

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра общей физики

Л.В. ШАШКОВА, В.К. ШАШКОВА

# ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО КУРСУ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве методических указаний для студентов.

Оренбург 2007

УДК 548.0 (076.5)

ББК 22.37я 73

Ш 32

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор Н.А. Манаков, доктор физико-математических наук, доцент Р.Б. Моргунов.

**Шашкова,**

**Ш 32**

**Элементы структурной кристаллографии: методические указания к практическим занятиям по курсу физика твердого тела/Л.В.Шашкова., В.К.Шашкова - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2007. – 25 с.**

Методические указания предназначены студентам технических, физических и других специальностей для теоретического изучения и практического выполнения заданий по теме «Элементы структурной кристаллографии» курса физики твердого тела.

ББК 22.37я 73

©Шашкова Л.В.,  
Шашкова В.К., 2007  
©ГОУ ОГУ, 2007

## Содержание

|     |                                                                                                                                    |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Элементы структурной кристаллографии.....                                                                                          | 5  |
| 1.1 | Аморфное и поликристаллическое состояние.....                                                                                      | 5  |
| 1.2 | Кристаллические решетки. Кристаллические системы .....                                                                             | 8  |
| 1.3 | Координаты атомов (базис) в элементарной ячейке. Индексы плоскостей (индексы Миллера) и направлений в кристаллической решетке..... | 14 |
| 1.4 | Кристаллографические зоны и оси зон. Межплоскостное расстояние. Совокупность плоскостей .....                                      | 19 |
| 1.5 | Контрольные вопросы к разделу 1.1.....                                                                                             | 21 |
| 2.  | Практическая часть.....                                                                                                            | 23 |
| 2.1 | Оформление отчета.....                                                                                                             | 23 |
| 2.2 | Примерное задание.....                                                                                                             | 23 |
|     | Список использованных источников.....                                                                                              | 26 |

# 1 Элементы структурной кристаллографии

## 1.1 Аморфное и поликристаллическое состояние

Атомы в кристалле располагаются в узлах пространственной решетки, которая повторяет себя во всех трех направлениях на протяжении всего кристалла. Многие из первых кристаллографов (особенно в XVIII веке) считали, что кристаллы состоят из большого числа одинаковых мельчайших объемов, крепко связанных между собой и образующих трехмерную конструкцию. Кеплер, Гук и Гюйгенс полагали, что элементарные объемы имеют сферическую форму. Позднее Гриньон, Тоберн Бергман и Рома де Лиль высказали предположение о полиэдрической форме элементарных объемов. Опираясь на эти качественные представления, Гаюи вывел количественные соотношения, основанные на измерении неизменных для данной кристаллической формы углов между гранями и выраженные через повторяющиеся элементы данной структуры.

Однако действительное понимание строения кристаллов как пространственной атомной решетки ведет свое начало от открытия Максом фон Лауэ в 1912 г. дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Тогда рентгеновские лучи впервые были использованы для исследования внутренней структуры кристаллов. Таким образом, кристаллографы неожиданно оказались вооружены методами, позволяющими определить точный размер и форму элементарного объема структуры кристалла. Впервые стало возможным объяснить свойства кристаллических тел с позиций их однозначно определенного, а не постулированного внутреннего атомного строения. Значение этого открытия для фундаментальной и прикладной науки огромно.

Новая кристаллография, возникшая при открытии явления рентгеновской дифракции в 1912 г. и в дальнейшем развитая с помощью методов электронной и нейтронной дифракции, оказалась настолько интересной и ценной наукой, что и в настоящее время может быть отнесена к наиболее передовым и активно развиваемым областям знания. Кристаллография внесла большой вклад в исследование минералов, металлов, биологических веществ, в фармакологию, текстильную промышленность, в разработку новых синтетических волокон, пластмасс, органических и неорганических покрытий и материалов. Поэтому знание основ кристаллографии, ее методов, возможностей и достижений становится все более необходимым элементом образования физиков, химиков, геологов, инженеров-металлургов и других специалистов.

Кристаллическое упорядоченное состояние полностью отсутствует в *газе* вследствие хаотического движения атомов или молекул, его составляющих, при больших расстояниях между ними. Оно также отсутствует в *жидкостях* и *стеклах*, хотя в них и можно обнаружить стремление атомов выстраиваться рядом друг с другом на коротких, примерно равных расстояниях, однако этот порядок не распространяется на большие расстояния и не имеет периодичности в пространстве. Отдельные группы атомов могут по своей конфигурации напоминать пространственную решетку, которую имел бы весь объем вещества в слу-

чае кристаллизации, однако другие, следующие, подобные группировки могут отличаться от предыдущих по порядку расположения атомов. В ряде случаев возможно возникновение нестационарного локального ближнего атомного порядка, который вообще не встречается в данном веществе, когда оно обладает полностью кристаллической структурой. Время существования каждого определенного локального порядка очень мало, и эти атомные группировки претерпевают постоянные превращения вследствие теплового движения атомов.

**Жидкость** имеет определенный объем, но не имеет формы; при понижении температуры жидкость замерзает и превращается в твердое тело, обладающее как определенным объемом, так и формой.

**Твердое тело** может быть **кристаллическим** и **некристаллическим** (аморфным, стекловидным); последнее на самом деле является состоянием переохлажденной жидкости и отличается от обычной жидкости лишь по своим физическим свойствам. Обычно для разделения веществ на жидкие и стекловидные используется **свойство вязкости**: если вязкость вещества не превышает  $10^{14}$  Па·с, его относят к жидким; при большей вязкости вещество считается твердым. Если переход жидкое ↔ стеклообразное состояние при нагреве и охлаждении вещества достаточно плавный, то переход жидкое ↔ кристаллическое состояние гораздо более резкий. Кристаллы могут образовываться и расти в аморфном веществе, если его нагреть на определенную, достаточно высокую температуру, обеспечивающую необходимую подвижность атомов. Это так называемый процесс расстекловывания аморфных тел, иногда называемый кристаллизацией аморфных веществ.

Кристаллические тела деформируются совсем по-другому, чем переохлажденные жидкости: остаточная деформация в них практически отсутствует, если прикладываемые напряжения не достигли некоторого критического уровня; даже при более высоких напряжениях степени пластической деформации кристаллических и стекловидных тел очень сильно различаются между собой.

Стекловидное состояние может быть получено не только у веществ, структура которых очень сложна, когда они имеют кристаллическое состояние, но также и у веществ с простой кристаллической структурой; это справедливо для тех случаев, когда присутствуют все виды межатомной связи – металлическая, ковалентная, ионная и вандер-ваальсова. Металл нельзя охарактеризовать как переохлажденную жидкость, однако получение аморфного или полуморфного состояния в ряде металлов и металлических сплавов вполне возможно. Некоторые металлы, переведенные в состояние пара, при быстром и глубоком охлаждении затвердевают в аморфном состоянии; другие металлы приобретают аморфную структуру в результате мгновенного затвердевания мелких порций жидкости (со скоростью несколько миллионов градусов в 1 с), например, на охлажденной металлической подложке. Кристаллическая структура некоторых металлов может быть полностью разрушена при очень больших степенях деформации, достигаемых при воздействии весьма сильного сжатия. Пластическая деформация приповерхностных объемов твердых тел, возникающая при их механической обработке, тоже в ряде случаев приводит к локальным нарушениям кристаллического строения.

Аморфные тела обычно *изотропны*, т. е. они имеют одинаковые физические и химические свойства в различных направлениях; в кристаллах же большинство свойств зависит от направлений, в которых они определяются. Зависимость от направления (*анизотропия*) в кристаллах в большей или меньшей степени обнаружена для следующих физических свойств: тепло- и электропроводность, термического расширения, модуля упругости, оптических констант, а также химической активности поверхностей (граней) кристалла. Сильная анизотропия обнаруживается при определении механических свойств кристаллов.

