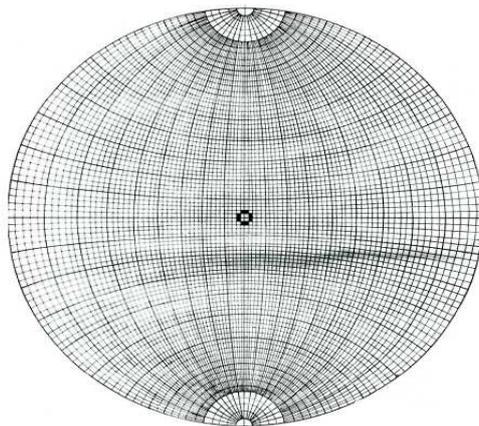


Рис. 6.10

Плоскостью проекций является плоскость одного из меридианов. Положение любой точки на сетке Вульфа определяется ее сферическими координатами (ρ и φ). Сетка Вульфа стандартно чертится на круге диаметром 20 см, линии параллелей и меридианов проводят через 2° . Расстояния между ними на глаз можно разделить еще на 4 части и работать по сетке с точностью до 0,5.

Правила работы с сеткой Вульфа

1. Приготавливают наклеенную на картон сетку Вульфа, кальку и хорошо отточенный карандаш.
2. Сетку располагают так, чтобы ее экватор был расположен горизонтально. На сетку кладут кальку, крестиком отмечают центр проекции, а горизонтальной чертой на правом конце экватора сетки нулевую точку. По этим двум отметкам всегда можно совместить чертеж с его начальным положением.

3. Вся работа выполняется на кальке. Не допускаются никакие отметки на самой сетке Вульфа.

4. Все построения производятся путем концентрических вращений сетки Вульфа. При поворотах чертежа нельзя фиксировать иглой ось поворота.

Задачи

1. Построить на сетке Вульфа стереографическую проекцию точки, заданной координатами $\rho = 10^\circ$ и $\varphi = 30^\circ$.

Решение.

1. Наложить кальку на сетку, отметить крестиком центр проекций и черточкой нулевую точку ($\varphi = 0^\circ$).

2. Отсчитать заданный угол $\rho = 10^\circ$ по основному кругу проекций по часовой стрелке и отметить точку на круге.

3. Повернуть кальку так, чтобы найденная точка попала на конец одного из диаметров сетки (при вращении необходимо следить, чтобы центры кальки и сетки совпадали).

4. По данному диаметру отсчитать $\rho = 30^\circ$, ведя отсчет от центра сетки по одному из ее диаметров. Для углов $0^\circ \leq \rho \leq 90^\circ$ проекции обозначаются кружочками. Если величина ρ попадает в интервал значений $90^\circ \leq \rho \leq 180^\circ$, отсчет продолжается за плоскостью чертежа. Такую точку, как бы «невидимую» для наблюдателя, обозначают крестиком.

2. Определить с помощью сетки Вульфа сферические координаты точки с миллеровскими индексами (111) на стереографической проекции кристалла.

Решение.

1. Вращать кальку так, чтобы заданная точка попала на один из меридианов сетки.

2. Отсчитать величину ρ по диаметру от центра проекции.

3. Сделать отметку на конце диаметра сетки, по которому отсчитывается величина ρ .

4. От этой отметки отсчитать ρ по основному кругу проекций против часовой стрелки до $\varphi = 0^\circ$.

Ответ: $\rho = 40^\circ$, $\varphi = 35^\circ$.

3. Измерить с помощью сетки Вульфа угловое расстояние между заданными точками (011) и (201) на стереографической проекции кристалла.

Решение.

Угловые расстояния на сфере измеряются по дугам больших кругов, т. е. по меридианам или экватору.

1. Если обе точки лежат на одной половине сферы (обе точки изображены кружками или крестиками), то, вращая кальку, привести обе точки на один меридиан и отсчитать по нему угол ρ .

2. Если обе точки лежат в разных полусферах (кружок и крестик), то повернуть кальку так, чтобы они попали на меридианы, симметричные относительно сетки, и отсчитать угол по одному меридиану от точки до полюса, а по другому – от полюса до точки.

Ответ: 72° .

4. Через две заданные точки (111) и (331) на стереографической проекции кристалла провести дугу большого круга на сетке Вульфа.

Решение.

1. Вращая кальку, привести обе точки на один меридиан (или на симметричные меридианы). Этот меридиан (или два симметричных меридиана) будет являться искомой дугой большого круга.

2. Часть дуги, проходящей по нижней полусфере, прочертить пунктиром, по верхней полусфере – сплошной чертой.

Ответ: $\rho = 92^\circ$.

5. Построить на сетке Вульфа точку, диаметрально противоположную заданной точке (231) на стереографической проекции кристалла.

Решение.

Вращая кальку, привести данную точку на один из меридианов сетки и отсчитать с помощью сетки по этому меридиану 180° . Диаметрально противоположные точки, конечно, окажутся на разных половинах сферы.

Ответ: $\varphi = 150^\circ$.

6. Найти на сетке Вульфа точку полюса для дуги большого круга, проходящего через точки (331) и (331) на стереографической проекции кристалла. Точка полюса отстоит от всех точек дуги на 90° .

Решение.

1. Совместить дугу с одним из меридианов.
2. Отсчитать 90° от точки пересечения дуги с экватором в сторону центра проекции. Найденная точка и есть полюс.

Ответ: 18° влево от центра.

7. По заданному полюсу точки (001) найти на сетке Вульфа соответствующую ему дугу большого круга.

Решение.

1. Вращая кальку, вывести заданную точку на экватор сетки.
2. Отсчитать по экватору 90° в направлении центра сетки и отметить меридиан, проходящий через точку отсчета. Этот меридиан является искомым.

Ответ: меридиан 45° проходит вправо от центра.

8. Найти, используя сетку Вульфа, угол между двумя ребрами (двумя гранями) кристалла с индексами (310) и (132) на стереографической проекции кристалла.

Решение.

Искомый угол равен углу между полюсами двух дуг больших кругов. Найти полюсы двух дуг (см. задачу 5) и определить угол (см. задачу 3).

Ответ: $\rho = 33^\circ$.

9. Совместить путем поворота сетки Вульфа две заданные точки (301) и (113) на стереографической проекции кристалла.

Решение.

1. Отметить одну из точек на кальке.
2. Вращать кальку так, чтобы вторая точка попала на ту же параллель.
3. Угол поворота равен углу между точками, измеренному по параллели. Осью поворота является вертикальный диаметр.

Ответ: $\rho = 54^\circ$.

10. Найти ось симметрии, связывающую точки (301) и (113) – проекции граней.

Решение.

1. Поворотом кальки привести заданные точки на одну параллель или на один меридиан так, чтобы они делили дугу на равные части.

2. Найти ось поворота (см. задачу 9).

Ответ: ось отстоит от центра сетки на 44° .

ГЛАВА 7. КРИСТАЛЛОХИМИЯ

7.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Кристаллохимия – раздел кристаллографии, в котором изучаются закономерности расположения атомов в кристаллах и природа химической связи между ними. *Кристаллохимия* основана на обобщении результатов экспериментальных дифракционных исследований атомной структуры кристаллов; классических и квантовых теориях химической связи; расчетах энергии кристаллических структур с учетом симметрии кристаллов.

Кристаллохимические закономерности позволяют объяснить и в ряде случаев предсказать расположение атомов или молекул в кристаллической структуре и расстояния между ними. Химическая связь между атомами в кристаллах возникает за счет взаимодействия внешних валентных электронов атомов, тогда как внутренние электронные оболочки практически остаются неизменными.

Равновесное расстояние между атомами обычно составляет 0,15–0,40 нм (в зависимости от типа химической связи). Это позволяет в первом приближении приписать атомам разного типа связи определенные «размеры», т. е. некоторые постоянные радиусы, а за счет этого перейти от физической модели кристалла как атомно-электронной системы к его геометрической модели как системе несжимающихся шариков.

Полное кристаллохимическое описание атомной структуры любого кристалла включает указание: размеров элементарной ячейки; пространственной группы симметрии кристалла; координат атомов; расстояний между ними; типа химической связи; окружения атомов; характерных атомных группировок; тепловых колебаний атомов.

По характеру химической связи кристаллы делятся на *четыре основные группы*: ионные кристаллы; ковалентные (алмаз, кремний); металлические (металлы и интерметаллические соединения); молекулярные кристаллы (нафталин).

В ионных кристаллах внешние валентные электроны переходят от атомов металлов, которые становятся положительными ионами (катионами), к атомам неметаллов, которые становятся отрицательными ионами (анионами), что приводит к электростатическому притяжению между ни-

ми. Взаимодействие ионов является кулоновским, но при их соприкосновении начинают играть роль силы отталкивания между электронными оболочками.

В случае *ковалентной связи* пары валентных электронов соседних атомов обобществляются, образуя «мостики» электронной плотности между связанными атомами. Силы взаимодействия между атомами являются направленными и имеют квантово-механическую природу.

Природа *металлической связи* та же, что и ковалентной, т. е. обобществление внешних валентных электронов атомов. Однако характер локализации этих электронов иной: они приблизительно равномерно заполняют все межатомное пространство, образуя общий электронный «газ». Электронный газ осуществляет коллективное взаимодействие с заряженными положительно остатками атомов металла.

В *молекулярных кристаллах* атомы внутри молекул объединены прочными ковалентными связями, а атомы соседних молекул взаимодействуют за счет более слабых вандерваальсовых сил, имеющих дипольное и дисперсионное происхождение.

Во многих кристаллах связь имеет промежуточный характер (например, в кристаллах силикатов она ионно-ковалентная, у полупроводников связь в основном ковалентная, но с примесью ионной и металлической).

В некоторых кристаллах (например, лед, органические кристаллы) существует *водородная связь*.

Некоторым кристаллам свойственно образовывать разные кристаллические структуры при изменении термодинамических условий (проявление *полиморфизма*). Обычно чем проще формула соединения, тем более симметрична его структура. Кристаллы со сходной химической формулой (в смысле числа и соотношения различных атомов) могут иметь одинаковую кристаллическую структуру, несмотря на различие типов связи, – это явление названо *изоструктурностью*. Изоструктурны: галогениды щелочных металлов типа NaCl; некоторые окислы (например, MgO); ряд сплавов (например, Ti-Ni). Существуют большие серии изоструктурных соединений с формулами вида AB_2 , AB_3 , ABX_3 и т. п. Если кристаллы изоструктурны и обладают одинаковым типом связи, их называют *изо-*

морфными. Во многих случаях между изоморфными кристаллами возможно образование непрерывного ряда твердых растворов.

В геометрической модели кристаллической структуры кристаллохимия использует концепцию эффективных радиусов атомов, ионов и молекул.

Ионные и атомные радиусы. Различие и многообразие кристаллических структур зависят от многих факторов: химической природы вещества, размеров атомов и ионов, сил связи между ними. Кристаллохимические радиусы (расстояния между ближайшими атомами в кристаллических структурах) равны сумме радиусов атомов.

Рассмотрим структуру ионного кристалла (рис. 7.1). Между ионами действуют силы притяжения и силы отталкивания. Существует некоторое минимальное расстояние, на котором сила взаимодействия равна нулю. Это расстояние соответствует постоянной кристаллической решетки. Центры ионов находятся друг от друга на этом минимальном расстоянии. Легко представить себе простую картину ионной структуры как *упаковку соприкасающихся несжимаемых сфер*. «Радиус» каждого данного иона зависит от рассматриваемого химического элемента и от величины его электростатического заряда. Радиус мал для положительно заряженных ионов – катионов – и велик для отрицательно заряженных ионов – анионов.

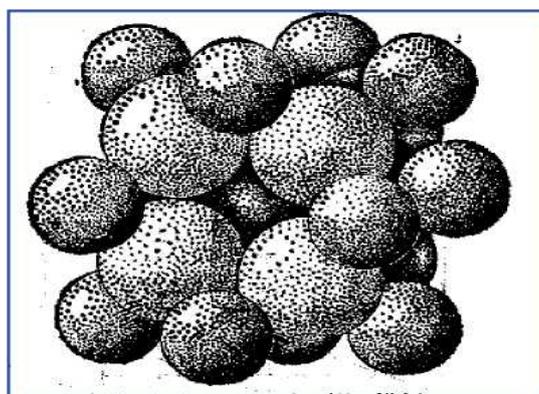


Рис. 7.1

Эффективный радиус иона конкретного элемента зависит от степени заполнения электронами электронных оболочек, атомного номера элемента и степени ионизации элемента. Размеры ионных радиусов всех элементов подчиняются следующим закономерностям.

1. Внутри одного вертикального ряда радиусы ионов увеличиваются с возрастанием атомного номера в связи с возрастанием числа электронных оболочек.

2. Внутри одного вертикального ряда радиусы ионов увеличиваются с возрастанием атомного номера в связи с возрастанием числа. Для одного и того же элемента ионный радиус возрастает с увеличением отрицательного заряда и уменьшается с увеличением положительного заряда.

3. Размеры атомов и ионов увеличиваются с увеличением номера элемента (кроме ряда лантанидов и актинидов, где с увеличением номера элемента они уменьшаются).

Изображение структуры в виде упаковки сфер может быть полезным, даже если в структуре действуют другие химические связи. *Эффективный радиус атома* (несжимаемого шара) – это радиус сферы его действия. Атомные радиусы в структурах простых веществ (элементов) с металлической или ковалентной связью равны половине кратчайшего межатомного расстояния.

Эффективный радиус атома конкретного элемента зависит от степени заполнения электронами электронных оболочек, от атомного номера элемента и степени ионизации элемента. Во многих симметричных структурах с гомеопольной или металлической связью половину расстояния между центрами одинаковых атомов можно считать радиусом соответствующих атомов.

Атомные и ионные радиусы определены экспериментально по рентгенографическим измерениям межатомных расстояний и вычислены теоретически на основе квантово-механических представлений. В настоящее время существуют таблицы кристаллохимических радиусов для всех типов связей.

Координационное число и координационный многогранник. *Координационным числом* (далее – к. ч.) данного атома (иона) называется *число ближайших одноподобных соседних атомов (ионов) в кристаллической структуре*. *Координационный многогранник* (далее – к. м.). – *фигура, составленная из одноподобных соседних атомов (ионов)*. Атом, для которого строится координационный многогранник, находится в центре этого

многогранника. Координационный многогранник никак не связан с внешней формой кристалла и не соответствует ей.

В структуре алмаза число ближайших атомов равно **4** (к. ч. = **4**); к. м. – *тетраэдр*. В структуре каменной соли (NaCl) число ближайших атомов равно **6** (к. ч. = **6**); к. м. – *октаэдр*. В структуре меди к. ч. = **12**; к. м. – *кубооктаэдр*. К простейшим же видам координационных многогранников относятся гантель (к. ч. = **2**); октаэдр (к. ч. = **3**) и тетраэдр (к. ч. = **4**).

Стехиометрическая формула вещества. В кристаллической структуре частицы вещества находятся в узлах решетки, частицы располагаются вокруг узлов симметричными группами.

Определение *химической (стехиометрической) формулы* вещества основано на подсчете числа атомов каждого сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку. В простейших структурах знание координационных чисел позволяет написать химическую формулу вещества. Рассмотрим структуру каменной соли и флюорита.

1. Структура NaCl: А – ионы натрия; В – ионы хлора. Элементарная ячейка – ГЦК, число структурных единиц $Z = 4$. В сумме на ГЦК-ячейку приходится по 4 атома А и по 4 атома В: к. ч. = 6 для атомов хлора; к. ч. = 6 для атомов натрия. Отношение координационных чисел $6 : 6 = 1 : 1$. Стехиометрическая формула NaCl: **АВ**.

2. Структура флюорита (CaF₂): А – ионы кальция; В – ионы фтора. Атомы кальция занимают узлы ГЦК-ячейки, число структурных единиц $Z = 4$. Атомы фтора занимают центры каждого из 8 октантов, на которые можно разбить ячейку, число структурных единиц $Z = 8$. Для флюорита $Z = 4$: на одну элементарную ячейку приходится 4 атома кальция и 8 атомов фтора. Отношение координационных чисел $A : B = 4 : 8 = 1 : 2$. Стехиометрическая формула соединения: **АВ₂**.