Анизотропия кристаллов особенно заметна и четко проявляется в процессе их роста: если последний не искажен воздействием стенок формы (сосуда) или другими помехами, то растущие грани по конфигурации будут повторять внутреннюю (атомную) структуру кристалла.

Вещества могут быть *поликристаллическими*, с зернами настолько мелкими, что многократная периодичность, повторяемость структуры становится невозможной. Существуют и другие «скрыто кристаллические» состояния. Когда атомные слои располагаются один над другим на равных расстояниях, но при этом имеют случайную ориентацию друг относительно друга, периодичность структуры может существовать лишь в одном направлении в кристалле. Кристаллическая упорядоченная структура в двух направлениях может существовать в атомных слоях, примером которых является мономолекулярная пленка одного вещества на поверхности другого. Высокомолекулярные полимеры, состоящие из длинных молекул-цепочек, содержат обычно многочисленные группы атомов с ближним порядком, количество и размер которых определяются межмолекулярными связями. Степень упорядочения ансамблей длинных молекулярных цепочек (их выстраивание параллельно друг другу) весьма неодинакова для различных веществ и даже в пределах одной субстанции определяется очень многими факторами.

Все реальные кристаллы имеют незанятые атомные узлы в своей кристаллической решетке, т. е. содержат вакансии; отдельные атомные слои или же их части в реальных кристаллах смещены из регулярных положений, определенных периодичностью их атомного строения. Легирование кристаллов может привести либо к размещению атомов примеси между атомами матрицы, либо к смещению атомов матрицы из узлов пространственной кристаллической решетки, причем это смещение может быть как хаотичным (изотропным), так и упорядоченным (анизотропным). Все эти отклонения от совершенной (идеальной) кристаллической формы вызывают значительные изменения физических, химических и механических свойств, которые называются *структурно-чувствительными*. Однако прежде чем исследовать несовершенства кристаллического строения, необходимо рассмотреть природу «идеальных» кристаллов, наиболее важные закономерности строения, концепции их описания и классификацию.

## 1.2 Кристаллические решетки. Кристаллические системы (сингонии). Элементарные ячейки. Решетки Бравэ

**Кристаллическим веществом** называется такое, в котором материальные частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены с правильной периодичностью в трех направлениях. Поскольку периодичность внутреннего строения является основной отличительной характеристикой вещества, уместно представить себе систему расположения атомов в виде некоторой объемной сетки, так называемой пространственной решетки, в которой любую из точек (узлов) окружает равное число таких же точек (рисунок 1.1).

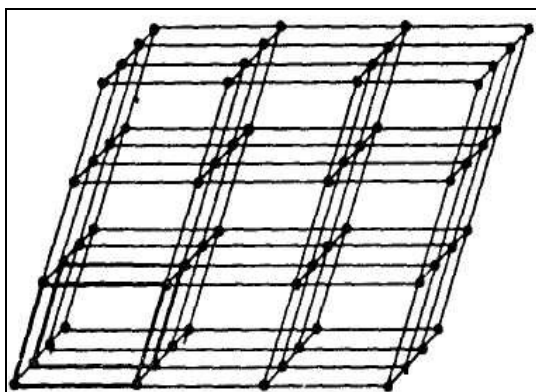


Рисунок 1.1

Таким образом, **пространственная решетка**, это — геометрический образ, служащий для рассмотрения схемы повторяемости структурных элементов в кристалле.

Очень часто термин «решетка» неправильно применяется как синоним «кристаллической структуры», что само по себе некорректно. Как отмечалось выше, понятие «решетка» используется для рассмотрения схемы повторяемости структурных элементов

в кристалле, но отнюдь не определяет расположение атомов в нем. Порядок расположения атомов обычно называют **структурой кристалла**. В природе возможно неограниченное число различных кристаллических структур, а типов решеток существует только 14.

Для того чтобы описать положение узла в решетке или атома в кристаллической структуре, необходимо определить его координаты относительно осей кристалла. Наиболее симметричные кристаллы могут быть описаны с помощью трехосной прямоугольной системы координат, в которой оси соответствуют трем граням куба (кубическая система координат). Каждая из пространственных решеток характеризуется некоторой

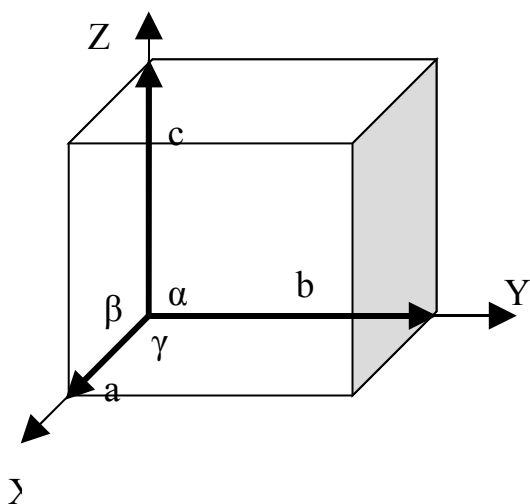


Рисунок 1.2

наиболее удобной для нее (стандартной) системой координат; в кристаллографии используется 7 различных систем координат отличающихся друг от друга по величине осей (трансляций) и углов между ними. Эти 7 различных **кристаллических систем (сингоний)** широко используются в классификации минералов.

В кристаллографии обычно используется правосторонняя система координат; векторы  $a$ ,  $b$ ,  $c$  на рисунке 1.2 расположены согласно правилу правой руки (правого буравчика). Угол, противолежащий вектору  $a$ , обозначается как  $\alpha$  и т. д.

После того как кристаллическая структура будет определена, можно уже определять величину трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в элементарной ячейке и углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

В таблице 1.1 приведены виды сингоний или кристаллических систем с некоторыми примерами принадлежащих к ним веществ.

Таблица 1.1

| Система                           | Оси трансляций и углы между ними                                                                                                                                                                                          | Примеры                                        |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Триклинная                        | Все трансляции не равны между собой и наклонены друг к другу под различными неправильными углами:<br>$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$                                                       | $K_2CrO_7$                                     |
| Моноклинная                       | Три трансляции произвольной неравной длины, два угла из трех прямые:<br>$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$                                                                                          | $\beta$ -S,<br>$CaSO_4 \cdot 2H_2O$<br>(гипс)  |
| Орторомбическая<br>(ромбическая)  | Три трансляции неравны между собой и наклонены друг к другу под прямыми углами:<br>$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                                                                                  | $\alpha$ -S, Ga,<br>$Fe_3C$ (цементит)         |
| Тетрагональная                    | Все оси под прямым углом друг к другу, две из них равны:<br>$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                                                                                                            | $\beta$ -S <sub>n</sub> (белое олово), $TiO_2$ |
| Кубическая                        | Три равные оси (трансляции) под прямыми углами друг к другу:<br>$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                                                                                                           | Cu, Ag, Au, Fe,<br>NaCl                        |
| Гексагональные                    | Три равные оси в одной плоскости под углом $120^\circ$ друг к другу перпендикулярны четвертой произвольной длины:<br>$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$<br>(или $a_1 = b \neq c$ ), $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | Zn, Cd, NiAs                                   |
| Ромбоэдрическая<br>(тригональная) | Три равные оси наклонены друг к другу под равными непрямыми углами:<br>$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                                                                                                 | As, Sb, Bi, кальцит                            |



Векторы трансляций кристаллической решетки образуют ребра некоторого параллелепипеда, получившего название *элементарной ячейки*. Каждый кристалл сложен из периодически повторяющихся элементарных ячеек, одинаковых по размеру, форме и ориентировке в кристалле. Элементарная ячейка является как бы основным строительным кирпичиком для кристалла. Наименьший параллелепипед, с помощью которого можно построить всю пространственную решетку непрерывными параллельными переносами в трех направлениях, называется *элементарной ячейкой*. Три основных вектора, являющихся ребрами элементарной ячейки, называют *трансляциями* или осевыми единицами. Абсолютную величину трансляций *a, b, c* называют *периодами решетки*. Периоды решетки и три угла между ребрами ячейки  $\alpha, \beta, \gamma$  (осевые углы) однозначно характеризуют элементарную ячейку.