Плотнейшие упаковки частиц в структурах. Для устойчивости кристаллической структуры необходим *минимум ее потенциальной энергии*. Одним из факторов уменьшения потенциальной энергии кристалла является максимальное сближение структурных единиц, их наиболее плотная (плотнейшая) упаковка. Наибольшее стремление к плотным упаковкам свойственно для металлических и ионных структур, где связи не направле-

ны, атомы и ионы можно считать сферическими. Стремление к минимуму потенциальной энергии означает, что каждая частица структуры должна взаимодействовать с возможно большим числом других частиц. *Координационное число* при этом принимает *максимальное значение*.

Коэффициент компактности структуры равен отношению объема всех частиц шарообразной формы к объему кристалла (с учетом всех пустот).

Рассмотрим плоский слой одинаковых шаров (обозначим их буквой А). Шары второго слоя поместим в промежутки между шарами первого слоя, затем шары третьего слоя поместим в промежутки между шарами второго слоя (рис. 7.2). При этом шары третьего слоя окажутся над шарами первого слоя и образуются лунки двух сортов: треугольник вершиной вниз (обозначим его буквой В) и треугольник вершиной вверх (обозначим его буквой С). Каждый шар соприкасается с 6 шарами и окружен 6 лунками. Каждая из лунок окружена 3 шарами. Такое расположение характерно, например, для плоскостей $\{111\}$ ГЦК-структуры и плоскости базиса (0001) гексагональной плотноупакованной структуры. Элементарная ячейка слоя – ромб со стороной, равной диаметру шара.



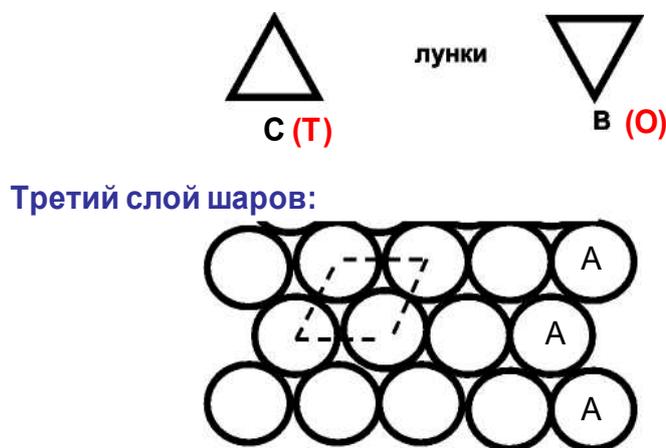
Рис. 7.2

Рассмотрим более подробно укладку шаров. В первом слое при подсчете числа лунок и числа шаров оказывается, что число лунок (пустот) вдвое больше числа шаров. Как можно на этот плоский слой наложить та-

кой же плотноупакованный слой? Очевидно, не имеет смысла накладывать шар на шар, так как упаковка при этом не будет плотной.

Шары второго слоя следует уложить в лунки первого слоя: шары второго слоя укладываются в лунки В и С, безразлично в которые (см. рис. 7.2). При этом получается, что лунки первого слоя (В и С) различаются только поворотом в плоскости слоя, а координационное число у них одинаковое. Лунки второго слоя разные: они отличаются по координационному окружению. Лунки типа С называют *тетраэдрическими*, а типа В – *октаэдрическими*.

Тetraэдрические пустоты (Т) – над лункой первого слоя находится шар второго слоя (или лунка второго слоя над шаром первого слоя). Пустота в обоих случаях окружена «шарами», центры которых образуют правильный тетраэдр (рис. 7.3). *Октаэдрические пустоты* (О) – пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя. Пустота окружена 6 шарами, располагающимися по вершинам октаэдра. Число пустот О равно числу шаров А, число пустот Т в 2 раза больше числа шаров А. Размеры пустот между шарами зависят от радиуса шара, который можно в них разместить. Если принять радиус основного шара за 1, то радиусы шаров, которые можно разместить в пустотах типа О, – 0,41; в пустотах типа Т, – 0,22.



Лунки второго слоя разные: они отличаются по координационному окружению.

Лунки типа С называют **тетраэдрическими (Т)**.
Лунки типа В называют **октаэдрическими (О)**.

Рис. 7.3

При наложении второго слоя шаров меняется симметрия упаковки: исчезают оси 6-го порядка, через шары и пустоты проходят только оси 3-го порядка и три плоскости m . Поскольку во втором слое имеется два типа пустот, то шары третьего слоя можно укладывать либо в лунки Т, либо в лунки О.

Если шары третьего слоя уложены в лунки Т, то третий слой повторяет укладку первого слоя. Получаем *двухслойную упаковку*: ...АВАВАВ... Двухслойная упаковка характерна для гексагональной плотной упаковки (ГПУ-ячейка: отношение параметров $c/a = 1,633$). Каждый шар окружен 12 шарами: шестью в той же плоскости, тремя сверху и тремя снизу. Координационное число равно **12**. Отметим, что ГПУ-решетку имеют многие металлы: Mg, Be, Zn, Cd, Tl, Ti, Zr и др.

Если шары третьего слоя уложены в лунки О, то третий слой не повторяет первый. Получаем *трехслойную упаковку*: ...АВСА ВСА ВС...

В трехслойной упаковке четвертый слой повторяет первый. Трехслойная упаковка характерна для гранцентрированной кубической ячейки (шары располагаются по узлам ГЦК-решетки). Координационное число равно **12**. ГЦК-решетку имеют следующие металлы: Cu, Au, Ag, Ca, Ni и др.

В обеих упаковках *коэффициент компактности* (К) равен 74,05 %, при этом шары занимают $3/4$ объема (рис. 7.4). Таким образом, координационное число, равное 12, является признаком плотнейшей упаковки. Для шаров кубической упаковки координационный многогранник – *кубооктаэдр*; для шаров плотной гексагональной упаковки – гексагональный *кубооктаэдр*.

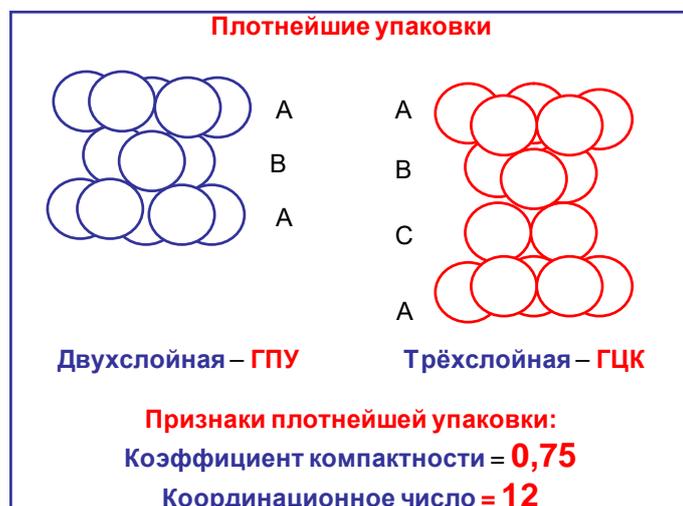


Рис. 7.4

Стремление веществ к осуществлению плотнейших упаковок – один из основных принципов структурной кристаллографии. У всех остальных структур (четырёхслойных, пятислойных и многослойных) коэффициент компактности меньше 74 %. Так, ОЦК-ячейка не отвечает плотнейшей упаковке: к. ч. = 8 ($K = 68\%$) для первой координационной сферы; к. ч. = 6 – для второй.

Различия между отдельными видами минералов требуют задания типа плотнейшей упаковки, сортности и числа заселенных катионами пустот, а также узора, по которому происходит заселение пустот.

Построение структур с помощью координационных полиэдров. В ионных кристаллах расположение анионов (шаров) обычно задано плотнейшей упаковкой анионных сфер. Все многообразие структур зависит от способа размещения катионов в пустотах между шарами. Л. Полинг предложил изображать структуры не шарами, а координационными многогранниками.

Многогранники получаются при соединении прямыми линиями центров анионов, окружающих катион. Число вершин многогранника равно координационному числу (к. ч.) катиона. Пространственное распределение многогранников наглядно показывает узор распределения катионов. Структуру кристалла можно строить из таких многогранников.

Для плотнейших упаковок (кубической и гексагональной) с координационными числами 4 и 6 многогранниками являются тетраэдр и октаэдр. Пустоты этих многогранников будут октаэдрическими и тетраэдрическими. Если катионные тетраэдры соприкасаются с тетраэдрами, а октаэдры с октаэдрами, то сферы анионов уложены по закону двухслойной (гексагональной) плотнейшей упаковки. Если тетраэдры соприкасаются с октаэдрами и наоборот, то укладка анионов будет трехслойная кубическая. Вершины, по которым соприкасаются многогранники, соответствуют центрам анионов. Если отношения ионных радиусов укладываются в интервал $0,225 < r_A < 0,414$, то катионы занимают тетраэдрические пустоты. Если это отношение находится в пределах $0,414 < r_A < 0,732$, то катионы занимают октаэдрические пустоты.

Доля занятых катионных мест зависит от химической формулы вещества, так как число пустот задано. На N шаров приходится N октаэдриче-

ских (O) и $2N$ тетраэдрических (T) пустот, причем из них N – прямых (вершиной вверх) и N – обратных (вершиной вниз). В структурах с менее плотными упаковками координационные тетраэдры соприкасаются менее плотно. Академик Н. В. Белов определил формы катионных многогранников и построил модели множества сложных структур с редко встречающимися координационными числами.

Основные типы структур. *Структура кристалла – это конкретное расположение частиц в пространстве.* Описать структуру кристалла – значит указать вид, размер частиц и расстояния между ними. Многие структуры похожи между собой, поэтому можно указать лишь относительные размеры между частицами, а не абсолютные.

Структурный тип – это одинаковые с точностью до подобия структуры разных кристаллов. Для описания конкретной структуры нужно знать структурный тип и параметры структуры. В международном структурном справочнике принята следующая классификация структурных типов:

- A** – элементы;
- B** – соединения типа AB ($NaCl$);
- C** – соединения типа AB_2 (CaF_2);
- D** – соединения типа A_nB_m (Al_2O_3);
- E** – соединения, образованные больше чем двумя сортами атомов без радикалов или комплексных ионов, типа ABC ($CuFeS$);
- F** – соединения с двумя или тремя атомными ионами ($NaHF_2$);
- G** – соединения с четырьмя атомными ионами ($CaCO_3$);
- H** – соединения с пятью атомными ионами ($CaWO_4$);
- L** – сплавы;
- S** – силикаты.

Разновидности внутри группы различаются номерами. Рассмотрим некоторые типичные структуры для разных веществ.

Структура меди (тип A). В структурном типе меди кристаллизуются многие металлы: золото, серебро, никель, алюминий, свинец, кальций и др.; некоторые интерметаллические соединения: $AuSb$, ZrH , NiH , Au_2Bi , Au_2Pb и др. (рис. 7.5).

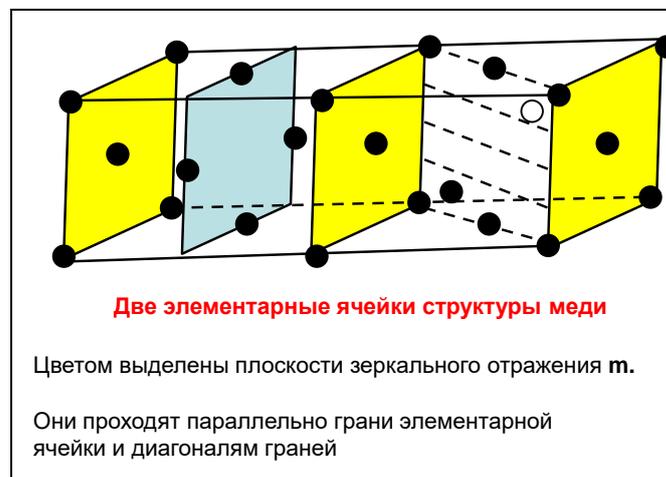


Рис. 7.5

Металлы мягкие, пластичные, легко обрабатываются. Многие из них образуют непрерывные твердые растворы, например Ag–Au, Cu–Au. Элементарная ячейка кристаллов этой группы – ГЦК. Атомы располагаются в вершинах и центрах граней F-ячейки. На элементарную ячейку приходится 4 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами (к. ч. = 12). Координационный многогранник – *кубооктаэдр*. Пространственная группа – $Fm\bar{3}m$.

Структура меди имеет одну правильную систему точек с кратностью, равной 4. Базис (координаты всех атомов в ячейке): $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 0, 1/2]]$, $[[0, 1/2, 1/2]]$. Плотнейшие слои $\{111\}$ перпендикулярны осям 3-го порядка, т. е. направлениям $\langle 111 \rangle$. Каждый атом в слое окружен шестью атомами. Плотнейшая упаковка кубическая, трехслойная – ...ABCABC... . Все пустоты между шарами не заполнены (см. рис. 7.5).

Структура магния (тип A3). В структурном типе магния кристаллизуются гексагональные металлы: кадмий, бериллий, титан, никель, хром и др.; некоторые интерметаллические соединения: $AgCd_3$, $AuCd$, $CuCd_3$, TiH и др.

Элементарная ячейка магния – *гексагональная примитивная*. Она построена на трех трансляциях, две из которых лежат в плотноупакованном слое атомов и составляют между собой угол 120° , третья перпендикулярна этому слою. На элементарную ячейку приходится два атома магния.

Центры атомов располагаются по вершинам правильных шестиугольников: в трех вершинах, через одну, атомы верхнего слоя; в трех других вершинах – атомы нижнего слоя. Каждый атом магния окружен 12 бли-

жайшими атомами: шестью в том же слое; тремя в соседнем слое сверху; тремя в соседнем слое снизу. Координационное число равно **12**. Координационный многогранник – *гексагональный кубооктаэдр* (рис. 7.6).

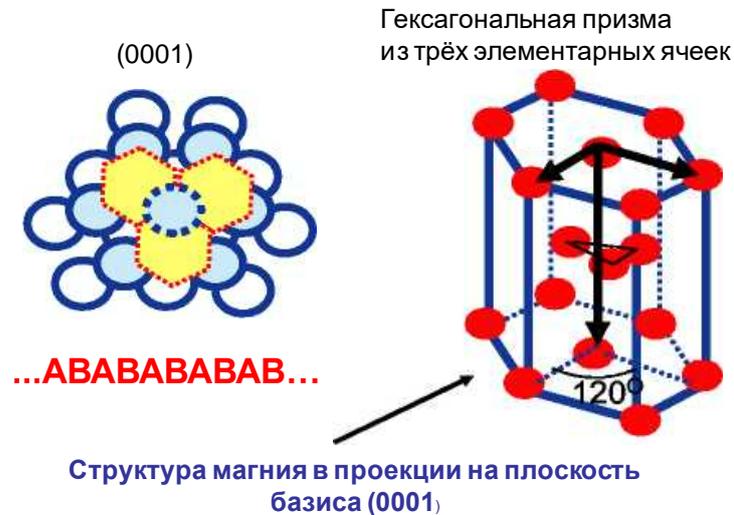


Рис. 7.6

Упаковка гексагональная двухслойная: ...АВАВАВАВ... Кристаллы с плотно упакованной гексагональной структурой легче всего деформируются по плоскостям (1000) и направлениям [1120], соответствующим наиболее плотной упаковке атомов. Пространственная группа магния $R\bar{6}3/mmc$. Атомы магния образуют одну правильную систему точек с кратностью **2**.

Атомы, расположенные в вершинах ячейки, связаны друг с другом трансляциями, а с атомом внутри ячейки – либо осью b_3 , либо плоскостью c . Координаты атомов базиса элементарной ячейки: $[[000]]$, $[[1/3, 2/3, 1/4]]$, $[[2/3, 1/3, 3/4]]$. В идеальных плотноупакованных гексагональных металлах отношение $c/a = 1,633$, хотя сами параметры c и a для разных веществ различны.