Базисные векторы трансляций играют для кристаллической структуры роль пространственных координат. В зависимости от природы рассматриваемого объекта эти оси кристалла могут быть как равной, так и совершенно различной длины, и направлены друг к другу под произвольными (но возможно и равными прямыми) углами. Если перебрать все возможные варианты равенства и неравенства базисных трансляций и углов между ними, то обнаружится, что в природе возможно существование 14 различных типов пространственных решеток, все многообразие кристаллических структур в природе, так или иначе, сводится к этим 14 видам атомных решеток. Поскольку Бравэ впервые дал корректную формулировку правил построения пространственных решеток, эти 14 видов и получили название решеток Бравэ. Расположение атомов в ячейке обычно изображается с помощью точек (имитирующих атомы) в *вершинах* пространственной решетки, однако возможно расположение атомов в *центрах отдельных граней* элементарной ячейки и в *центре ее объема*.

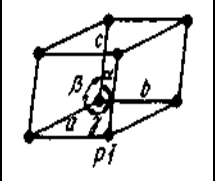
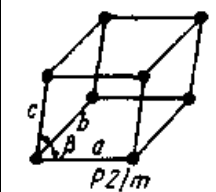
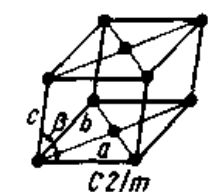
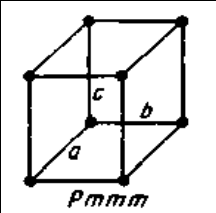
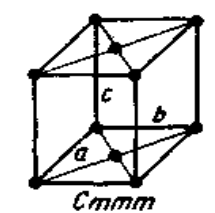
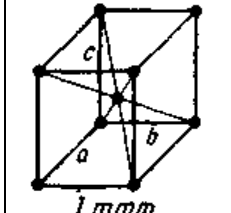
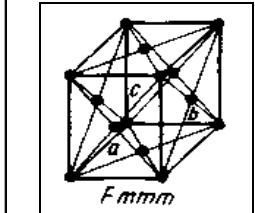
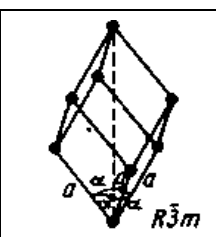
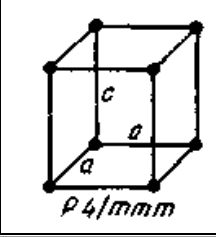
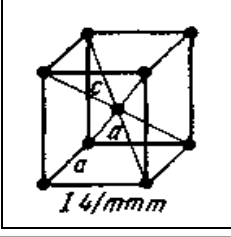
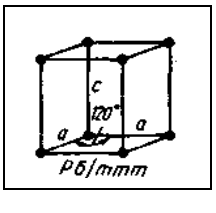
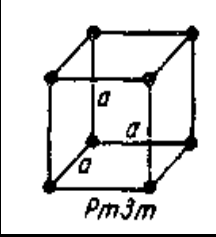
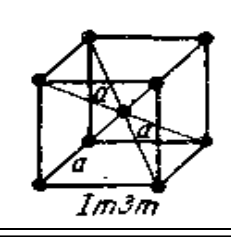
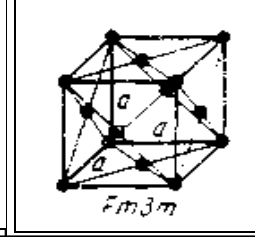
Условия, с помощью которых из бесконечного возможного числа параллелепипедов можно выбрать определенный, характеризующий решетку в целом, сформулированы Бравэ:

- 1) сингония выбранного параллелепипеда должна быть такой же, как и сингония всей решетки;
- 2) число прямых углов между ребрами параллелепипеда должно быть максимальным;
- 3) число равных осевых отрезков должно быть также максимальным;
- 4) при соблюдении первых трех условий объем его должен быть минимальным.

С помощью правил Бравэ можно однозначно выбрать параллелепипед повторяемости в структурах, принадлежащих всем сингониям, кроме триклинной и моноклинной.

Как отмечалось выше, существуют 14 трансляционных решеток Бравэ. Их символы, распределение по сингониям и схемы приведены в таблице 1.2. Семь трансляционных решеток Бравэ примитивны, содержат трансляции только к вершинам, остальные — сложны и содержат трансляции не только к вершинам (узлам), но и к другим точкам.

Таблица 1.2

| Сингония        | Решетки Бравэ                                                                       |                                                                                   |                                                                                      |                                                                                       |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | Примитивная (P)                                                                     | Базоцентрированная (C)                                                            | Объемноцентрированная (I)                                                            | Гранецентрированная (F)                                                               |
| Триклинная      |    |                                                                                   |                                                                                      |                                                                                       |
| Моноклинная     |    |  |                                                                                      |                                                                                       |
| Ромбическая     |    |  |    |    |
| Ромбоэдрическая |  |                                                                                   |                                                                                      |                                                                                       |
| Тетрагональная  |  |                                                                                   |  |                                                                                       |
| Гексагональная  |  |                                                                                   |                                                                                      |                                                                                       |
| Кубическая      |  |                                                                                   |  |  |

Таким образом, элементарная ячейка, состоящая из атомов, расположенных только в углах пространственной решетки, называется **примитивной ячейкой**. Таким ячейкам присвоен индекс **P** согласно универсальной международной классификации Германа-Могена. В моноклинной сингонии, помимо примитивной, возможна элементарная ячейка, содержащая атом в центре грани,

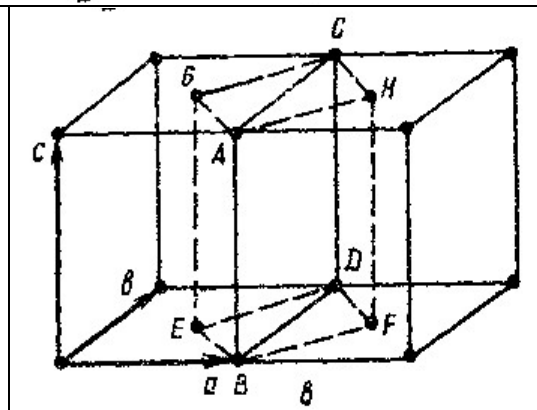
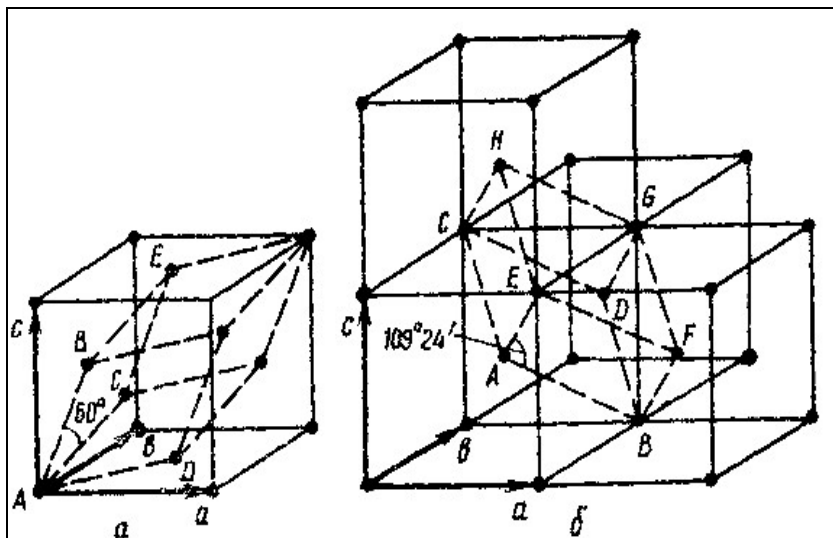


Рисунок 1.3

перпендикулярной оси  $c$  (т. е. в гранях, содержащих оси  $a$  и  $b$ ); такая ячейка называется **базоцентрированной** и ей присвоен индекс **C** по международной классификации. Базоцентрированная ячейка возможна и в орторомбической сингонии. Элементарные ячейки с атомами в центре объема называются

**объемноцентрированными**, им присвоен индекс **I**; те ячейки, у которых все грани имеют атом в центре, обозначены символом **F**. Примитивная ромбоэдрическая решетка имеет индекс **R**.

Семь примитивных решеток Бравэ однозначно определяются тремя осевыми трансляциями  $a$ ,  $b$  и  $c$ ; для остальных семи, кроме осевых трансляций, задаются дополнительными (диагональными) по

плоской или пространственной диагонали решетки.

Необходимость введения последних определяется тем, что трансляционная решетка и ее элементарный параллелепипед должны обладать симметрией, свойственной кристаллу в целом. Так, сложную кубическую гранецентрированную решетку **F**, казалось бы, можно было заменить примитивной ромбоэдрической решеткой **R** (рисунок 1.3), но тогда элементарный параллелепипед ее не будет обладать симметрией, свойственной кубу, что противоречит правилам выбора трансляционной ячейки.

На рисунке 1.3 показано преобразование сложных решеток Бравэ в примитивные: а) г.ц.к. в ромбоэдрическую примитивную с  $\alpha = 60^\circ$ ; б) о.ц.к. в ромбоэдрическую примитивную с  $\alpha = 109^\circ 24'$ ; в) базоцентрированной в примитивную.

Нетрудно найти и другие примеры эквивалентности решеток.

Иногда нарушают принцип соответствия симметрии кристалла симметрии трансляционной ячейки для гексагональной сингонии, изображая ее ячейку не в виде шестигранной базоцентрированной призмы, а в виде прямой ромбической призмы с углом  $120^\circ$  при вершине ромба (рисунок 1.4).

Гексагональная элементарная ячейка графически представляется в виде параллелепипеда с ребрами, параллельными осям  $a_1$ ,  $a_2$  и  $c$  (выделен на рисунке 1.4). По своей “конструкции” эта ячейка не отличается от других и сразу затруднительно определить ее как гексагональную, однако сочетание

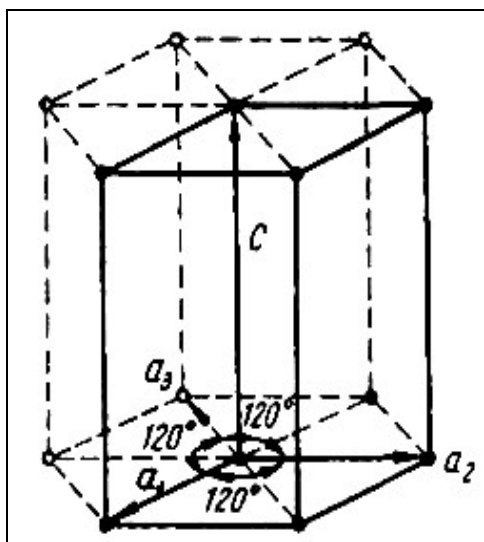


Рисунок 1.4

полностью параллельных таких ячеек приобретает гексагональную форму, как показано на рисунке 1.4. Гексагональная призма содержит две полные элементарные ячейки и две половины их.

Наиболее распространенные среди металлов пространственные решетки относительно просты и совпадают с трансляционными: объемноцентрированная кубическая (о.ц.к., I), гранецентрированная кубическая (г.ц.к., F). Компактная гексагональная (г.к.) среди металлов, а среди полупроводников — кубическая типа алмаза (рисунок 1.5) не менее широко распространены,

но представляют удвоенную трансляционную

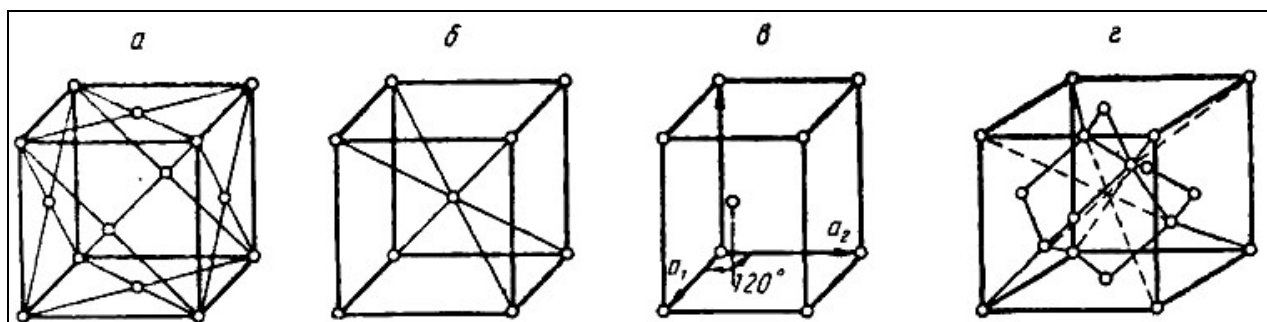


Рисунок 1.5

На рисунке 1.5 представлены распространенные решетки металлов: а) - г.ц.к.; б) - о.ц.к.; в) - г.ц.к. и полупроводников - г) - решетка алмаза.

В *сложных* пространственных решетках на долю одной элементарной ячейки приходится несколько атомов. Атом, расположенный внутри ячейки, приходится целиком на долю данной ячейки. Атом, расположенный на грани ячейки, входит одновременно в две ячейки и, следовательно, на долю ячейки приходится одной второй своей частью. Атом, расположенный на ребре, приходится на долю одной ячейки одной четвертой частью. Сложные решетки можно рассматривать как совокупность нескольких примитивных решеток, вставленных друг в друга. Число этих примитивных решеток равно числу атомов, входящих на долю сложной элементарной ячейки.

*Сложные решетки* называются чаще решетками с *базисом*. Под базисом решетки понимают совокупность координат минимального числа частиц, выраженная в осевых единицах, трансляцией которых в трех осевых направлениях образуется данная решетка.

### 1.3 Координаты атомов (базис) в элементарной ячейке. Индексы плоскостей (индексы Миллера) и направлений в кристаллической решетке

Положение узла в пространственной решетке или атома в элементарной ячейке определяется в заданной системе координат. Если радиус-вектор, соединяющий некоторую точку с началом координат, определяется как  $\vec{r}_{xyz} = xa + yb + zc$ , то координатами этой точки являются соответственно  $x, y, z$ . Другими словами, координаты точек в решетке выражаются в масштабе ребер элементарных ячеек (трансляций), а не в ангстремах и сантиметрах.

Таким образом, если некоторую точку в пространственной решетке выбрать в качестве начала отсчета, то точка с координатами  $3, 2, 1$  лежит на конце радиуса-вектора  $\vec{r}_{321}$  и попасть в нее из начала координат можно, если вдоль оси  $a$  продвинуться на расстояние, равное трехкратной величине ребра в элементарной ячейке, затем на два трансляционных расстояния вдоль оси  $b$  и, наконец, на величину ребра ячейки (трансляции) параллельно оси  $c$ . Эта точка будет являться угловой (вершиной) в элементарной ячейке, а все другие угловые точки будут иметь целочисленные координаты; и наоборот, точки не лежащие в углах ячейки, будут описываться дробными координатами, например, объемно-центрирующий атом имеет координаты  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ , а координаты  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$  принадлежат точке на середине грани в ячейке.

Базис записывается в сдвоенные квадратные скобки. В таблице 1.3 приведены данные о базисе наиболее распространенных решеток, **коэффициенте заполнения объема**  $\eta$  (отношении объема, занимаемого атомами, к объему элементарной ячейки) и **координационном числе** — к.ч. (т.е. числе частиц одного сорта, ближайших к рассматриваемой частице в решетке). Понятие о координационном числе применимо лишь к так называемым координационным структурам, где каждая частица «окружена» некоторым числом одинаковых других частиц.