Структура вольфрама (тип А2). Вещества, которые относятся к типу А2, имеют ОЦК-решетку. К структурному типу А2 относятся: тугоплавкие металлы (хром, ванадий, тантал, титан, цирконий и др.); щелочные металлы (литий, натрий, калий и др.), щелочно-земельные металлы (кальций, стронций, барий); актиниды (уран, нептуний, плутоний); интерметаллические соединения ($AgZn$, Cu_3Al , $CoAl$) и др. На ОЦК-ячейку приходит-

ся два атома. Пространственная группа – $Im\bar{3}m$. Коэффициент компактности ОЦК-структуры $K = 0,68$. Наиболее упакованы плоскости $\{110\}$ в направлении $\langle 111 \rangle$. Координаты атомов базиса: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$. Значительное число пустот обеспечивает рыхлость структуры и более легкое вхождение примесей.

Структура каменной соли (тип В1). Структуру В1 имеют галогениды щелочных металлов ($NaCl$, $AgBr$, $LiCl$, NaF ...), оксиды переходных элементов (NiO , TiO , FeO ...) и другие соединения.

Структуру типа $NaCl$ можно описать как две ГЦК-решетки, сдвинутые одна относительно другой так, что узел $[[000]]$ одной ячейки совпадает с узлом $[[1/2, 1/2, 1/2]]$ другой ячейки (рис. 7.7). Структура $NaCl$ характеризуется гранецентрированной F-ячейкой Браве: четыре оси 3-го порядка совпадают с телесными диагоналями ячейки, плоскости симметрии m проходят в координатных и диагональных направлениях. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

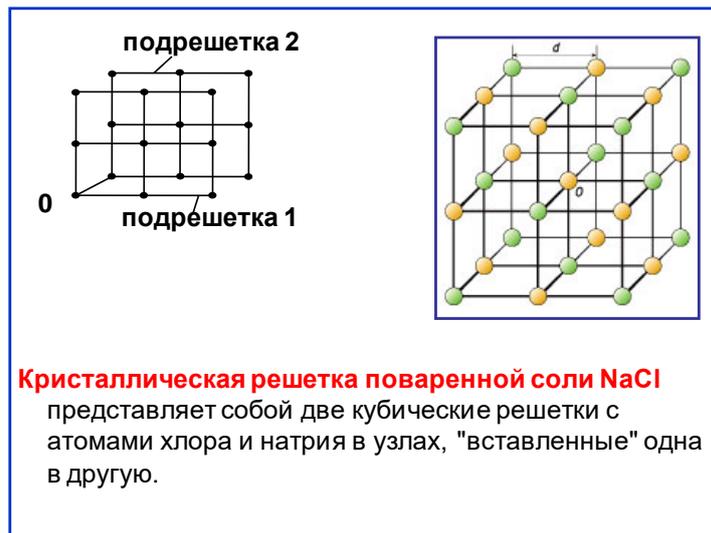


Рис. 7.7

Анионы хлора занимают узлы ГЦК-ячейки Браве и образуют кубическую плотнейшую упаковку. Плотнейшая трехслойная упаковка шаров ...АВСАВС... располагается перпендикулярно оси 3-го порядка. Катионы натрия заполняют все октаэдрические пустоты и также образуют трехслойную плотнейшую упаковку: ...АВСАВС... Тетраэдрические пустоты свободны. Можно сказать, что в структуре $NaCl$ имеются две взаимопр-

никающие плотнейшие упаковки: одна – из атомов хлора, другая – из атомов натрия. Координационный многогранник – октаэдр.

Число ионов натрия равно числу ионов хлора, поэтому октаэдрические пустоты все заполнены, а тетраэдрические – свободны. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия: к. ч. = 6 для NaCl , к. ч. = 6 для Cl_{Na} .

Структура алмаза (тип А4). В структурном типе алмаза кристаллизуются полупроводниковые элементы: германий, кремний и серое олово. Кристаллы принадлежат к классу $m\bar{3}m$, имеют ГЦК-ячейку Браве.

Атомы углерода занимают все узлы ГЦК-ячейки, а также центры половины октантов, на которые можно разбить куб, причем заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке.

Пространственная группа структуры – $Fd\bar{3}m$. Каждый атом окружен четырьмя такими же атомами, расположенными в вершинах тетраэдра: к. ч. = 4. Координационный многогранник – тетраэдр (рис. 7.8).



Рис. 7.8

На одну элементарную ячейку приходится 8 атомов: в вершинах ячейки, на гранях и внутри ячейки ($1 + 3 + 4$). Все атомы составляют одну правильную систему точек. Координаты базиса: $[[000]]$, $[[0, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 1/2, 0]]$, $[[1/4, 1/4, 1/4]]$, $[[1/4, 3/4, 3/4]]$, $[[3/4, 1/4, 3/4]]$, $[[3/4, 3/4, 1/4]]$.

В структуре алмаза нет плотнейшей упаковки, но есть плоскости, упакованные плотнее, чем другие (плоскости $\{111\}$ в направлении диагонали граней куба $[110]$). В структуре алмаза существуют шестисторонние каналы в направлениях $\langle 111 \rangle$, по которым легко может осуществляться диффузия. В точечной группе алмаза есть центр симметрии, который располагается в середине между двумя любыми соседними атомами. Все направления являются неполярными. В кристаллах со структурой алмаза наблюдается анизотропия механических свойств.

Структура графита (тип A9). Графит – гексагональная модификация углерода. Структура графита слоистая: каждый слой (0001) построен одинаково из гексагональных ячеек. Каждый слой смещен по отношению к двум соседним, точно повторяющим друг друга, на половину большой диагонали гексагона. Структура двухслойная с чередованием слоев ...АВАВАВ... Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями – слабые вандерваальсовы связи (рис. 7.9).

Элементарная ячейка графита

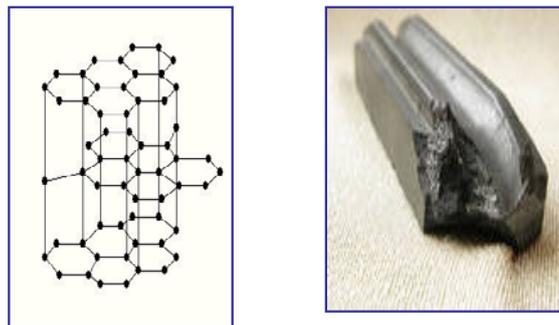


Рис. 7.9

Ниже температуры Кюри эти соединения являются сегнетоэлектриками, антисегнетоэлектриками, пироэлектриками и пьезоэлектриками. Они очень широко применяются в технике.

Структура корунда (тип D5). Структуру корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно описать как ромбоэдрическую деформированную структуру NaCl, в которой ион натрия или ион хлора заменен на группу Al_2O_3 . Двухвалентные ионы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку ...АВАВАВ... . Трехвалентные ионы алюминия заполняют $\frac{2}{3}$ окта-

эдрических пустот, лежащих в направлениях [1010]. Корунд кристаллизуется в классе $3m$ тригональной сингонии. Пространственная группа – $R\bar{3}c$. Сильное электростатическое притяжение катионов алюминия и анионов кислорода наряду с плотной упаковкой обуславливает высокую твердость корунда: по твердости он уступает только алмазу.

Чистые кристаллы корунда прозрачны и бесцветны. Примеси, которые легко входят в структуру корунда, окрашивают его в разные цвета. Примесь хрома придает корунду красный цвет (рубин). Рубин – кристалл корунда, в котором часть ионов алюминия изоморфно замещена трехвалентными ионами хрома. Цвет рубина зависит от концентрации примеси хрома: от бледно-розового до темно-красного (если хрома свыше 8 %, цвет рубина становится зеленым). Примесь титана придает корунду синий цвет (сапфир). Примесь кобальта и урана окрашивает корунд в зеленый цвет, а примеси железа, никеля и титана – в желтый.

7.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Для одного и того же элемента ионный радиус ...

1) уменьшается с увеличением отрицательного заряда и возрастает с увеличением положительного заряда;

2) возрастает с увеличением отрицательного заряда и уменьшается с увеличением положительного заряда;

3) не зависит от величины отрицательного заряда и уменьшается с увеличением положительного заряда;

4) возрастает с увеличением отрицательного заряда и не зависит от величины положительного заряда.

2. Координационный многогранник – фигура, составленная ...

1) из однотипных соседних элементарных ячеек;

2) соседних атомов (ионов) разного сорта;

3) однотипных соседних примитивных ячеек;

4) однотипных соседних атомов (ионов).

3. Структура алмаза ...

1) к. ч. = 3; к. м. – треугольник;

2) к. ч. = 2; к. м. – тетраэдр;

3) к. ч. = 4; к. м. – тетраэдр;

4) к. ч. = 12; к. м. – кубооктаэдр.

4. Определение химической (стехиометрической) формулы вещества основано на подсчете числа атомов ...

- 1) каждого сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку;
- 2) одного сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку;
- 3) каждого сорта, приходящихся на один моль кристалла;
- 4) каждого сорта, приходящихся на единицу объема кристалла.

5. Стехиометрическая формула каменной соли запишется в виде ...

- 1) AB_2 ;
- 2) $(AB)_2$;
- 3) A_2B ;
- 4) AB .

6. В состоянии минимума потенциальной энергии кристаллической структуры координационное число принимает ...

- 1) максимальное значение;
- 2) минимальное значение;
- 3) какое угодно значение;
- 4) значение, равное нулю.

7. Коэффициент компактности структуры равен отношению объема ...

- 1) кристалла к объему всех частиц;
- 2) всех частиц шарообразной формы к объему кристалла;
- 3) всех частиц шарообразной формы к объему одного моля кристалла;
- 4) всех частиц шарообразной формы к единице объема кристалла.

8. Двухслойная упаковка представляет собой ряд ...

- 1) ... $AB_2AB_2AB_2$...;
- 2) ... $A_2BA_2BA_2B$...;
- 3) ... $(AB)_2(AB)_2(AB)_2$...;
- 4) ... $ABABAB$...

9. Трехслойная упаковка представляет собой ряд ...

- 1) ... $ABAABAABA$...;
- 2) ... $ABCABCABC$...;
- 3) ... $(ABC)_2(ABC)_2(ABC)_2$...;
- 4) ... $ABBAVBVAVV$...

10. Двухслойная и трехслойная плотнейшие упаковки характерны ...

- 1) для ГПУ и ГЦК-структур;
- 2) ГЦК и ГПУ-структур;
- 3) ГПУ и ОЦК-структур;
- 4) ОЦК и ГЦК-структур.

11. Координационное число, равное ..., – главный признак плотнейшей упаковки.

- 1) 2;
- 2) 8;
- 3) 12;
- 4) 6.

12. В плотнейших упаковках коэффициент компактности равен ...

- 1) 74 %;
- 2) 57 %;
- 3) 85 %;
- 4) 100 %.

13. Структура меди (тип А) характеризуется следующими параметрами ...

1) элементарная ячейка – ОЦК, к. ч. = 2, к. м. – кубооктаэдр, упаковка – ... АВАВ ...;

2) элементарная ячейка – ГПУ, к. ч. = 12, к. м. – кубооктаэдр, плотнейшая упаковка – ... АВАВ ...;

3) элементарная ячейка – ГЦК, к. ч. = 12, к. м. – кубооктаэдр, плотнейшая упаковка – ...АВСАВС...;

4) элементарная ячейка – ГЦК, к. ч. = 8, к. м. – кубооктаэдр, плотнейшая упаковка – ... АВСАВС

14. Структура графита (тип А9) характеризуется следующими параметрами ...

1) элементарная ячейка – гексагональная с чередованием слоев (0001) ...АВСАВСАВС..., число атомов в ячейке – 4, в одном слое к. ч. = 3 и 12, в соседних слоях к. ч. = 3 и 2;

2) элементарная ячейка – гексагональная с чередованием слоев (0001) ...АВАВАВ..., число атомов в ячейке – 8, в одном слое к. ч. = 3 и 12, в соседних слоях к. ч. = 3 и 2;

3) элементарная ячейка – гексагональная с чередованием слоев (1111) ...АВАВАВ..., число атомов в ячейке – 4, в одном слое к. ч. = 3 и 12, в соседних слоях к. ч. = 3 и 2;

4) элементарная ячейка – гексагональная с чередованием слоев (0001) ...АВАВАВ..., число атомов в ячейке – 4, в одном слое к. ч. = 3 и 12, в соседних слоях к. ч. = 3 и 6.

ГЛАВА 8. КРИСТАЛЛОФИЗИКА

8.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Обратная решетка. Каждой кристаллографической структуре соответствуют две решетки – *прямая* и *обратная*. Прямая решетка представляет собой трехмерную периодическую сетку, в узлах которой расположены реальные частицы вещества. *Прямой пространственной решетке из семейства плоскостей $\{hkl\}$ соответствует обратная трехмерная решетка из точек $[[hkl]]^*$.*

Каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает один узел в обратной решетке $[[hkl]]^*$ вдоль направления, перпендикулярного к этой плоскости.

Направление вектора обратной решетки H_{hkl} совпадает с направлением отражения рентгеновских лучей от семейства плоскостей $\{hkl\}$. Каждый узел обратной решетки соответствует возможному их отражению от плоскостей прямой решетки кристалла. Если расстояние между плоскостями $\{hkl\}$ в прямой решетке обозначить через d , то расстояние между узлами в обратной решетке будет $1/d$.

Принцип построения обратной решетки. Каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки: **прямая** и **обратная**. Прямая кристаллическая решетка строится на векторах трансляций a, b, c , обратная – на векторах трансляций a^*, b^*, c^* . Прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке, и наоборот.

1. Векторы трансляций обратной решетки a^*, b^*, c^* вычисляются по соответствующим формулам:

$$\vec{a}^* = \vec{b} \times \vec{c};$$

$$\vec{b}^* = \vec{c} \times \vec{a};$$

$$\vec{c}^* = \vec{a} \times \vec{b}.$$

Модули векторов обратной решетки a^*, b^*, c^* :

$$a^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})};$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})};$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}.$$

Это означает, что вектор \vec{a}^* перпендикулярен к плоскости, в которой находятся векторы \vec{b}^* и \vec{c}^* . Вектор \vec{b}^* перпендикулярен к плоскости векторов \vec{a}^* и \vec{c}^* . Вектор \vec{c}^* перпендикулярен к плоскости векторов \vec{a}^* и \vec{b}^* . Тройка векторов \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* составляет правый винт.

2. Для векторов обратной решетки \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* справедливы соотношения:

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1;$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0.$$

3. Семейству плоскостей прямой решетки отвечает сетка точек (узлов) обратной решетки, причем ось зоны прямой решетки нормальна к плоскости сетки обратной решетки. По-другому: *прямой пространственной решетке из плоскостей $\{HKL\}$ отвечает обратная решетка из точек $[[HKL]]^*$* (рис. 8.1).

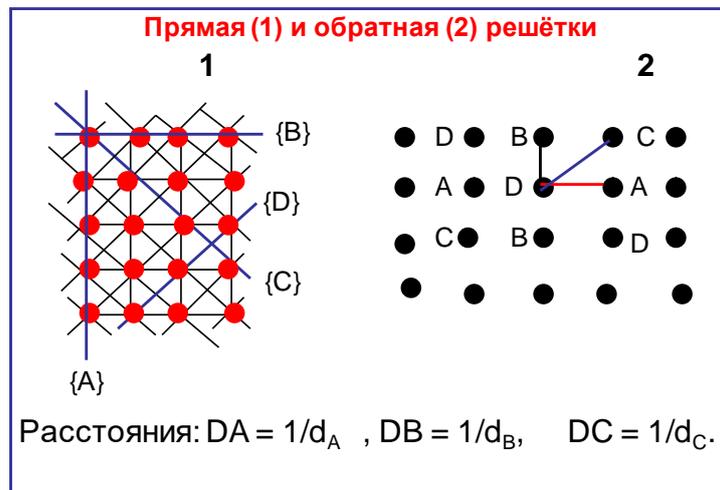


Рис. 8.1

4. Каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает один узел в обратной решетке $[[hkl]]^*$ вдоль направления, перпендикулярного к этой плоскости.

5. Вектор обратной решетки \mathbf{H}_{hkl}^* перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки и определяется следующим образом:

$$\mathbf{H}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$

6. Модуль вектора обратной решетки H_{hkl}^* равен обратной величине расстояния d между плоскостями $\{hkl\}$ прямой решетки:

$$H_{hkl}^* = \left| h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right| = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

Направление вектора обратной решетки \mathbf{H}_{hkl} совпадает с направлением отражения рентгеновских лучей от семейства плоскостей $\{hkl\}$. Если расстояние между плоскостями $\{hkl\}$ в прямой решетке обозначить через d , то расстояние между узлами в обратной решетке будет $1/d$ (рис. 8.1).

7. Объем элементарной ячейки обратной решетки обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки (и наоборот).

$$V^* = \vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*) = \frac{1}{V};$$

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \frac{1}{V^*}.$$

8. Форма прямых ячеек в обратном пространстве: для простой кубической решетки прямые и обратные ячейки совпадают; ГЦК прямой решетки является ОЦК обратной решетки; ОЦК прямой решетки является ГЦК обратной решетки.

Физический смысл обратной решетки. Понятие об обратной решетке вводится для периодического распределения отражающей способности кристалла по отношению к рентгеновским лучам. Отражение рентгеновских лучей от плоскостей структуры кристалла описывается законом Вульфа – Брэггов:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda.$$

Из этого условия вытекает, что при постоянной длине волны большой величине d отвечает малый угол θ . Чем больше межплоскостное расстоя-

ние, тем ближе направление отраженных лучей к направлению падающего луча. Отражения рентгеновских лучей от бесконечно протяженных идеальных кристаллов должны быть точечными. *Каждый узел обратной решетки соответствует возможному отражению от плоскостей прямой решетки кристалла.*

Направление вектора H_{hkl}^* обратной решетки совпадает с направлением отражения от плоскостей $\{hkl\}$, а n -й узел обратной решетки в этом ряду отвечает отражению n -го порядка от этих плоскостей. На основании представления об обратной решетке Эвальд решил основную задачу рентгеноструктурного анализа: *определение направлений, в которых могут возникнуть дифракционные максимумы при падении рентгеновских лучей на кристалл.* Построение Эвальда дает возможность определять, в каких направлениях возникнет отраженный луч при падении на кристалл рентгеновского излучения. Если сфера Эвальда радиусом $1/\lambda$ проходит через узел, принятый за начало координат обратной решетки, то отраженный луч пойдет в направлении другого узла обратной решетки, обязательно лежащего на сфере Эвальда (рис. 8.2).

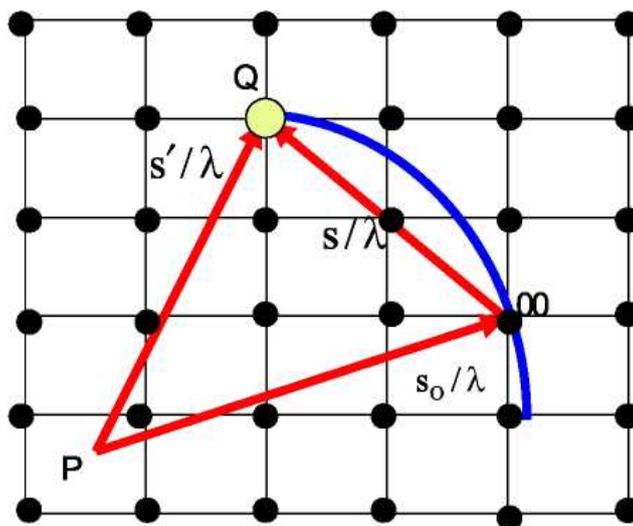


Рис. 8.2

Рассмотрим падение рентгеновского луча на кристалл в направлении CO (рис. 8.3). Точка O – начало координат обратной решетки. CN – направление нормали к плоскостям $\{hkl\}$. Проведем из точки C сферу Эвальда (сферу отражения) радиусом $1/\lambda$.

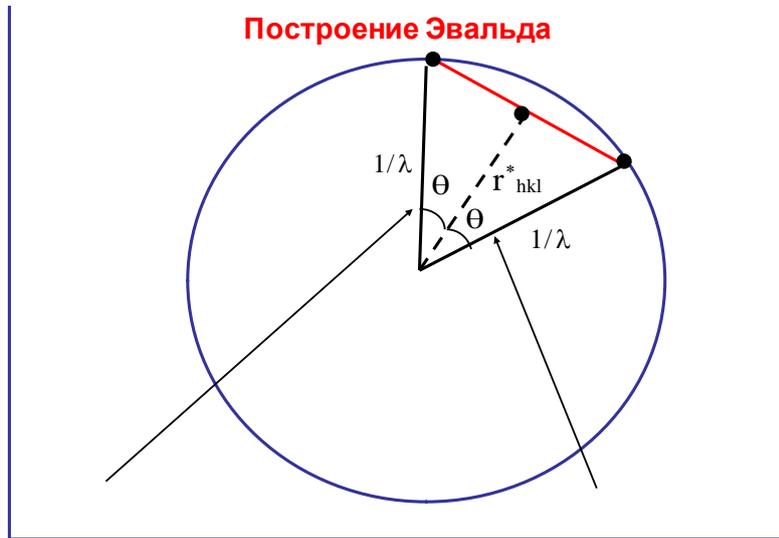


Рис. 8.3

В самом деле: $OC = AC = 1/\lambda$.

$$CN = \frac{AO}{2};$$

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \sin \theta = \frac{n}{2d};$$

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda.$$

Таким образом, закон Вульфа – Брэггов удовлетворяется для любого узла, находящегося на сфере Эвальда.

В заключение отметим, что гномоническая проекция кристалла – это сечение обратной решетки плоскостью проекций. Для построения обратной решетки достаточно продолжить векторы узлов обратной решетки до пересечения с плоскостью проекций. Нормаль к плоскости (hkl) совпадает с вектором H_{hkl}^* обратной решетки.

Основные формулы структурной кристаллографии.

1. Межплоскостные расстояния для семейства плоскостей (hkl) :

$$d_{hkl} = \frac{1}{|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*|} = \frac{1}{|\vec{H}_{hkl}^*|};$$

а) для кубической сингонии:

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{1}{a^2}};$$

б) для тетрагональной сингонии:

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{(h^2 + k^2) \cdot \frac{1}{a^2} + l^2 \cdot \frac{1}{c^2}};$$

в) для гексагональной сингонии:

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{(h^2 + k^2 + hk) \cdot \left(\frac{2}{a\sqrt{3}}\right)^2 + l^2 \cdot \frac{1}{c^2}}.$$

2. Объем элементарной ячейки: $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$.

а) для кубической сингонии: $V = a^3$;

б) для тетрагональной сингонии: $V = a^2c$;

в) для гексагональной сингонии: $V = 0,866a^2c$;

г) для ромбической сингонии: $V = abc$.

3. Угол между двумя плоскостями $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ находится как угол между их обратными векторами:

$$\cos \varphi = \frac{\vec{H}_1^* \cdot \vec{H}_2^*}{|\vec{H}_1^*| \cdot |\vec{H}_2^*|};$$

$$H_2^* = h_2\vec{a}^* + k_2\vec{b}^* + l_2\vec{c}^*.$$

В кубической сингонии:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}.$$

Предельными группами симметрии (группами Кюри) называются точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии бесконечного порядка. Кюри показал, что имеется 7 предельных точечных групп. Сим-

метрия каждой из них наглядно изображается соответствующей геометрической фигурой.

1. Группа ∞ содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка. Ей соответствует *равномерно вращающийся конус* (рис. 8.4). Группа является полярной и энантиоморфной, так как конус может вращаться вправо и влево. Группа ∞ является предельной для кристаллографических групп 6, 4, 3, 2, 1.

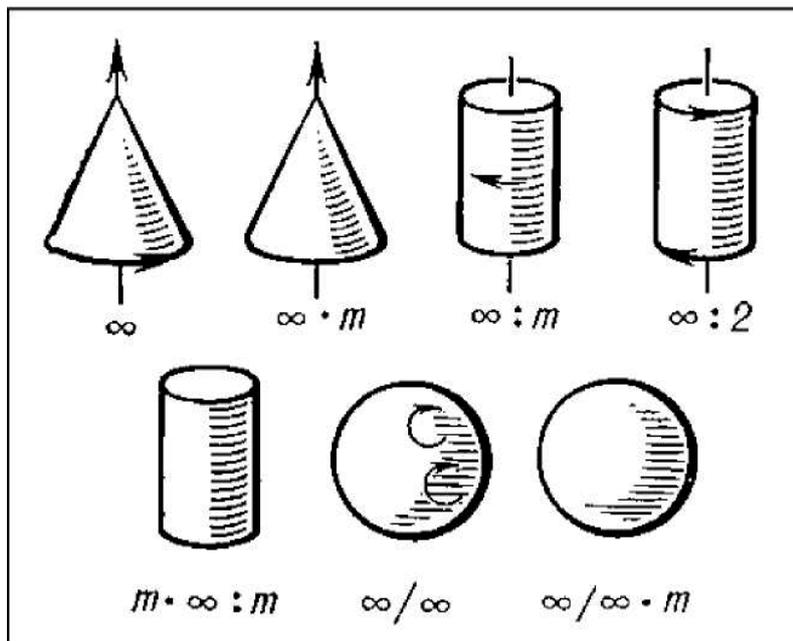
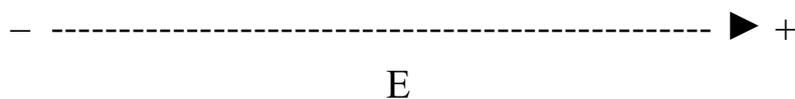


Рис. 8.4

2. Группа ∞m содержит ось бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии. Эту группу символизирует **покоящийся круговой конус** (рис. 8.4). Группа ∞m полярна, но не энантиоморфна (энантиоморфные фигуры – это левые и правые фигуры, которые можно совместить друг с другом только путем зеркального отражения).

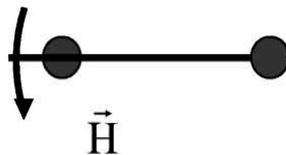
Такова симметрия однородного электрического поля: вектор напряженности можно изобразить полярной стрелкой.



Положительный и отрицательный заряды физически различны, поэтому концы стрелки совместить нельзя. Вдоль стрелки проходит много продольных плоскостей, но ни одной поперечной плоскости симметрии.

3. Группа ∞/m содержит ось симметрии бесконечного порядка, поперечную плоскость симметрии и центр инверсии – это симметрия *вращающегося цилиндра*: по часовой стрелке и против часовой стрелки (рис. 8.4). Ось симметрии является неполярной: оба конца можно совместить путем отражения в поперечной плоскости симметрии.

В группе нет энантиоморфных форм, так как лево- и правовращающиеся цилиндры можно совместить друг с другом, отражая в центре инверсии или просто перевернув и наложив их без отражения. Такой симметрией обладает магнитное поле постоянного магнита и прямого тока. Северный и южный полюсы магнитного поля преобразуются друг в друга с помощью операции симметрии, присущей самому магнитному полю. Они равны друг другу и неразделимы. Круговая стрелка указывает направление вращения. У такой стрелки есть поперечная плоскость симметрии, но нет продольных плоскостей.



Симметрия электрического и магнитного полей совершенно разная: она заложена в самих уравнениях Максвелла. Силовые линии электрического поля не замкнуты: начинаются на положительных и заканчиваются на отрицательных зарядах. Силовые линии магнитного поля замкнуты из-за отсутствия магнитных зарядов и зеркального равенства полюсов магнита.

4. Группа $\infty/2$ содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число поперечных осей 2-го порядка. Группа представляется *цилиндром*, концы которого закручены в разные стороны (рис. 8.4). В группе $\infty/2$ возможен энантиоморфизм. Такая симметрия характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде.

5. Группа ∞/mmm содержит одну ось бесконечного порядка, одну поперечную ось и бесконечное множество продольных осей симметрии, бес-

конечное множество продольных осей 2-го порядка и центр симметрии. Группа изображается *покоящимся цилиндром* или *стрелкой с одинаковыми концами* (рис. 8.4). Такова симметрия одноосного сжимающего или растягивающего усилия.

6. Группа ∞/∞ содержит центр симметрии и бесконечное множество осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Эта группа описывает симметрию *обычного шара* (рис. 8.4). Это симметрия скалярных воздействий: гидростатического сжатия или однородного нагрева.

7. Группа $\infty/\infty m$ содержит бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка, не имеет плоскостей и центра симметрии. Эту группу изображают *шаром*, у которого все диаметры закручены по правому или левому винту. Это кручение находится в соответствии с правой или левой энантиоморфной формой (рис. 8.4). Такова симметрия удельного вращения плоскости поляризации в изотропной среде.

32 точечные группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами семи предельных групп. Так, подгруппами предельной группы ∞m являются: $6mm$, $4mm$, $3m$, $mm2$, m , 1 , ∞ . Подгруппами предельной группы ∞ являются точечные группы 6 , 4 , 3 , 2 , 1 .

Основной принцип симметрии в кристаллофизике. Характерной особенностью физических свойств кристаллов являются их анизотропия и симметрия. Задача кристаллофизики – установление общих закономерностей симметрии и термодинамических закономерностей для физических свойств кристаллов. Математический аппарат кристаллофизики основан на тензорном исчислении и теории групп.

Кристаллофизика устанавливает закономерности, общие для самых различных свойств кристаллов. Она изучает зависимость свойств кристалла от внешних воздействий и тесно связана с кристаллохимией и учением о росте кристаллов.

Принцип Ф. Неймана: группа симметрии любого физического свойства кристалла должна включать в себя точечную группу симметрии самого кристалла; физическое свойство кристалла может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл, но оно обязательно должно включать в себя и симметрию точечной группы кристалла.

Смысл принципа Неймана состоит в том, что преобразование симметрии, свойственное кристаллу, не может изменить его физические свойства. Из-за анизотропии кристалла его свойства по разным направлениям различны. Однако при симметричных преобразованиях кристалл должен оставаться тождественным в отношении как геометрических, так и физических свойств.

Влияние симметрии на все физические явления определяется общим принципом симметрии (принципом Кюри), который является универсальным и применимым ко всем физическим явлениям.

Принцип Кюри:

– если определенные причины вызывают соответствующие следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях, причем следствия могут обладать более высокой симметрией, чем вызвавшие их причины;

– если в каких-либо явлениях обнаруживается диссимметрия (нарушение, расстройство симметрии), то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах, их породивших;

– все элементы симметрии кристалла являются в то же время элементами симметрии любого его физического свойства;

– наоборот, элементы симметрии каждого физического свойства должны включать элементы макроскопической симметрии кристалла.

Кюри показал, что не только кристаллы, но и физические явления и воздействия могут иметь симметрию, которая описывается семью предельными группами симметрии (или группами Кюри). Для изучения физических свойств кристаллов нужно знать, какой предельной группе подчинена точечная группа симметрии данного кристалла.

Свойства кристалла, подвергнутого внешнему воздействию, определяются *принципом суперпозиции Кюри: когда различные внешние воздействия или воздействия и явления накладываются друг на друга, образуя единую систему, их диссимметрии складываются так, что в результате остаются лишь общие элементы симметрии.*

Для примера рассмотрим квадрат, который имеет симметрию $4mm$, и равносторонний треугольник с симметрией $3m$. В общей геометриче-

ской фигуре, составленной из квадрата и треугольника, остается лишь одна плоскость симметрии, общая для них, – плоскость m . У квадрата нет оси 3-го порядка, у треугольника нет оси 4-го порядка. В сложной фигуре эти диссимметрии (совокупности отсутствующих элементов) сложились (рис. 8.5).

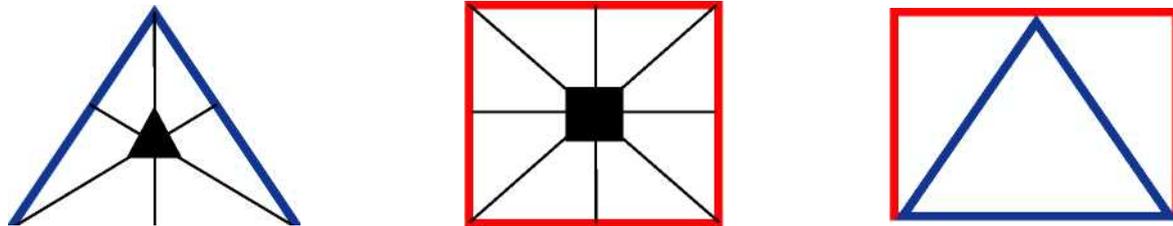


Рис. 8.5

Находящийся под внешним воздействием кристалл сохраняет те действия симметрии, которые являются общими: для кристалла в отсутствие воздействия и для воздействия в отсутствие кристалла. Используя геометрическое представление симметрии явлений, можно рассматривать воздействие на кристалл как сложение геометрических фигур с помощью проекций.