Прямые и плоскости, проходящие через узлы пространственной решетки, называют соответственно **узловыми прямыми и плоскостями**. Все узловые прямые или плоскости, одинаково ориентированные в пространстве, составляют семейство прямых или плоскостей. Они кристаллографически идентичны и обладают одинаковыми периодами идентичности или соответственно межплоскостным расстоянием. Ориентировка семейства направлений и плоскостей в решетке однозначно определяется кристаллографическими индексами.

**Индексы плоскостей (индексы Миллера)** используются как универсальная система обозначения граней кристалла или плоскостей его пространственной решетки. Эти индексы определяют ориентировку плоскости относительно осей кристалла, но не позволяют вычислить положение плоскости в пространстве относительно начала координат. Индексы Миллера определяются с помощью измерения величин отрезков, отсекаемых данной плоскостью на осях координат, причем отрезки эти измеряются не в ангстремах и сантиметрах, а в масштабе трансляций элементарной ячейки по соответствующим направлениям.

Таблица 1.3

| Тип решетки               | Число атомов на элементарную ячейку | Базис решетки                                                                                                                                                                                                                                           | Координационное число | Коэффициент заполнения, % |
|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Примитивная кубическая    | 1                                   | $\{000\}$                                                                                                                                                                                                                                               | 6                     | 52                        |
| О. ц. к.                  | 2                                   | $\left[\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]$                                                                                                                                                                                    | 8                     | 68                        |
| Г. ц. к.                  | 4                                   | $\left[\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]$                                                                                                                                        | 12                    | 74                        |
| Алмаза                    | 8                                   | $\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right]$ | 4                     | 38                        |
| Гексагональная компактная | 2                                   | $\left[\left[000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}\right]\right]$                                                                                                                                                                                    | 12                    | 74                        |

Чтобы определить индексы Миллера для данной плоскости, необходимо проделать следующую процедуру:

1. Найти точки пересечения данной плоскости со всеми тремя осями координат в кристалле (в масштабе соответствующих трансляций).
2. Взять обратную величину от найденных чисел.
3. Привести индексы к наименьшим целочисленным значениям, сохраняя при этом их соотношение.
4. Заключить индексы в круглые скобки (h, k, l).

Таким образом, под **кристаллографическими индексами плоскости** понимают три взаимно простых целых числа h, k, l, обратно пропорциональных числу осевых единиц, отсекаемых любой плоскостью данного семейства на кристаллографических координатных осях x, y, z. Совокупность индексов плоскости, взятая в круглые скобки (h, k, l), называется **символом плоскости**.

Системы координатных осей выбирают различно для разных сингоний. Кристаллографические координатные оси выбирают так, чтобы они были параллельны основным трансляциям (ребрам элементарной ячейки), а масштаб по каждой оси был равен соответствующей осевой единице (периоду). Принято также направление координатных осей связывать с имеющимися элементами симметрии.

Рассмотрим конкретный пример (рисунок 1.6). В случае, если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом следует ставить знак «минус». Так, символ плоскости II на рисунке 1.6 обозначается  $(3\bar{1}2)$ . Для плоскостей, параллельных какой-либо координатной оси, соответствующий индекс равен нулю (отсекаемый отрезок равен  $\square$ ). Плоскости, отсекающие на каждой оси по равному числу осевых единиц, обозначают символом (111). В кубической решетке их называют плоскостями октаэдра, так как система подобных плоскостей, равноотстоящих от начала координат, образует октаэдр.

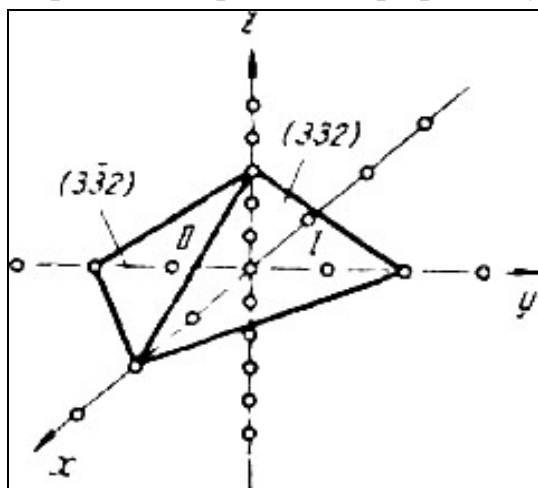


Рисунок 1.6

Плоскости, отсекающие на двух осях по равному числу осевых единиц и параллельные третьей оси (например, оси z), обозначают (110). В кубической сингонии их называют плоскостями ромбического додекаэдра, так как система подобных плоскостей образует двенадцатигранник, каждая грань которого — ромб. Плоскости, пересекающие одну ось и параллельные двум другим (например, осям y и z), обозначают (100) и называют в кубической решетке плоскостями куба, так как система подобных плоскостей образует куб.

На рисунке 1.7 показаны важнейшие плоскости в кубической решетке и их индексы.

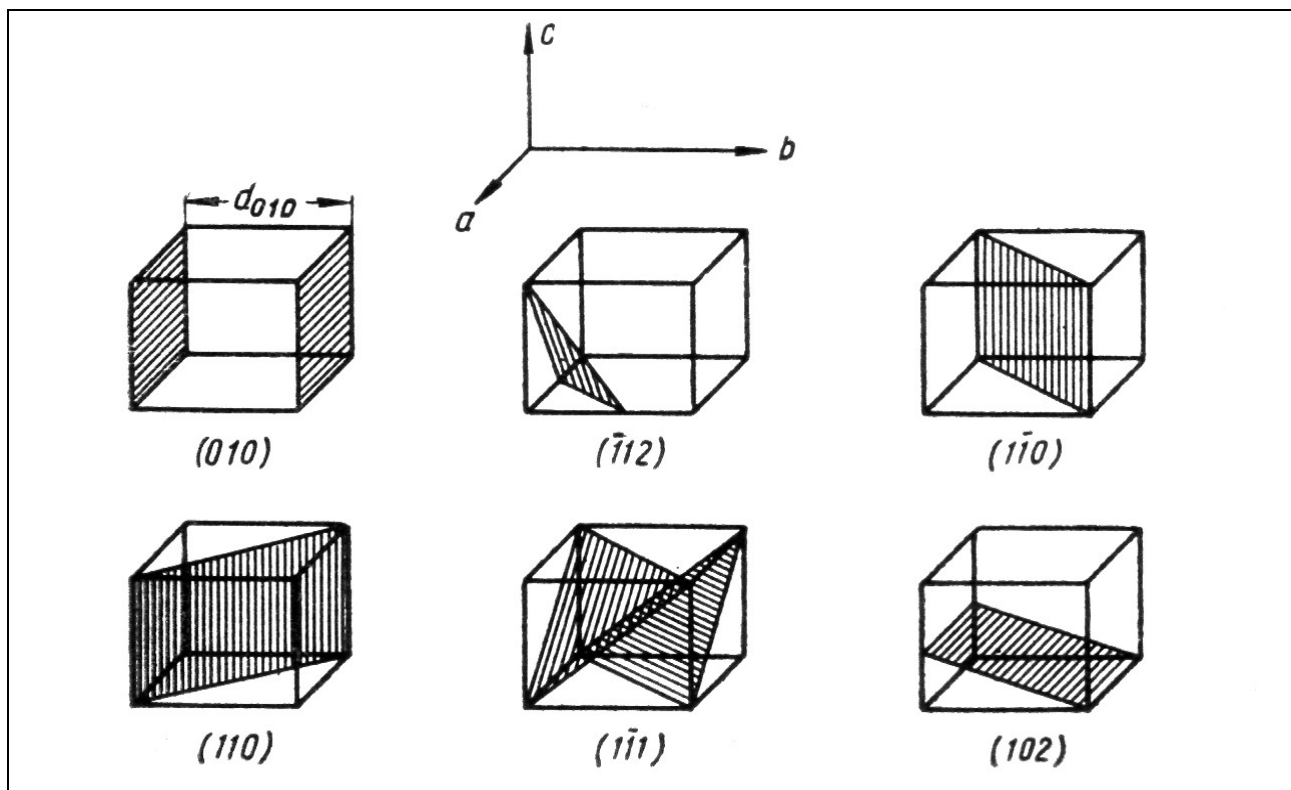


Рисунок 1.7

В **гексагональной сингонии** принято пользоваться системой координат из одной вертикальной оси  $z$  и трех горизонтальных осей  $x$ ,  $y$  и  $t$ , параллельных ребрам основания и составляющих друг с другом углы в  $120^\circ$ .

При таком выборе осей кристаллографически идентичные семейства плоскостей описываются индексами одного и того же числового значения, стоящими в зависимости от положения плоскостей в пространстве в разном порядке или под разными знаками. Из четырех индексов плоскости  $(h, k, i, l)$ , стоящих как обычно в круглых скобках, третий  $i$ , соответствующий горизонтальной оси  $t$ , определяется первыми двумя:  $i = -(h + k)$ . Часто им пренебрегают, так как этот индекс не является независимым. Тогда вместо него в индексе плоскости ставят точку  $(hk.l)$ . Важнейшие плоскости в гексагональной решетке и их индексы показаны на рисунке 1.8.

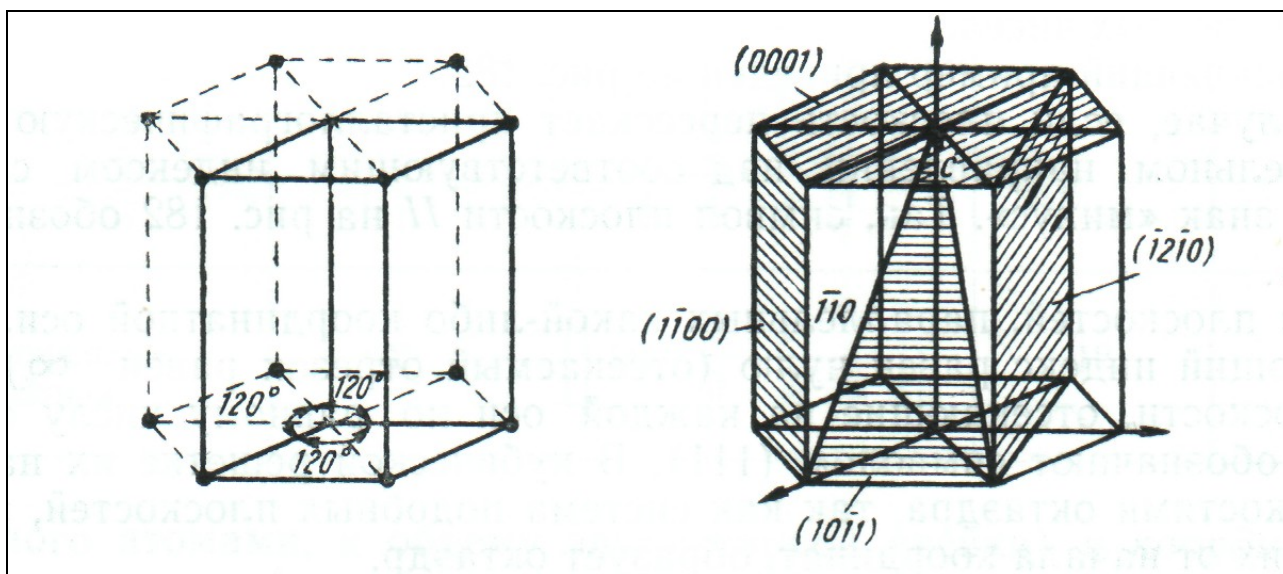


Рисунок 1.8

Под кристаллографическими **индексами направления** понимают три целых взаимно простых числа, пропорциональных координатам любого атома, расположенного на данном направлении, измеренным в осевых единицах. При установлении кристаллографических индексов данного направления его необходимо перенести параллельно самому себе в начало координат. Кристаллографические индексы направлений заключают в квадратные скобки и обозначают буквенно  $[u, v, w]$ . Индексы важнейших направлений в кубической решетке приведены на рисунке 1.9. Индексы направлений в гексагональной решетке показаны на рисунке 1.10

Для кубической сингонии индексы направления  $[u, v, w]$ , перпендикулярного к плоскостям  $(h, k, l)$ , численно равны индексам этой плоскости. Так, индексы оси  $x$  равны  $[100]$ , а индексы плоскости, перпендикулярной оси  $x$ , равны  $(100)$ .

Индексы направления, связывающего **две** частицы в решетке, равны разности координат этих узлов, приведенных к целому виду.

Индексы направления  $[u, v, w]$ , по которому пересекаются две плоскости,



связаны с индексами этих плоскостей  $(h_1, k_1, l_1)$  и  $(h_2, k_2, l_2)$  следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} u &= k_1 l_2 - k_2 l_1, \\ v &= l_1 h_2 - l_2 h_1, \\ w &= h_1 k_2 - h_2 k_1 \end{aligned}$$

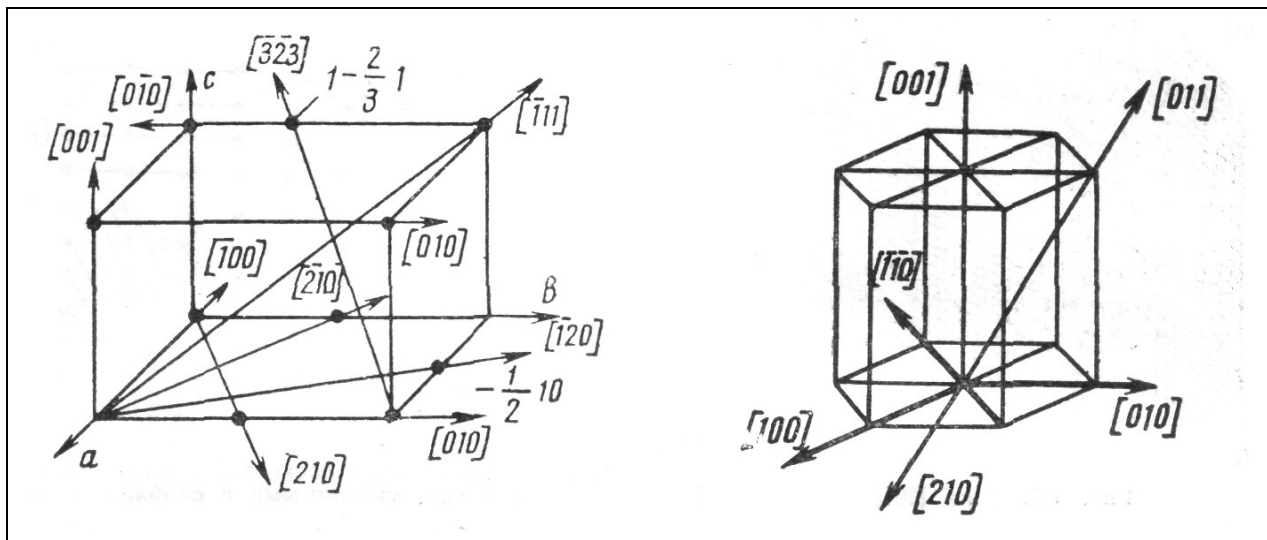


Рисунок 1.9

Рисунок 1.10

Аналогично индексы плоскости  $(h, k, l)$ , в которой лежат два направления  $[u_1, v_1, w_1]$  и  $[u_2, v_2, w_2]$ , определяются из симметричной системы:

$$\begin{aligned} h &= v_1 w_2 - v_2 w_1, \\ k &= w_1 u_2 - w_2 u_1, \\ l &= u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{aligned}$$

Описанные уравнения позволяют определить индексы плоскости, проходящей через **три** узла с известным базисом. Определение начинают с установления индексов двух направлений (одну из точек принимают за начало координат, по отношению к которому записывают направления) и заканчивают определением плоскости по направлениям.