Принцип тензорного исчисления. Для описания физических свойств кристаллов пользуются правовинтовой системой координат. Для кубической, тетрагональной и ромбической сингоний оси этой кристаллографической системы координат X_1 , X_2 и X_3 совпадают с осями X , Y , Z . Уравнения, описывающие одно и то же явление, записываются по-разному в разных системах координат.

Чтобы прийти к единому результату, нужно знать правила перехода из одной системы координат в другую. Эти преобразования особенно важны в кристаллофизике, поскольку характерной особенностью кристаллов является анизотропия их свойств. *В изотропных веществах* свойства не зависят от направления, поэтому описываются *скалярными* величинами. *В кристаллах* они должны описываться *векторными* и *тензорными* величинами. В кристаллах направление воздействия и направление явления, вызванного этим воздействием, могут не совпадать вследствие анизо-

тропии его свойств. Взаимную связь между воздействием и достигнутым эффектом (измеряемым явлением) можно представить соотношением

$$\text{явление} = \text{свойство} - \text{воздействие}.$$

1. Если воздействие и вызванное им явление изотропны, то и соответствующее свойство изотропно (скалярно). Скалярные величины (*тензоры нулевого ранга*) не меняются при переходе от одной системы координат к другой. К ним относятся: масса, плотность, температура, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия. Тензор нулевого ранга, следовательно, описывает такие свойства, как плотность, сжимаемость, теплоемкость.

2. Если при изотропном воздействии на кристалл возникающее явление имеет векторный характер, то соответствующее свойство будет векторным.

Вектор (*тензор первого ранга*) определяется тремя компонентами по осям координат. При переходе от прямоугольной системы координат X_1, X_2, X_3 к новой, также прямоугольной X'_1, X'_2, X'_3 , но отличающейся от прежней поворотом на угол φ и имеющей с ней общее начало, векторная величина \vec{a} преобразуется по закону:

$$\vec{a}'_i = C_{ik} a_k,$$

где $C_{ik} = \cos(X'_i X_k)$; символы $i, k = 1, 2, 3$;

a_1, a_2, a_3 – компоненты вектора \vec{a} ;

a'_1, a'_2, a'_3 – компоненты вектора \vec{a}' .

Угол поворота считается положительным, если при наблюдении из положительного конца оси в направлении к началу координат поворот от старой оси к новой происходит против часовой стрелки. Например:

$$a'_1 = a_1 \cos(\vec{X}'_1 \vec{X}_1) + a_2 \cos(\vec{X}'_2 \vec{X}_2) + a_3 \cos(\vec{X}'_3 \vec{X}_3);$$

$$a'_1 = C_{11}A_1 + C_{12}A_2 + C_{13}A_3.$$

Для обратного перехода:

$$\vec{a}_i = C_{ki} \vec{a}'_k.$$

Все равенства можно записать с помощью таблицы косинусов:

	X_1	X_2	X_3
X'_1	c_{11}	c_{12}	c_{13}
X'_2	c_{21}	c_{22}	c_{23}
X'_3	c_{31}	c_{32}	c_{33}

Тензор первого ранга описывает следующие свойства: пирозлектрический коэффициент, электрокалорийный коэффициент, теплоту поляризации; электрическую поляризацию при гидростатическом сжатии.

Свойства кристалла, связывающие воздействие и явления, описываются тензорами больших порядков: второго, третьего и т. д. Так, *тензор второго ранга* имеет $9 = 3^2$ независимых компонент:

$$\vec{a}_{ij} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Тензоры второго ранга преобразуются по закону, записанному в виде символического равенства

$$\vec{a}_{ik} = C_{il} C_{km} a_m,$$

где $i, k, l, m = 1, 2, 3$; C – косинусы углов между осями старых и новых систем координат.

Тензор второго ранга связывает два вектора или скаляр и тензор первого ранга. Тензор второго ранга, связывающий два вектора, описывает свойства: диэлектрические проницаемость и восприимчивость, магнитные проницаемость и восприимчивость, удельные электропроводность и сопротивление, коэффициент теплопроводности, тепловое сопротивление, термоэлектрические коэффициенты. Тензор второго ранга, который связывает скаляр и тензор первого ранга, описывает следующие свойства:

деформацию при гидростатическом сжатии, тепловое расширение, термическое напряжение, термоэлектрические коэффициенты Пельтье.

Тензор третьего ранга имеет $27 = 3^3$ компонент и связывает вектор и тензор второго ранга. Тензор третьего ранга описывает свойства: модули прямого и обратного пьезоэлектрического эффекта; коэффициент линейного электрооптического эффекта; постоянную Холла.

Тензор четвертого ранга имеет $81 = 3^4$ компонент и связывает два тензора второго ранга. Тензор четвертого ранга описывает свойства: квадратичный электрооптический эффект, электрострикцию, эффект Коттона – Муттона, коэффициент магнитострикции, пьезооптический коэффициент, коэффициенты упругости.

Для свойств, описываемых тензорами более высоких порядков, многие компоненты векторов оказываются равными нулю или равными друг другу. Чтобы применить на практике физическое свойство кристалла, нужно знать о том, изотропно оно или анизотропно: во втором случае нужно установить характер анизотропии; определить ранг тензора; установить связь тензора с симметрией кристалла.

Симметрия физического свойства кристалла тесно связана с кристаллографической симметрией этого кристалла, а именно с его точечной группой (классом) симметрии. Чем ниже симметрия кристалла, тем сложнее анизотропия его свойств. Чтобы измерить тензорное свойство кристалла, надо сделать столько независимых измерений, сколько независимых компонент содержит тензор этого свойства. Число компонент тензора значительно уменьшается благодаря законам термодинамики и симметрии кристалла. Пример: для тензора четвертого порядка число независимых компонент для упругих констант кристалла уменьшается с 81 до 21 и далее уменьшается из-за симметрии кристалла. Чем выше симметрия, тем меньше число независимых компонент: в кубической сингонии их всего три.

Антисимметрия. Преобразования антисимметрии вводятся для объектов, имеющих свойство менять знак. Примером антисимметрии может служить существование положительного и отрицательного электрического заряда. Операции антисимметрии преобразуют объект в симметрично

эквивалентное положение и одновременно изменяют его знак. Реально к таким объектам относятся:

- электрон и позитрон;
- проводник в диэлектрике и диэлектрик в проводнике;
- капля воды в воздухе и пузырек воздуха в воде;
- фотографические негатив и позитив;
- электрон и дырка в полупроводнике;
- формы роста и растворения кристаллов.

Антиравными считаются фигуры, геометрически равные, но имеющие разный знак. Группы преобразований, в которые входят операции антисимметрии, называются *черно-белыми группами*.

Для конечных кристаллографических фигур существует 58 точечных *черно-белых* групп. Введение антисимметричной трансляции увеличивает число ячеек Браве на плоскости от 5 до 10, а в пространстве вместо 14 серых ячеек Браве получается 36 черно-белых ячеек Браве. Существует 1651 черно-белая группа, куда входят 230 известных пространственных групп.

Понятие антисимметрии играет существенную роль при определении структуры кристаллов и симметрии элементарных частиц. С помощью черно-белой симметрии описываются некоторые физические свойства кристаллов, например их магнитные свойства.

8.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислить максимальный радиус сферы Эвальда для рентгеновской медной трубки, работающей при напряжении 800 В.

Ответ: $6,44 \cdot 10^8$ м.

2. Вычислить радиус сферы Эвальда для монохроматического рентгеновского излучения хромовой трубки, длина волны которого равна 0,23 нм.

Ответ: $4,35 \cdot 10^9$ м.

3. Вычислить длину вектора обратной решетки для кристалла алюминия, имеющего ГЦК-ячейку с параметром $a = 0,405$ нм для плоскости (100).

Ответ: $2,47 \cdot 10^9$ м.

4. Вычислить длину вектора обратной решетки для плоскости (111) кристалла брома, имеющего ромбическую элементарную ячейку с параметрами $a = 0,667$ нм, $c/a = 1,307$, $b/a = 0,672$.

Ответ: $2,79 \cdot 10^9$ м.

5. Вычислить объем элементарной ячейки кристалла брома по данным предыдущей задачи.

Ответ: $0,26$ нм³.

6. Вычислить объем элементарной ячейки обратной решетки для кристалла бериллия, имеющего гексагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 0,229$ нм, $c/a = 1,567$.

Ответ: $61,34$ нм⁻³.

7. Вычислить угол между плоскостями (200) и (310) кристалла хрома, имеющего ОЦК-решетку.

Ответ: $18,4^\circ$.

8. Вычислить угол между плоскостями (111) и (301) кристалла серебра, имеющего ГЦК-решетку.

Ответ: $43,1^\circ$.

8.3. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Каждой плоскости (HKL) прямой решетки отвечает в обратной решетке ...

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1) узел $[[HKL]]$; | 2) направление $[HKL]$; |
| 3) плоскость $(HKL)^*$; | 4) узел $[[HKL]]^*$. |

2. Трансляции обратной решетки определяются через трансляции прямой решетки как ...

- | | |
|--|---|
| 1) $\vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}$; | 2) $\vec{a}^* = \vec{b} \times \vec{c}$; |
| 3) $\vec{a}^* = \vec{b} + \vec{c}$; | 4) $\vec{a}^* = \vec{b} - \vec{c}$. |

3. Для объемов прямой и обратной решетки справедливыми являются соотношения ...

- | | |
|---|--|
| 1) $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$; | 2) $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} - \vec{c})$; |
| 3) $V = \vec{a} (\vec{b} + \vec{c})$; | 4) $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \cdot \vec{c})$. |

4. Предельными группами симметрии (группами Кюри) называются точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии ... порядка.

- 1) второго; 2) третьего; 3) шестого; 4) бесконечного.

5. Предельных групп симметрии имеется ...

- 1) семь; 2) восемь; 3) пять; 4) десять.

6. Группа ∞ содержит ... симметрии бесконечного порядка.

- 1) одну ось; 2) две оси; 3) три оси; 4) четыре оси.

7. Группу ∞m символизирует ...

- 1) вращающийся круговой конус; 2) покоящийся цилиндр;
3) вращающийся цилиндр; 4) покоящийся круговой конус.

8. Группа $\infty 2$ представляется ...

1) покоящимся цилиндром, концы которого закручены в разные стороны;

- 1) вращающимся цилиндром;
2) покоящимся цилиндром;
3) вращающимся конусом.

9. Группа ∞/mmm изображается ...

- 1) покоящимся шаром; 2) вращающимся конусом;
3) покоящимся конусом; 4) покоящимся цилиндром.

10. Группа ∞/∞ описывает симметрию ...

- 1) покоящегося шара; 2) покоящегося конуса;
3) покоящегося цилиндра; 4) вращающегося цилиндра.

11. Группа $\infty/\infty m$ содержит ...

1) бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка;
2) бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка и центр симметрии;

- 3) бесконечное множество плоскостей и центр симметрии;
4) бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка.

12. Группу $\infty/\infty m$ изображают ...

1) шаром, у которого все диаметры закручены по правому или левому винту;

- 2) покоящимся шаром;

- 3) покоящимся конусом;
- 4) покоящимся цилиндром.

13. Самой характерной особенностью физических свойств кристаллов является их ...

- 1) симметрия;
- 2) анизотропия и симметрия;
- 3) анизотропия;
- 4) изотропность и симметрия.

14. Принцип Кюри означает, что все элементы симметрии кристалла ...

- 1) не являются элементами симметрии любого его физического свойства;
- 2) частично являются элементами симметрии любого его физического свойства;
- 3) являются в то же время элементами симметрии любого его физического свойства;
- 4) не имеют никакого отношения к элементам симметрии любого его физического свойства.

15. В изотропных веществах все физические свойства описываются ...

- 1) векторными величинами;
- 2) скалярными и векторными величинами;
- 3) скалярными и векторными произведениями величин;
- 4) скалярными величинами.

16. Тензор второго ранга имеет матрицу ...

- 1) $\vec{a}_{ij} = |a_1 \ a_2 \ a_3|;$
- 2) $\vec{a}_{ij} = |a_{11} a_{22} a_{33}|;$
- 3) $\vec{a}_{ij} = |a_{11} a_{12} a_{13}|;$
- 4) $\vec{a}_{ij} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.$

17. Тензор второго ранга связывает ...

- 1) два вектора или скаляр и тензор первого ранга;
- 2) два вектора;
- 3) скаляр и тензор первого ранга;
- 4) две скалярные величины или вектор и тензор первого ранга.

18. Тензор третьего ранга имеет независимых компонент ...

- 1) $3^1;$
- 2) $3^0;$
- 3) $3^3;$
- 4) $3^2.$

ГЛАВА 9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

9.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Зонная теория кристаллических тел. Состояние любой квантовой частицы можно определить, решая соответствующее уравнение Шредингера. Поскольку для описания ряда свойств кристалла нужно знать только состояние его валентных электронов, то многоэлектронная задача сводится, благодаря упрощениям, к одноэлектронной задаче о движении одного электрона в так называемом самосогласованном поле кристалла (модель свободных электронов в металле).

Упрощения этой модели сводятся к следующим положениям:

1. Рассматривается только движение электронов в поле неподвижных ядер.

2. Взаимодействие одного электрона с остальными электронами рассматривается как взаимодействие этого электрона с усредненным пространственным распределением заряда всех.

Модель свободных электронов не давала ответа на вопрос, почему одни твердые тела являются проводниками, другие – изоляторами. Дальнейшим этапом в развитии электронной теории явилась *зонная теория* твердых тел.

Расщепление энергетических уровней изолированного атома в зоны при образовании кристалла. Как известно, изолированный атом представляет собой потенциальную яму, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний. Рассмотрим энергетическую схему изолированного атома натрия ($Z = 11$). Зависимость потенциальной энергии U электрона от расстояния r до ядра сплошной линией показана на рис. 9.1.

Горизонтальные линии соответствуют полной энергии E электрона. Одиннадцать электронов в основном состоянии атома натрия распределяются по энергетическим уровням в соответствии с принципом Паули следующим образом: в состоянии $1s$ находится 2 электрона с противоположно направленными спинами, в состоянии $2s$ – 2 электрона, $2p$ – 6 электронов, $3s$ – 1 электрон. Этот последний электрон слабо связан с ядром и носит название *валентного электрона*. Уровни $1s$, $2s$, $2p$ у атома натрия укомплектованы полностью; уровень $3s$ – наполовину; уровни, расположенные выше $3s$, свободны.