Угол между двумя направлениями в **кубической** сингонии с индексами  $[u_1, v_1, w_1]$  и  $[u_2, v_2, w_2]$  может быть найден из уравнения

$$\cos\varphi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} \quad (1.1)$$

Угол между двумя плоскостями находят из аналогичного симметричного уравнения.

## 1.4 Кристаллографические зоны и оси зон. Межплоскостное расстояние. Совокупность плоскостей

Кристаллографические плоскости определенных систем пересекаются между собой по некоторой линии или параллельными линиями. Например, вертикальные грани гексагональной призмы пересекаются между собой по линиям, параллельным оси  $c$ . Система таких плоскостей образует зону, а направление вдоль линии их пересечения носит название оси зоны.

Таким образом, серия семейства плоскостей, параллельных одному направлению  $[u, v, w]$  в решетке, называется *кристаллографической зоной* (рисунок 1.11), а само направление – *осью зоны*.

В принципе две любые плоскости в кристалле образуют зону и пересекаются по некоторой прямой линии, указывающей на направление оси такой зоны, однако наиболее важными зонами в кристалле считаются те, к которым относится наибольшее число систем плоскостей. На поверхности кристалла плоскости одной зоны формируют его грани. Если поместить кристалл в центр окружности гониометра так, чтобы ось зоны была параллельна оси гониометра, то по лимбу гониометра можно измерить углы между всеми гранями, образующими данную зону. Представления о зонах также используют для расшифровки дифракционных картин и составления проекций кристаллов.

Между индексами оси зоны  $[u, v, w]$  и индексами  $(h, k, l)$ , плоскостей, входящих в данную зону, существует следующая зависимость:

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1.2)$$

Уравнение (1.2) определяет, таким образом, *условие зональности*.

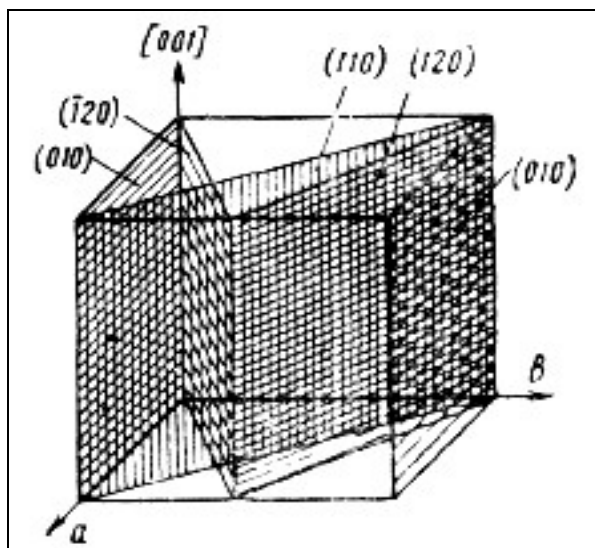


Рисунок 1.11

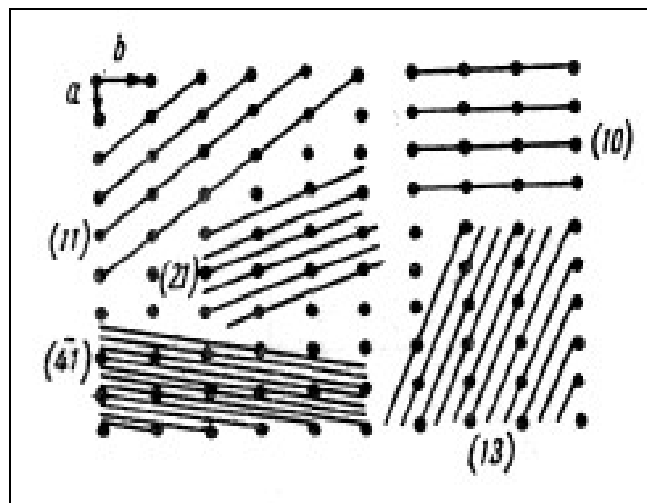


Рисунок 1.12

Каждое семейство плоскостей с индексами  $(h, k, l)$  характеризуется также своим *межплоскостным расстоянием*  $d$ , т. е. расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями.

В случае сложной решетки, состоящей как бы из нескольких простых, межплоскостное расстояние равно расстоянию между соседними параллельными кристаллографически идентичными плоскостями, принадлежащими одной простой решетке. Так, в случае о. ц. к. решетки межплоскостное расстояние для плоскостей (100) равно периоду  $a$ , но не  $a/2$ . Чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние этого семейства плоскостей (рисунок 1.12). Чем больше межплоскостное расстояние, тем плотнее заполнена элементами структуры соответствующая плоскость.

Между индексами ( $h, k, l$ ), величиной  $d$  и периодами решетки  $a, b, c$  существует математическая зависимость, различная для каждой сингонии. Ниже приведены некоторые из них, наиболее часто используемые в рентгеноструктурном анализе поликристаллов.

Формулы для межплоскостного расстояния имеют следующий вид:

**кубическая сингония**

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1.3)$$

**тетрагональная сингония**

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}} \quad (1.4)$$

**гексагональная сингония**

$$d^2 = \frac{a^2}{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}} \quad (1.5)$$

Все кристаллографически идентичные семейства плоскостей, т. е. семейства плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием, образуют **совокупность плоскостей**, обозначаемую фигурными скобками  $\{h, k, l\}$ .

Так, в кубической сингонии совокупность плоскостей куба  $\{100\}$  содержит шесть кристаллографически идентичных семейств плоскостей: (100), (000), (010), (0010), (001) и (0001). Если, например, с помощью различных операций симметрично повернуть решетку так, что на месте плоскостей (100) разместятся плоскости (001) или любые из остальных четырех семейств плоскостей, то новое положение решетки совпадет с начальным. В этом и заключается кристаллографическая идентичность.

Важнейшим признаком кристаллографически идентичных плоскостей является то, что они обладают **одинаковым** межплоскостным расстоянием. Поэтому количество кристаллографически идентичных плоскостей (семейств плоскостей) для любой совокупности равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, не изменяющих величины

межплоскостного расстояния с учетом симметрии кристалла.

В качестве примера рассмотрим те же шесть плоскостей.

В случае кубической сингонии, согласно формуле (1.3), для всех шести семейств плоскостей куба  $d = a$  и они входят в одну совокупность.

В случае тетрагональной сингонии (формула 1.4) эти шесть плоскостей разбиваются на две совокупности. В одну из них (100) входят четыре плоскости (100), ( $\bar{1}$ 00), (010) и (0 $\bar{1}$ 0). Для них  $d = a$ . Во вторую совокупность (100) входят две плоскости (001) и (00 $\bar{1}$ ). Для них  $d = c$ .

Количество кристаллографически идентичных плоскостей  $P$  для совокупностей с различными индексами для тех кристаллов кубической сингонии, которые имеют центр инверсии, приведено в таблице 1.4.

Таблица 1.4

| Индексы | {100} | {110} | {111} | {h, k, 0} | {h, k, k} | {h, k, l} |
|---------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|
| $p$     | 6     | 12    | 8     | 24        | 24        | 48        |

## 1.5 Контрольные вопросы к разделу 1.1

- 1 Какое свойство обычно используется для разделения веществ на жидкие и стекловидные? Что представляет собой процесс расстекловывания аморфных тел? Приведите примеры способов получения аморфного или полуморфного состояния металлов и металлических сплавов.
- 2 Что представляют собой такие понятия как анизотропия и изотропия? Где особенно заметна и четко проявляется анизотропия кристаллов? Какие свойства называются структурно-чувствительными?
- 3 Что называют кристаллическим веществом? пространственной решеткой? Почему термин «решетка» нельзя применять как синоним «кристаллической структуры»?
- 4 Перечислите виды сингоний и приведите примеры принадлежащих к ним веществ.
- 5 Что называется элементарной ячейкой? трансляциями? периодами решетки? Какие параметры характеризуют элементарную ячейку? Сколько типов различных пространственных решеток существует в природе?
- 6 Перечислите условия, с помощью которых можно выбрать определенный параллелепипед, характеризующий решетку в целом (правила Бравэ).
- 7 Какие ячейки называются примитивными? базоцентрированными? объемноцентрированными? Какие индексы присвоены перечисленным ячейкам согласно универсальной международной классификации Германа-Могена?
- 8 Приведите примеры и изобразите графически преобразование сложных ре-

шетоков Бравэ в примитивные, а также наиболее распространенные среди металлов и полупроводников пространственные решетки.