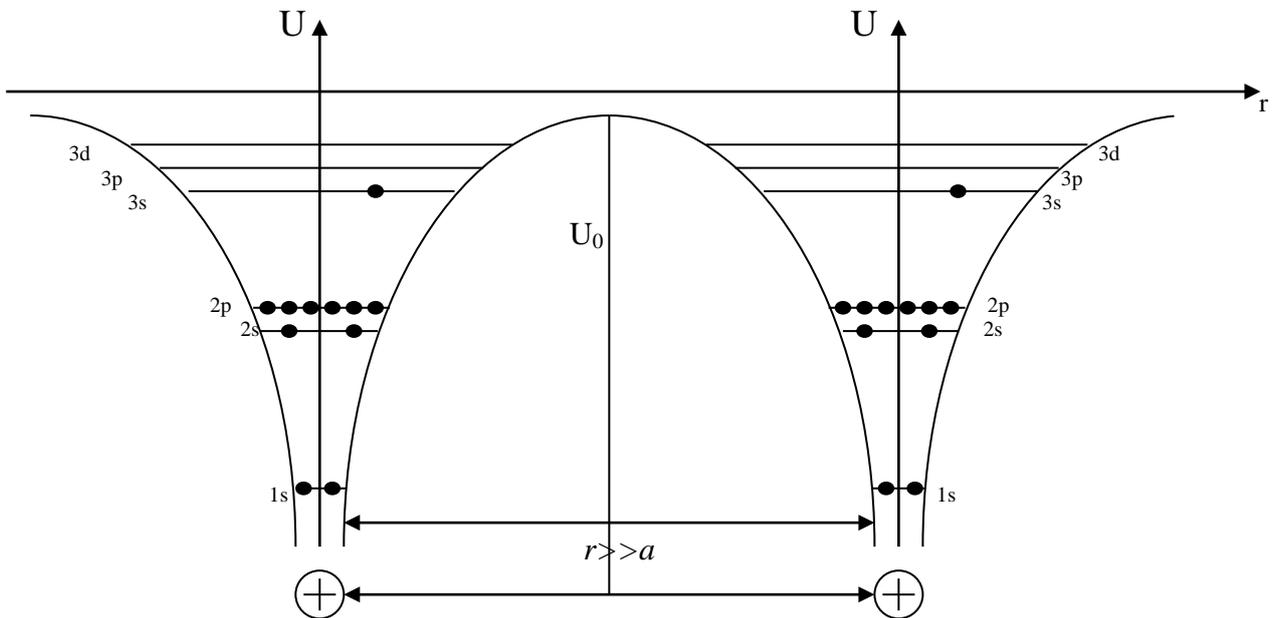


Рис. 9.1

Изолированные атомы, находящиеся друг от друга на больших расстояниях ($r > 10^{-9}$ м), отделены друг от друга потенциальными барьерами шириной $l \gg a$, где a – параметр кристаллической решетки. Высота барьера для электронов, находящихся на разных уровнях, различна. Потенциальный барьер препятствует свободному переходу валентных электронов от одного атома к другому. Расчет показывает, что при $r = 3$ нм переход $3s$ -электрона от атома к атому может осуществиться в среднем один раз за 10^{20} лет.

В кристаллах атомы расположены на расстояниях $r < 10^{-9}$ м (постоянная решетки у натрия $a = 0,43$ нм), и поэтому между ними существует сильное взаимодействие. Сближение огромного количества атомов до расстояний в десятые доли нанометров оказывает двойное действие на потенциальный барьер: оно уменьшает его толщину до значения $l = a$ и понижает высоту (рис. 9.2). Для электронов в $3s$ -состоянии высота барьера оказывается ниже первоначального положения $3s$ -уровня в атоме натрия, поэтому валентные электроны этого уровня получают возможность практически беспрепятственно переходить от одного атома к другому. Они теперь не локализованы в конкретном атоме. Скорость передвижения электронов примерно равна 10^5 м/с. Расчет показывает, что валентный электрон принадлежит конкретному атому в течение 10^{-15} с. Переход электро-

на от атома к атому происходит без изменения его энергии. Все это соответствует состоянию полного обобществления валентных электронов в решетке. Такие обобществленные электроны называют обычно *свободными*, а их совокупность – *электронным газом*.

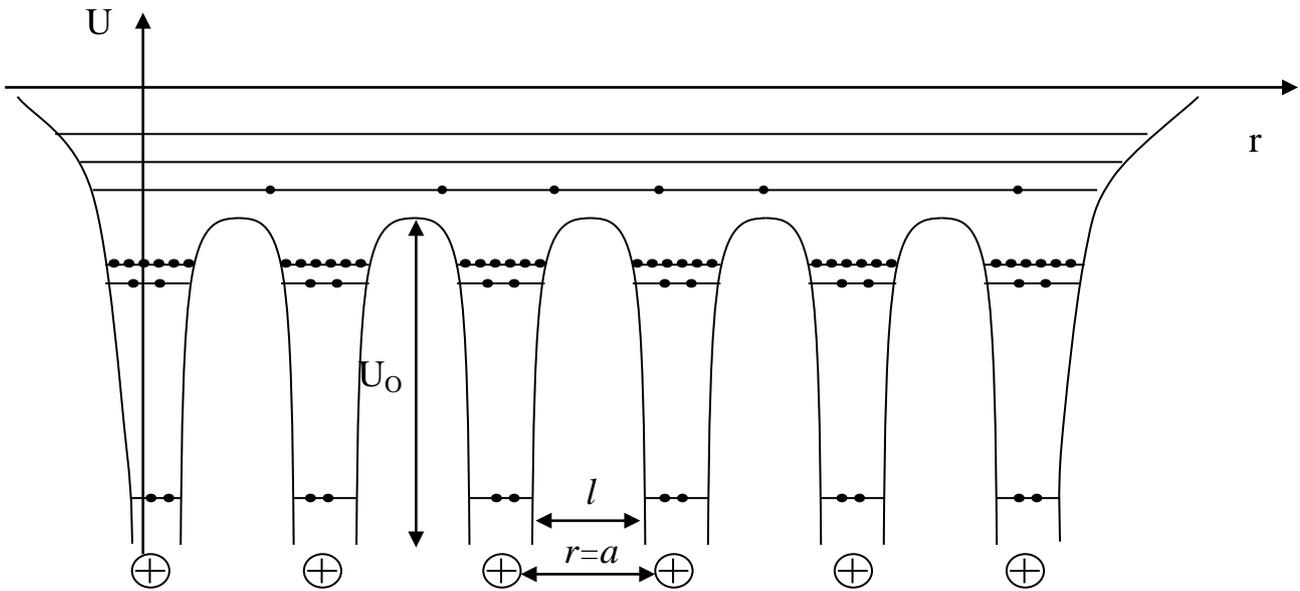


Рис. 9.2

При образовании кристалла происходит также качественное изменение энергетических уровней электронов. Для выяснения этого воспользуемся соотношением неопределенностей Гейзенберга: $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$, где Δt – время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от E до $E \pm \Delta E$, а величина ΔE определяет ширину энергетического уровня. В изолированном атоме электрон в основном состоянии (1s-состояние) может находиться сколь угодно долго ($\Delta t \rightarrow \infty$), поэтому ширина энергетического уровня ΔE сколь угодно мала ($\Delta E \rightarrow 0$). В возбужденном состоянии (3s-состояние) атом может находиться только в течение времени $\Delta t = 10^{-8}$ с, следовательно ширина возбужденного энергетического уровня составляет для валентного электрона величину $\Delta E \approx 10^{-7}$ эВ.

Применяя снова соотношение неопределенностей для 3s-электрона в кристалле и учитывая время $\tau = 10^{-15}$ с, определим ширину зоны дозволённых уровней, которая возрастает до значения $\Delta E \approx 1$ эВ. Таким образом, в кристалле для валентного электрона возникает зона дозволённых

значений энергии в 10^7 раз шире, чем у этого же электрона в изолированном атоме. В данном случае говорят, что *энергетический уровень электрона в изолированном атоме при образовании кристалла расщепляется в зону*.

Чем меньше энергия электрона в атоме, тем больше он связан с ядром, тем больше для него размеры потенциальных барьеров. Так, в кристалле для электронов 1s-состояния время принадлежности конкретному атому составляет уже $\tau \sim 10^{20}$ лет, следовательно они остаются в кристалле столь жестко локализованными на определенных узлах кристаллической решетки, как и в изолированном атоме.

Распределение энергетических зон в твердом теле. Расщеплению в зоны подвержены без исключения все уровни, как занятые электронами (нижние энергетические уровни), так и свободные от них (верхние уровни). Таким образом, вместо системы дискретных энергетических уровней отдельного атома (рис. 9.1) в кристалле появляется система энергетических зон (рис. 9.3). Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, она определяется природой образующих кристалл атомов и строением кристалла. Также ширина энергетической зоны ΔE различна в разных направлениях, поскольку различны в этих направлениях межатомные расстояния.

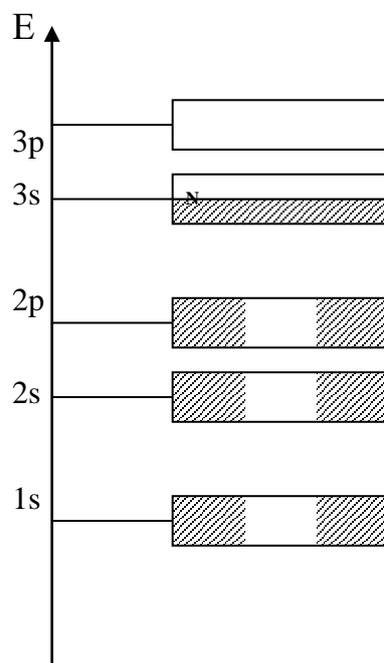


Рис. 9.3

Величина расщепления для разных энергетических уровней не одинакова. Сильнее видоизменяются уровни, заполненные в атоме валентными электронами. Степень расщепления уровней зависит от расстояния между атомами. В зависимости от этого расстояния получается различное взаимное расположение энергетических зон в кристалле.

Энергетическая зона не является рядом непрерывных значений энергии, а представляет собой систему дискретных энергетических уровней. Число уровней в энергетической зоне равно произведению числа атомов в кристалле и числа электронов, которые могут находиться на уровне с соблюдением принципа Паули. Таким образом, зона, возникшая из одного уровня изолированного атома, состоит из N подуровней (концентрация валентных электронов в металле $n = 10^{23} - 10^{24} \text{ см}^{-3}$). При ширине зоны валентных электронов ($3s$ -зона), равной 1 эВ, расстояние между подуровнями в зоне примерно составляет $1 \text{ эВ} / 10^{23} = 10^{-23} \text{ эВ}$. Это значение настолько мало, что переход от уровня к уровню внутри зоны для валентного электрона можно считать практически непрерывным.

Каждая зона содержит ограниченное число энергетических уровней, вследствие чего может вместить ограниченное число электронов. На каждом уровне, если следовать принципу Паули, может находиться $2(2l + 1)$ электронов (l – орбитальное квантовое число), а в зоне, следовательно, $2N(2l + 1)$ электронов. На рис. 9.3 показано заполнение энергетических зон электронами для кристалла натрия. Так, полностью укомплектованными являются следующие энергетические зоны: энергетическая зона $1s$, содержащая $2N$ электронов; $2s$ -зона, содержащая $2N$ электронов; $2p$ -зона, содержащая $6N$ электронов. $3s$ -зона заполнена электронами только наполовину (в ней N электронов займут $N/2$ нижних подуровней). $3p$ -зона и все вышележащие зоны свободны от электронов. *Валентной зоной принято называть зону, заполненную валентными электронами, а следующую за ней, свободную от электронов, – зоной проводимости.*

Поскольку нижние энергетические уровни полностью заполнены электронами, так что движение электронов по энергетическим подуровням зон невозможно, то *свойства твердых тел будут определяться только электронами валентной зоны.* Поэтому в дальнейшем речь пойдет только о валентной зоне и зоне проводимости.

Деление веществ на проводники, полупроводники, диэлектрики.

С точки зрения зонной теории различие электрических свойств твердых тел определяется двумя причинами: характером расположения энергетических зон и степенью заполнения зон электронами. Если валентная зона кристалла заполнена не полностью, то кристалл является *проводником* (рис. 9.4, а). Однако проводником может оказаться и такой кристалл, валентная зона которого заполнена полностью, но зона проводимости перекрывает валентную зону (рис. 9.4, б).

Если в кристалле валентная зона полностью занята электронами и отделена от зоны проводимости *запрещенной зоной*, ширина которой достигает величины 1 эВ, то кристалл относится к *полупроводникам* (рис. 9.4, в). Если ширина запрещенной зоны занимает интервал значений (1–3) эВ, то вещество относится к *изоляторам* (рис. 9.4, г).

Для перевода электрона с одного уровня на другой внутри зоны требуется энергия порядка 10^{-23} эВ. Энергия, приобретаемая электронами на длине свободного пробега под действием внешнего электрического поля, составляет 10^{-4} – 10^{-8} эВ. Этой энергии вполне достаточно лишь для переходов внутри зоны. Очевидно, что добавочный импульс за счет внешнего электрического поля могут принять только электроны не полностью занятой валентной зоны. В кристалле появляется электрический ток. Такие кристаллы должны быть хорошими проводниками, что и имеет место в действительности.

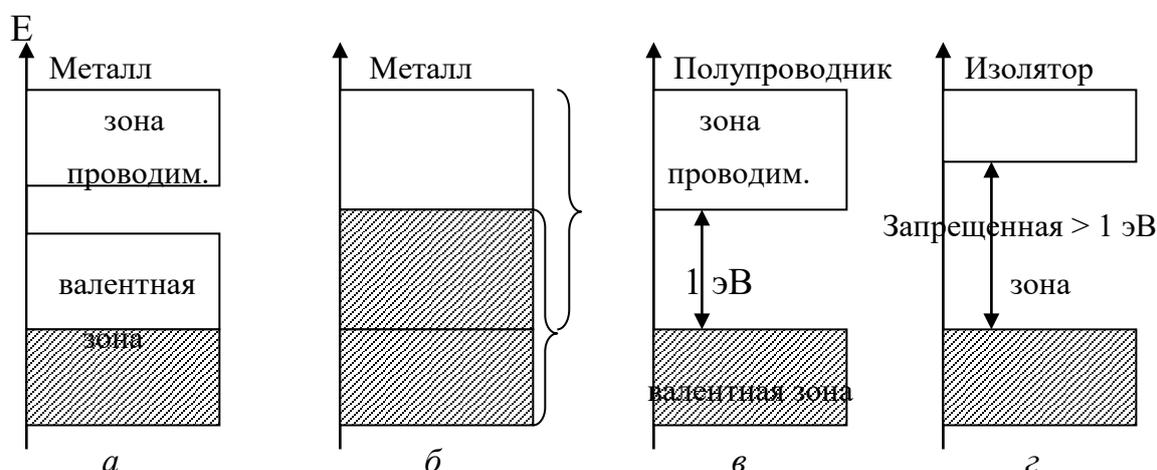


Рис. 9.4

Внешнее поле, приложенное к полупроводнику, не способно поднять электроны в свободную зону. Внутри же самой зоны, не содержащей ни одного свободного уровня, оно может вызвать лишь перестановку электронов местами. Поэтому внешнее электрическое поле не способно привести к появлению направленного движения электронов. Вследствие этого чистые полупроводники при комнатной температуре практически не проводят электрический ток.

Для переходов между валентной зоной и зоной проводимости электрон должен получить добавочную энергию, большую, чем ширина запрещенной зоны. Такую энергию электрон может получить при нагревании полупроводника или при освещении его светом, вследствие чего полупроводник приобретет способность проводить электрический ток.

Если же ширина запрещенной зоны велика ($\Delta E > 1$ эВ), то тепловое движение не сможет перевести в зону проводимости заметное число электронов. Кристаллическое вещество остается диэлектриком и практически не проводит электрический ток.

Электропроводность металлов. Электрическое сопротивление проводника в квантовой теории так же, как и в классической теории, объясняется взаимодействием электронов проводимости с кристаллической решеткой. В создании электрического тока участвуют все электроны проводимости. Вакантные состояния при действии внешнего электрического поля создаются сразу для всех электронов проводимости, так как каждый электрон, переходя в вакантное состояние, оставленное другим электроном, оставляет после себя такое же вакантное состояние, которое занимает третьим электроном, и т. д.

Пусть в единице объема металла имеется n свободных электронов. Обозначим среднюю скорость этих электронов дрейфовой скоростью $V_{др}$. При наложении на металл внешнего электрического поля напряженностью E дрейфовая скорость становится отличной от нуля – в металле возникает электрический ток. Согласно классическим представлениям на электрон в металле действуют две силы: электрическая $F_{эл} = eE$ и сила сопротивления $F_{сопр} = -rV_{др}$ (e – заряд электрона, r – коэффициент пропорци-

ональности). Учитывая, что при выключении внешнего электрического поля дрейфовая скорость равна нулю, получим выражение для дрейфовой скорости электрона в металле:

$$V_{\text{др}} = -\frac{eE\tau}{m}, \quad (9.1)$$

где τ – время свободного пробега электрона; m – масса электрона.

Поскольку плотность тока в проводнике зависит от скорости движения зарядов: $\vec{j} = en\vec{V}_{\text{др}}$, то для плотности тока j получим выражение

$$j = \frac{ne^2\tau}{m} \cdot E. \quad (9.2)$$

При сравнении формулы (9.2) с формулой закона Ома $j = \sigma E$ получим удельную электропроводность (проводимость) металла σ в виде:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (9.3)$$

Формула (9.3) позволяет произвести оценку величины электропроводности σ металлов. Полученные значения находятся в хорошем согласии с опытными данными. При этом классическая теория проводимости металлов дает неправильное оценочное значение зависимости величины электропроводности от температуры: $\sigma \sim 1/\sqrt{T}$, поскольку опытное соотношение $\sigma \sim 1/T$. На самом деле *электронный газ в металле – это находящийся в вырожденном состоянии коллектив квантовых частиц, и к нему нужно применять статистику Ферми – Дирака вместо классической статистики Максвелла – Больцмана.*

Собственная проводимость полупроводников. Различают собственные и примесные полупроводники. К собственным относятся химически чистые полупроводниковые материалы (кремний, германий, арсенид гал-

лия и др.). Валентность чистых полупроводниковых материалов равна четырем. Для этих веществ характерна ковалентная химическая связь, при которой два электрона принадлежат двум атомам.

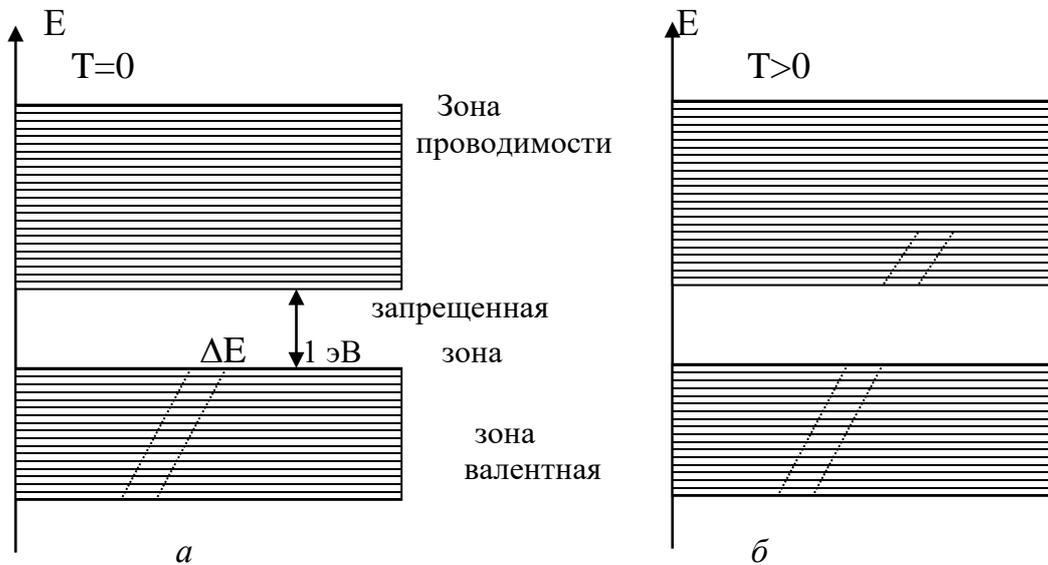


Рис. 9.5

Согласно зонной теории при температуре абсолютного нуля у чистых полупроводников валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $\Delta E \approx 1$ эВ. Электрическое поле, приложенное к полупроводнику при самых низких температурах, не в состоянии перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости, поэтому чистые полупроводники ведут себя в этом случае как изоляторы (рис. 9.5, а). При нагревании ($T > 0$) в результате теплового возбуждения часть электронов с верхних уровней валентной зоны полупроводника переходит на нижние уровни зоны проводимости. Кроме того, вследствие образования вакантных уровней в валентной зоне электроны этой зоны также могут изменить свою скорость под действием внешнего поля. В результате электропроводность полупроводника становится отличной от нуля. При этом поведение электронов валентной зоны может быть представлено как движение положительно заряженных квазичастиц, получивших название «дырки». Дырка – вакантное место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. Дырка может быть занята электроном из валентной зоны, тогда она просто перейдет на другое место. Дырка в ва-

лентной зоне равносильна положительному заряду, равному по величине заряду электрона. *Электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне являются носителями тока в чистом полупроводнике.*

Распределение электронов по уровням валентной зоны и зоны проводимости описывается функцией Ферми – Дирака. Это распределение можно сделать наглядным, изобразив график функции распределения совместно со схемой энергетических зон (рис. 9.6).

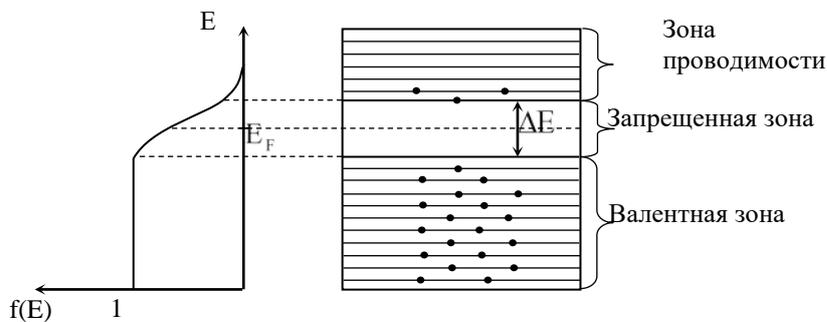


Рис. 9.6

Расчеты показывают, что уровень Ферми у собственных полупроводников лежит посередине запрещенной зоны: $E_{\Phi} = \Delta E / 2$. Следовательно, для электронов, перешедших в зону проводимости, величина $E - E_{\Phi}$ мало отличается от ширины запрещенной зоны ΔE . Уровни зоны проводимости лежат на хвосте кривой распределения. Поэтому вероятность заполнения их электронами можно найти как

$$f(E) \sim e^{-\frac{E-E_{\Phi}}{kT}}.$$

При условии $E - E_{\Phi} = \Delta E / 2$ получим, что $f(E) \sim e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$.

Количество электронов, перешедших в зону проводимости, а следовательно, и количество образовавшихся дырок будет пропорционально $f(E)$. Поскольку проводимость пропорциональна числу носителей, она также должна быть пропорциональной $f(E)$. Следовательно, электропроводность

собственных полупроводников быстро растет с температурой, изменяясь по закону:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (9.4)$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны; σ_0 – константа.

Таким образом, для собственных полупроводников наблюдается характерная температурная зависимость: их проводимость растет с ростом температуры по экспоненциальному закону (напомним, что у металлов она уменьшается). Типичные температурные зависимости удельной электропроводности и сопротивления чистого полупроводника показаны на рис. 9.7 и 9.8.

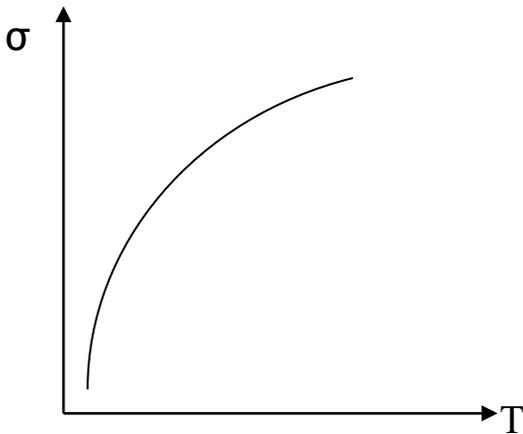


Рис. 9.7

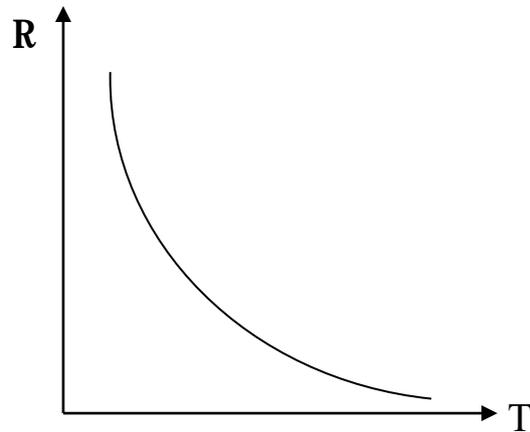


Рис. 9.8

Зависимости $\sigma(T)$ и $R(T)$ удобно представить в полулогарифмическом масштабе. Логарифмируя выражение (9.4), получим соотношение

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \Delta E / 2kT.$$

Если по оси абсцисс отложить величину $1/T$, а по оси ординат $\ln \sigma$ (или $\ln(1/R)$), то для этих величин наблюдаются линейные зависимости (рис. 9.9). По тангенсу угла наклона этих прямых к оси абсцисс можно определить величину ширины запрещенной зоны, используя формулу

$$\Delta E = 2k \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

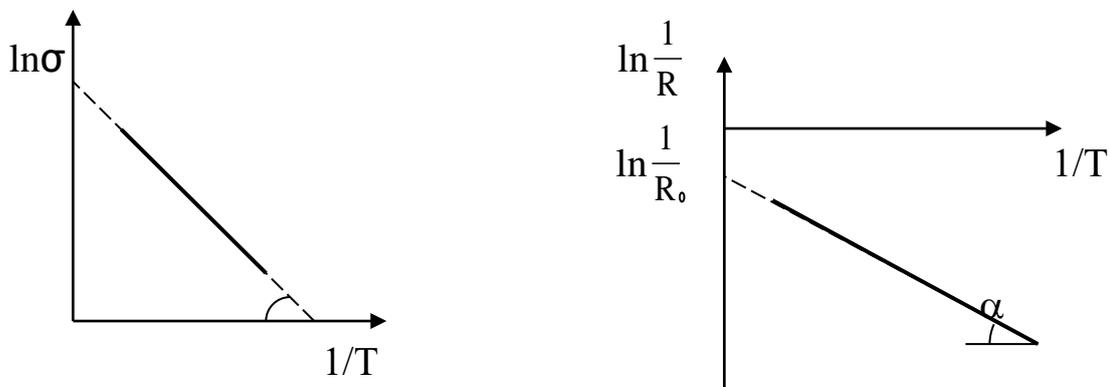


Рис. 9.9

При встрече свободного электрона с дыркой носители тока рекомбинируют. Это приводит к одновременному исчезновению свободного электрона и дырки. На энергетической схеме процессу рекомбинации соответствует переход электрона из зоны проводимости на один из свободных уровней валентной зоны.

Итак, в собственном полупроводнике идут одновременно два процесса: рождение попарно свободных электронов и дырок и их рекомбинация, приводящая к парному исчезновению электронов и дырок. Вероятность первого процесса быстро растет с температурой. Вероятность рекомбинации пропорциональна как числу свободных электронов, так и числу дырок. В результате при каждой конкретной температуре наблюдается определенная равновесная концентрация электронов и дырок.

Когда внешнее электрическое поле отсутствует, электроны проводимости и дырки движутся хаотически. При включении поля на хаотическое движение накладывается упорядоченное движение: электронов против поля и дырок в направлении поля. Оба движения – и дырок, и электронов – приводят к переносу заряда вдоль кристалла. Следовательно, собственная электропроводность обусловлена как бы носителями двух зарядов – отрицательными электронами и положительными дырками.

В чистом полупроводнике *собственная* проводимость складывается из электронной и дырочной проводимостей.

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e \cdot n(\langle U_n \rangle + \langle U_p \rangle),$$

где $\langle U_n \rangle$ и $\langle U_p \rangle$ – средние подвижности соответственно электронов и дырок. *Подвижностью называется скорость носителей тока при напряженности внешнего поля, равной 1 В/м.*

Примесная проводимость полупроводников. К примесным относятся полупроводники с искусственно внесенными примесями, причем концентрация примесных атомов чрезвычайно мала (меньше 1 %). Примесная проводимость возникает в том случае, когда некоторые атомы исходного полупроводника можно заменить в узлах кристаллической решетки атомами примеси, валентность которой отличается от валентности основных атомов на единицу. Примесная проводимость бывает двух типов: донорная (электронная) и акцепторная (дырочная).

Электронная проводимость (полупроводники *n*-типа). Рассмотрим случай, когда атомы чистого полупроводника частично заменяются атомами примеси, валентность которой на единицу больше, чем валентность выбранного полупроводника. Например, атомы кремния (он четырехвалентный) заменяются 5-валентными атомами фосфора. Для образования ковалентных связей с соседними атомами кремния атому фосфора достаточно четырех электронов. Следовательно, пятый валентный электрон примеси оказывается лишним, и он легко отщепляется от атома фосфора за счет энергии теплового движения, образуя свободный странствующий электрон (рис. 9.10).

Так как четыре валентных электрона кремния и фосфора прочно связаны с кристаллической решеткой, то они не могут в обычных условиях участвовать в проводимости кристалла. Проводимость такого полупроводника будет обусловлена только направленным движением свободных (лишних) электронов примеси.

Примеси искажают поле решетки, что приводит к возникновению на энергетической схеме полупроводника примесных (локальных) уровней, расположенных в запрещенной зоне кристалла вблизи дна зоны проводимости. В рассмотренном случае локальные зоны называются *донорными уровнями*, а атомы примеси – *донорами*. Проводимость кристалла объясняется тем, что атомы примеси уже за счет теплового движения переходят с локальных уровней в зону проводимости (рис. 9.11). Этому процессу соответствует отщепление пятого валентного электрона от атома примеси. Следовательно, такой полупроводник обладает только одним видом носителей тока – электронами примеси. Принято называть рассмотренный вид

полупроводников полупроводниками *n*-типа (от слова *negativ* – отрицательный), поскольку полупроводник с донорной примесью заряжается отрицательно по сравнению с состоянием чистого полупроводника.

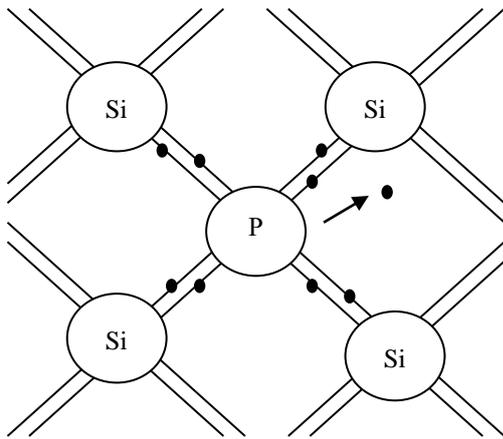


Рис. 9.10



Рис. 9.11

Дырочная проводимость (полупроводники *p*-типа). Рассмотрим случай, когда валентность примеси на единицу меньше валентности основных атомов (например, 4-валентные атомы кремния частично замещаются 3-валентными атомами бора). Кристаллическая решетка кремния с примесью бора изображена на рис. 9.12.

Трех валентных электронов атома бора недостаточно для образования ковалентных связей со всеми четырьмя соседями кремния. Поэтому одна из связей оказывается неупакованной и представляет собой место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. При переходе на это место электрона из соседних пар возникает дырка, которая будет перемещаться по кристаллу. Таким образом, в этом случае основным носителем тока будет дырка. Проводимость при этом называется дырочной, а атомы примеси – *акцепторами*. Полупроводники с дырочной проводимостью называются полупроводниками *p*-типа (от слова *positiv* – положительный), поскольку полупроводник с акцепторной примесью заряжается положительно по сравнению с состоянием чистого полупроводника. Акцепторные уровни располагаются в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Образованию дырки отвечает переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (рис. 9.13).

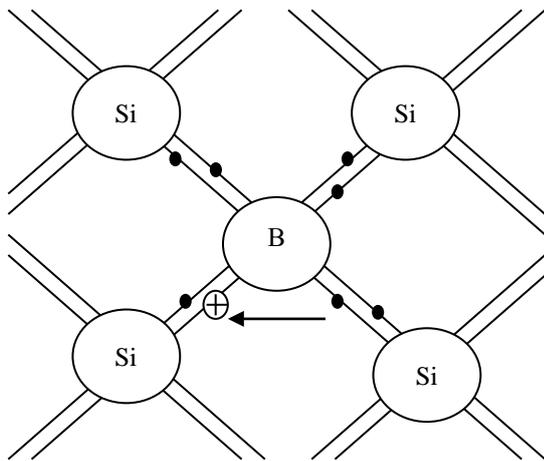


Рис. 9.12



Рис. 9.13

При повышении температуры концентрация примесных носителей быстро достигает насыщения. Это означает, что практически освобождаются все донорные уровни или заполняются электронами все акцепторные уровни. Вместе с тем, по мере роста температуры все в большей степени начинает сказываться собственная проводимость полупроводника. При достаточно высокой температуре собственная проводимость наблюдается во всех без исключения полупроводниках. Однако в полупроводниках, содержащих примесь, проводимость складывается из собственной и примесной, причем собственная проводимость при этом много меньше примесной проводимости.