- 9 Какие решетки называются сложными? Что называют базисом решетки? коэффициентом заполнения объема  $\eta$ ? координационным числом?
- 10 В каком масштабе выражаются координаты точек в решетке?
- 11 Какие прямые и плоскости называют узловыми? Что представляет собой семейство прямых или плоскостей?
- 12 Для чего используются и что определяют индексы плоскостей (индексы Миллера)? Что следует проделать, чтобы определить индексы Миллера для данной плоскости? В какие скобки заключают кристаллографические индексы Миллера и как они обозначаются буквенно? Что называется символом плоскости?
- 13 Изобразите графически важнейшие плоскости в кубической решетке и их индексы.
- 14 Какой системой координат принято пользоваться в гексагональной сингонии?
- 15 Что понимают под кристаллографическими индексами направления? В какие скобки заключают кристаллографические индексы направлений и как они обозначаются буквенно?
- 16 Что называется кристаллографической зоной? осью зоны? Какая зависимость существует между индексами оси зоны и индексами плоскостей, входящих в данную зону (условие зональности)?
- 17 Что называют межплоскостным расстоянием  $d$ ? Приведите формулы, связывающие индексы  $(h, k, l)$ , величину  $d$  и периоды решетки  $a, b, c$  для кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний.
- 18 Что представляет собой совокупность плоскостей? Как она обозначается? Что является важнейшим признаком кристаллографически идентичных плоскостей?

## 2. Практическая часть

### 2.1 Оформление отчета

В процессе изучения раздела «Элементы структурной кристаллографии» курса физики твердого тела студент выполняет индивидуальное задание и сдает отчет. Отчет по работе должен содержать ответы на вопросы, поставленные в задании, с необходимыми зарисовками и расчетами. Ниже перечислены 16 обязательных задач, входящих в задание. Данные задач уточняются и выдаются студенту индивидуально преподавателем.

### 2.2 Примерное задание

1. Изобразить элементарную ячейку одной из сингоний и показать трансляции  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (масштабные осевые векторы и углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).
2. Определить коэффициент заполнения  $\eta$  одной из решеток (примитивной кубической, о. ц. к., г. ц. к., г. к., алмаза). Показать графически расположение атомов, из которого определяли связь между атомным радиусом и периодом ячейки.
3. Найти координационное число, указать решетку Бравэ и написать базис элементарной ячейки (W, Cu, Mg, NaCl, CsCl, TiO<sub>2</sub>, Sn, Si).
4. Найти индексы плоскости, отсекающей на координатных осях отрезки: 1;2;3. 2;1;4. 1; $\square$ ;2. 3;-1;5. -2;1;3...
5. Показать плоскости с индексами (110), (101), (010), (111), (1 $\square$ 1), (211), (121), (210), (013),... Координатные оси выбрать одной из следующих сингоний: ромбической, тетрагональной, кубической, гексагональной.
6. Определить (в буквенной форме) межплоскостное расстояние для плоскостей (001), (110), (101), (111), (210), (211),... в решетке следующих сингоний: ромбической, тетрагональной, кубической, гексагональной.
7. Изобразить в кубической сингонии плоскость с произвольно взятыми индексами и направление с индексами, численно равными индексам данной плоскости.
8. Найти две-три плоскости, входящие в данную зону, если дана одна из следующих осей зон: [001], [110], [101], [111]...
9. Выписать индексы всех плоскостей, входящих в кубической сингонии в одну из совокупностей: {100}, {110}, {111}, {210}, {211}, {310}, {123}. Определить число этих плоскостей  $P$ . Определить, на сколько совокупностей разобьется данная совокупность в случае тетрагональной, ромбической или гексагональной сингоний. Каковы индексы плоскостей, входящих в каждую из этих совокупностей, и каково их число.
10. Найти индексы плоскости  $(h,k,l)$ , в которой находятся направления [113] и [...].

11. Найти индексы направления, проходящего через узлы [...] и [...].
12. Найти индексы направления, по которому пересекаются плоскости (...) и (...).
13. Найти индексы плоскости, в которой расположены узлы [[...]], [[...]] и [[...]].
14. Какова плотность заполнения в простой гексагональной и простой ромбоэдрической упаковке?
15. Показать, какие направления в решетках средних систем останутся перпендикулярными плоскостям с численно равными индексами.
16. Показать графически, что в ромбической системе возможны решетки C и F, но не возможны решетки, центрированные одновременно по двум парам граней.

**Примечание:** В таблице 2.1 [7] приведены наиболее типичные для данного элемента структуры при комнатной или при другой фиксированной температуре.

Обозначения структур: bcc – ОЦК; fcc – ГЦК; hex – гексагональная; tetр – тетрагональная; her - гексагональная с плотной упаковкой; diamond – структура алмаза; rhomb - ромбическая; chains - цепочечная; complex – сложная; cubic – кубическая; sc – простая кубическая. Через АВ АС обозначена последовательность чередования плотноупакованных слоев.

Многие элементы могут существовать в нескольких кристаллических структурах и переходить из одной в другую при изменении температуры. Иногда такие превращения происходят при повышенном давлении. Возможно существование двух структур при одной и той же температуре, хотя одна из них может быть чуть более стабильна, чем другая. Приведем несколько примеров превращений.

- 1) Железо при температурах вплоть до 910° С имеет объемноцентрированную кубическую структуру, в интервале температур от 910° С до 1400° С – гранецентрированную кубическую и при температурах выше 1400° С – опять объемноцентрированную кубическую структуру.
- 2) Углерод существует в виде алмаза, графита, гексагонального алмаза и в аморфном состоянии, причем все эти формы в основном стабильны при комнатной температуре.
- 3) Натрий при комнатной температуре имеет объемноцентрированную кубическую структуру. При охлаждении до температуры ниже 36 К, а под действием деформации – ниже 51 К он частично переходит в структуру с гексагональной плотной упаковкой.
- 4) Литий при комнатной температуре имеет объемноцентрированную кубическую структуру. При температуре 78 К сосуществуют объемноцентрированная кубическая структура и гексагональная структура с плотной упаковкой; последняя превращается в гранецентрированную кубическую структуру посредством холодной обработки (наклепа) при низких температурах.





## Список использованных источников

- 1 Баррет Ч.С. Структура металлов [Текст]: [пер. с англ.]. В двух частях. Ч. 1 /Ч.С. Баррет, Т.Б. Масальский. – М.: Metallurgy, 1984. – 352 с.: ил.
- 2 Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст]: учебное пособие /С.С. Горелик, Л.Н.Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Metallurgy, 1970. – 366 с.: ил.
- 3 Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу [Текст]: учебное пособие / Б.Я. Пинес. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1967. – 476 с.: ил.
- 4 Косолапов Г.Ф. Рентгенография [Текст]: учебное пособие /Г.Ф. Косолапов. – М.: Высшая школа, 1962. – 332 с.: ил.
- 5 Епифанов Г.И. Физика твердого тела [Текст]: учебное пособие /Г.И. Епифанов. – М.: Высшая школа, 1977. – 288 с.: ил.
- 6 Уэрт Ч. Физика твердого тела [Текст]: [пер. с англ.] /Ч.Уэрт, Р.Томпсон. – М.: Мир, 1984. –568с.: ил.
- 7 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела [Текст]: [пер. с англ.] /Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. –792с.: ил.