9.2. РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ЧИСТОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

Цель работы: изучить температурную зависимость чистого полупроводника и рассчитать ширину запрещенной зоны.

Краткая теория

Полупроводники, сопротивление которых зависит от температуры, называются терморезисторами. Они широко используются для контроля температуры и ее автоматического регулирования в качестве датчиков

температуры. Величина сопротивления R полупроводника зависит от температуры:

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (9.5)$$

где R_0 – сопротивление при температуре $T \rightarrow \infty$; ΔE – ширина запрещенной зоны; k – постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К). Прологарифмируем выражение (9.5) и запишем его для двух различных температур T_i и T_k :

$$\ln R_i = \ln R_0 + \Delta E / 2kT_i,$$

$$\ln R_j = \ln R_0 + \Delta E / 2kT_j.$$

Из системы уравнений выразим ширину запрещенной зоны ΔE :

$$\Delta E = 2k \frac{\ln R_i - \ln R_j}{\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i}}. \quad (9.6)$$

В данной работе используется полупроводник с «жесткой» зонной структурой, поэтому графическая зависимость $\ln R = f(1/T)$ является линейной функцией: $\Delta E = 2k \cdot \text{tg}\alpha$.

Порядок выполнения работы

1. Экспериментальная установка представляет собой электрическую плитку, на которой установлен сосуд с водой, в который помещены пробирка с маслом, терморезистор и термометр для измерения температуры. Перед нагревом электрической плитки фиксируются значения комнатной температуры и сопротивления терморезистора. Далее при нагревании воды почти до кипения снимаются показания температуры по термометру и сопротивления по омметру. Экспериментальные данные приведены в табл. 9.1.

2. Построить графики зависимости $R(T)$ и $\ln R = f(1/T)$.

3. Определить ширину запрещенной зоны ΔE по графической зависимости $\ln R = f(1/T)$, вычисляя тангенс угла наклона прямой линии к оси $1/T$.

Таблица 9.1

№ п/п	t , °С	T , К	$1/T$, К ⁻¹	R , Ом	$\ln R$	ΔE_i , эВ	$\langle \Delta E \rangle$, эВ	ΔE , эВ	ε , %
1	17			315					
2	37			140					
3	47			100					
4	57			65					
5	67			45					
6	77			30					
7	87			20					
8	97			15					

4. Рассчитать 5 значений ширины запрещенной зоны по формуле (9.6) для двух значений величин T и R , отличающихся друг от друга не менее чем на 3 номера опыта (например, номера 1 и 4; 2 и 5 и т. д.).

5. Вычислить среднее арифметическое значение величины $\langle \Delta E \rangle$.

6. Вычислить абсолютную и относительную погрешности по методике косвенных невоспроизводимых измерений. Все расчеты внести в табл. 9.1.

7. Сравнить величины ΔE , полученные графическим и аналитическим методами. Записать ответы.

8. Сделать выводы.

9.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Основные формулы

1. Удельная проводимость металлов:
$$\sigma = \frac{e^2 n \langle \lambda \rangle}{2m \langle V \rangle},$$

где e – заряд электрона; $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега электронов; $\langle V \rangle$ – средняя скорость хаотического движения электронов; n – концентрация электронов.

2. Закон Ома в дифференциальной форме: $j = \sigma E$,

где E – напряженность электрического поля в металлическом проводнике.

3. Закон Джоуля – Ленца: $w = \sigma E^2$,

где w – плотность электрической мощности.

4. Удельная проводимость чистых проводников:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / 2kT),$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны; σ_0 – постоянная величина.

5. Удельная проводимость примесных полупроводников:

$$\sigma = e \cdot n \cdot (u_n + u_p),$$

где u_n и u_p – подвижности электронов и дырок; n и p – концентрация электронов и дырок соответственно.

6. Постоянная Холла для полупроводников с носителями тока одного

типа (n или p): $R_X = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{en}$.

7. Напряжение на гранях образца при эффекте Холла: $U_X = R_X B b j$,

где R_X – постоянная Холла; B – магнитная индукция; b – ширина пластины; j – плотность тока.

Задачи

1. Металлический проводник движется с ускорением 100 м/с^2 . Используя модель свободных электронов, определить напряженность электрического поля в проводнике.

Ответ: 568 кВ/м .

2. Исходя из модели свободных электронов, определить среднее число соударений, которые испытывает электрон в единицу времени, находясь в металле, если концентрация свободных электронов 10^{29} м^{-3} , удельная проводимость равна 10 МОм/м .

Ответ: $1,4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

3. Плотность тока в алюминиевом проводе равна 1 А/мм^2 . Найти среднюю скорость упорядоченного движения электронов, учитывая, что число свободных электронов равно числу атомов в проводе.

Ответ: $0,1 \text{ мм/с}$.

4. Определить среднюю кинетическую энергию электронов в металле, если отношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости равно $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ В}^2/\text{К}$.

Ответ: 39 мэВ.

5. Удельная проводимость германия с донорной примесью 112 Ом/м. Определить подвижность и концентрацию электронов примеси, если постоянная Холла равна $3,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Ответ: $0,035 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

6. Для полупроводника, обладающего собственной проводимостью, измерены сопротивления 5 и 2 кОм при температурах 300 и 350 К соответственно. Найти ширину запрещенной зоны.

Ответ: $\Delta E = 0,33 \text{ эВ}$.

7. Полупроводник в виде тонкой пластины шириной 1 см и длиной 10 см помещен в однородное магнитное поле с индукцией 0,2 Тл, перпендикулярное плоскости пластины. К концам пластины по направлению длины приложено постоянное напряжение 300 В. Вычислить разность потенциалов на гранях пластины, если постоянная Холла равна $0,1 \text{ м}^3/\text{Кл}$, удельное сопротивление равно $0,5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Ответ: 1,2 В.

8. Тонкая пластина из кремния шириной 2 см помещена перпендикулярно силовым линиям однородного магнитного поля с величиной индукции 0,5 Тл. При плотности тока $2 \text{ мкА}/\text{мм}^2$, направленного вдоль пластины, холловская разность потенциалов оказалась равной 2,6 В. Определить концентрацию носителей тока.

Ответ: $5,25 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$.

9.4. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Работа выхода электрона из металла – это ...

1) минимальная энергия, необходимая электрону для его выхода на внешнюю поверхность кристалла;

2) максимальная энергия, необходимая электрону для его выхода на внешнюю поверхность кристалла;

3) энергия, равная энергии ионизации атомов, из которых построен кристалл;

4) минимальная энергия, необходимая электрону, чтобы вырваться из атома кристалла.

2. В металле при температуре абсолютного нуля в валентной зоне ...

1) все электроны находятся в одном квантовом состоянии с минимальной энергией;

2) электроны по одному заполняют уровни энергии, начиная с самого низкого;

3) все электроны находятся в одном квантовом состоянии с энергией, равной энергии Ферми;

4) электроны попарно заполняют энергетические уровни, начиная с самого низкого.

3. Электронный газ в кристалле находится ...

1) при нормальном атмосферном давлении;

2) при давлении в сотни атмосфер;

3) при давлении в 10 атмосфер;

4) в состоянии, в котором вообще не испытывает никакого давления.

4. Работа выхода электронов из металлов имеет порядок величины ...

1) (1–10) эВ; 2) (1–10) Дж; 3) (1–10) мкДж; 4) (1–10) МэВ.

5. Не полностью заполненной электронами валентной зоной могут обладать ...

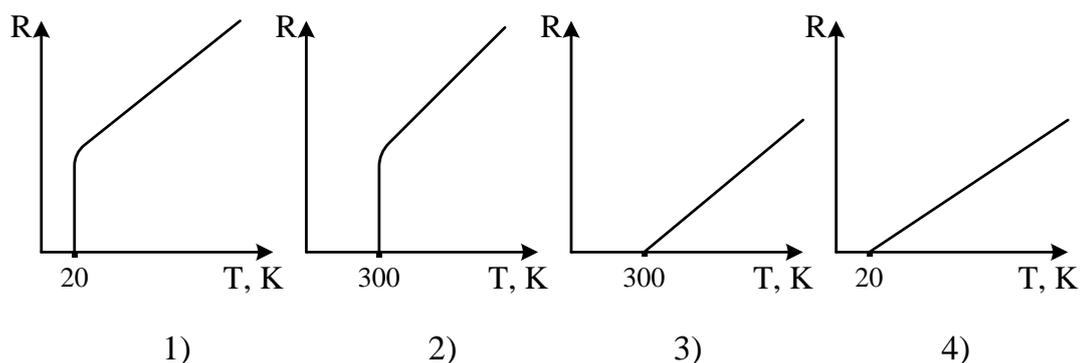
1) проводники;

2) полупроводники;

2) изоляторы;

4) проводники и полупроводники.

6. Температурная зависимость сопротивления металлов с учетом явления сверхпроводимости правильно изображена на рисунке ...



7. В чистом полупроводнике концентрации свободных электронов и дырок соотносятся как ...

- 1) $n_e = n_d$; 2) $n_e \gg n_d$; 3) $n_e \ll n_d$; 4) $n_e < n_d$.

8. Вероятность появления носителей тока при нагревании чистого полупроводника пропорциональна величине ...

- 1) $\exp(+\frac{\Delta E}{kT})$; 2) $\exp(+2\frac{\Delta E}{kT})$; 3) $\exp(+\frac{\Delta E}{2kT})$; 4) $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$.

9. Кремний будет обладать дырочной проводимостью, если содержит примесь, валентность которой определяется как ...

- 1) $4 + 1$; 2) $4 - 1$; 3) $5 + 1$; 4) $5 - 1$.

10. Свободными носителями заряда при донорной проводимости полупроводников являются ...

- 1) дырки в валентной зоне; 2) электроны в зоне проводимости;
3) дырки в зоне проводимости; 4) электроны в валентной зоне.

11. Электропроводность собственных полупроводников зависит от температуры согласно формуле ...

- 1) $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$; 2) $\sigma = \sigma_0 \exp(+\frac{\Delta E}{kT})$;
3) $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E}{2kT})$; 4) $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E}{2RT})$.

12. Температурная зависимость чистого полупроводника описывается формулой ...

- 1) $R = R_0 \exp(+\frac{\Delta E}{kT})$; 2) $R = R_0 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$;
3) $R = R_0 \exp(-\frac{\Delta E}{2kT})$; 4) $R = R_0 \exp(+\frac{\Delta E}{2kT})$.

13. Донорные уровни расположены ...

- 1) в середине зоны проводимости, и они заполнены дырками;
2) вблизи потолка валентной зоны, и они являются пустыми;
3) вблизи дна зоны проводимости, и они заполнены электронами;
4) вблизи дна зоны проводимости, и они заполнены дырками.

14. Акцепторные уровни расположены ...

- 1) в середине зоны проводимости, и они заполнены дырками;
- 2) вблизи потолка валентной зоны, и они являются пустыми;
- 3) вблизи дна зоны проводимости, и они заполнены электронами;
- 4) вблизи дна зоны проводимости, и они заполнены дырками.

15. Проводимость акцепторного полупроводника обусловлена переходами ...

- 1) свободных электронов примеси с донорных уровней в зону проводимости;
- 2) электронов из валентной зоны на акцепторные уровни;
- 3) свободных электронов из валентной зоны в зону проводимости;
- 4) дырок с акцепторных уровней в зону проводимости.

16. Проводимость донорного полупроводника обусловлена переходами ...

- 1) свободных электронов примеси с донорных уровней в зону проводимости;
- 2) электронов из валентной зоны на акцепторные уровни;
- 3) свободных электронов из валентной зоны в зону проводимости;
- 4) дырок с акцепторных уровней в зону проводимости.

17. Свободными носителями заряда при акцепторной проводимости полупроводников являются ...

- 1) дырки в валентной зоне;
- 2) электроны на акцепторных уровнях;
- 3) дырки на акцепторных уровнях;
- 4) электроны на донорных уровнях.

18. Электронный газ при комнатной температуре в полупроводниках является ...

- 1) вырожденным и подчиняется классической статистике;
- 2) вырожденным и подчиняется статистике Бозе – Эйнштейна;
- 3) невырожденным и подчиняется классической статистике;
- 4) невырожденным и подчиняется статистике Ферми – Дирака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллография – синтез физики, химии, физики конденсированного состояния веществ, материаловедения и физики твердого тела. Многие вопросы этих наук переплетаются между собой и дополняют друг друга. Специалист в области нанотехнологий должен разбираться в прикладных достижениях нанотехнологий в любой области знаний, в том числе и в кристаллографии.

В настоящем пособии представлены теоретические основы кристаллографии – науки о строении кристаллической решетки твердых тел, ее параметрах, принадлежности к определенной сингонии. Особо рассмотрены вопросы симметрии формы и структуры (точечной и пространственной симметрии) кристаллов, а также деление кристаллов по категориям, классам и группам симметрии. Частично представленная теория тензорного исчисления позволит студентам понять взаимосвязь структуры и свойств кристаллов с воздействием окружающей среды.

Во время учебной практики на базе Научно-образовательного ресурсного центра «Нанотехнологии» ОмГТУ (НОРЦ ОмГТУ) обучающиеся по специальности «Нанотехнологии» проводят исследования нанообъектов на современных установках исследования веществ: рентгеновском дифрактометре, электронном микроскопе, установках зондовой микроскопии. Поэтому главная цель, которую преследует автор пособия, – дать возможность студентам непосредственно прикоснуться к прикладным вопросам теории кристаллического строения веществ и ознакомиться с современными дифракционными методами исследования их свойств.

Более полному и осознанному усвоению теории кристаллографии будет способствовать выполнение расчетно-графических работ прикладного характера в области рентгеноструктурного анализа, тестовых заданий, а также решение задач.

Предлагаемый библиографический список, несомненно, поможет студентам в освоении курса кристаллографии не только при изучении дисциплины, но и при выполнении в дальнейшем выпускной работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трофимова, Т. И. Курс физики / Т. И. Трофимова. – М. : Высш. шк., 1997. – 542 с.
2. Епифанов, Г. И. Физика твердого тела / Г. И. Епифанов. – М. : Высш. шк., 1977. – 288 с.
3. Бушманов, Б. Н. Физика твердого тела / Б. Н. Бушманов, Ю. А. Хромов. – М. : Высш. шк., 1971. – 224 с.
4. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский [и др.]. – М. : Metallurgia, 1982. – 632 с.
5. Нахмансон, М. С. Диагностика состава материалов рентгендифракционными и спектральными методами / М. С. Нахмансон, В. Г. Фекличев. – Л. : Машиностроение, 1990. – 360 с.
6. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высш. шк., 1984. – 376 с.
7. Калистратова, Л. Ф. Основы физики твердого тела : учеб. пособие / Л. Ф. Калистратова, Н. П. Калистратова, Н. В. Рубан. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2005. – 84 с.
8. Калистратова, Л. Ф. Специальные главы физики [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Л. Ф. Калистратова, В. К. Волкова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (2,07 Мб). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. – 1 электрон. опт. диск.
9. Калистратова, Л. Ф. Электронный зачет по кристаллографии [Электронный ресурс] : практикум / Л. Ф. Калистратова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (1,6 Мб). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 1 электрон. опт. диск.
10. Калистратова, Л. Ф. Кристаллография [Электронный ресурс] : практикум / Л. Ф. Калистратова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (1,8 Мб). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 1 электрон. опт. диск.
11. Калистратова, Л. Ф. Кристаллография. Симметрия [Электронный ресурс] : конспект лекций / Л. Ф. Калистратова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Электрон. текст. дан. (2,49 Мб). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 1 электрон. опт. диск.