Лабораторная работа № 1

ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Цель работы: изучить вопросы структурной кристаллографии, необходимые при рассмотрении физических свойств кристаллов.

1. Методические указания по подготовке к работе

По внешней форме кристаллы представляют собой симметричные многогранники. Симметрия внешних форм кристаллов, как и симметрия их физических свойств, является следствием симметрии их внутреннего строения. Симметрией фигуры называют способность фигуры самосовмещаться в результате симметричных преобразований (вращений, отражений, перемещений). Различают пространственную и точечную группы симметрий. Пространственной симметрией обладают фигуры, самосовмещение которых происходит в результате параллельного переноса (трансляции). Этот вид симметрии присущ кристаллическим телам. Точечной симметрией обладают фигуры, которые при самосовмещении сохраняют неподвижной хотя бы одну точку. Для описания точечной симметрии вводится понятие элементов симметрии.

Элементы симметрии – вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигуры.

Плоскость симметрии P – плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные относительно друг друга как предмет и его зеркальное отражение.

Ось симметрии L_n – прямая линия, при повороте вокруг которой фигура самосовмещается. Порядок оси симметрии n показывает число самосовмещений за один оборот.

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

В кристаллах невозможны оси L_5, а также оси, порядок которых более 6. Это ограничение связано с наличием у кристаллов пространственной симметрии. Внешняя симметрия любых кристаллов исчерпывающе описывается элементами симметрии P, C, L_2, L_3, L_4, L_6. Полное сочетание элементов симметрии кристаллического многогранника называется классом симметрии или точечной группой элементов симметрии. Все многообразие симметрии кристаллов и их физических свойств описывается 32 классами симметрии. Существуют различные способы записи классов симметрии: с помощью международных символов и с помощью формулы симметрии. Международная символика обозначения симметрии приведена в [1].

С помощью формулы симметрии записываются все элементы симметрии данного класса: на первом месте принято писать оси симметрии, затем плоскости симметрии и центр симметрии. Например, формула симметрии кристалла, имеющего форму куба, $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. Это означает, что такой кристалл имеет три оси четвертого порядка, четыре оси третьего порядка, шесть осей второго порядка, девять плоскостей симметрия и центр симметрии.

Внешняя симметрия кристаллов порождена симметрией их внутреннего строения, так как материальные частицы (атомы, ионы, молекулы), составляющие кристалл, располагаются в пространстве закономерно и периодично. Конкретное пространственное расположение частиц называется *структурой кристалла*.

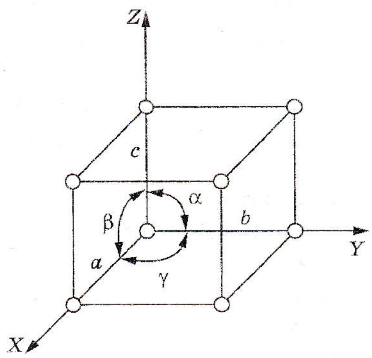


Рис. 1. Элементарная ячейка

Кратчайшее расстояние между соседними одинаковыми частицами в одном выбранном направлении называют *периодом решетки* или *элементарной трансляцией*.

Если произвольно выбранную точку (частицу) бесконечное число раз перемещать вдоль осей X, Y, Z на расстояния, равные соответствующим периодам решетки a, b, c, то получим пространственную решетку. Смещение, равное периоду, называется *элементарной трансляцией*.

Параллелепипед, построенный на элементарных трансляциях, называется *элементарной ячейкой* (рис. 1). Углы α, β, γ между осями X, Y, Z называют *осевыми углами*.

Элементарная ячейка – эта минимальная совокупность атомов, обладающая всеми свойствами пространственной решетки. Осевые углы и элементарные трансляции однозначно характеризуют элементарную ячейку.

Все многообразие пространственных решеток делят на семь систем – *сингоний* (сингония – «сходноугольность»). В одну сингонию объединяют кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек и одинакова система координат (табл. 1). В 1948 г. О. Бравэ доказал, что все кристаллические структуры можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся формами ячеек и симметрией.

Ячейки Бравэ делят на четыре типа (табл. 2): примитивные P, базисно-центрированные C, объемно-центрированные L, гранецентрированные F. Примитивная ячейка имеет атомы только в углах параллелепипеда, построенного на элементарных трансляциях. В базисно-центрированной ячейке атомы размещаются еще и в центрах верхней и нижней граней, в объемно-центрированной в центре ячейки, а в гранецентрированной – в центре всех граней ячейки.

Совокупность координат минимального количества узлов, позволяющих параллельным переносом воспроизвести элементарную ячейку, называют *базисом решетки*. Любую кристаллическую структуру можно получить, повторяя узлы базиса через элементарные трансляции.

Таблица 1

Соотношение между периодами и осевыми углами в сингониях

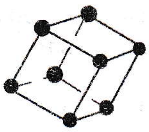
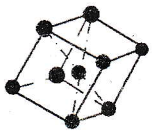
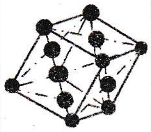
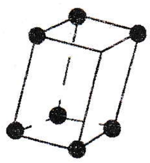
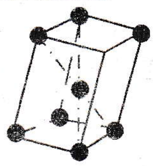
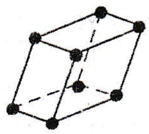
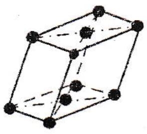
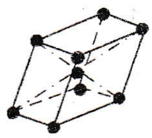
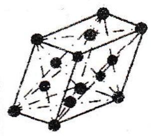
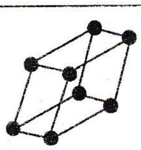
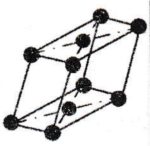
Наименование сингонии	Пространственная решетка	Соотношение между периодами	Соотношение между осевыми углами, град
Кубическая	Простая – P Объемно-центрированная – L Гранецентрированная – F	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Тетрагональная	Простая – P Объемно-центрированная – L	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Продолжение табл. 1

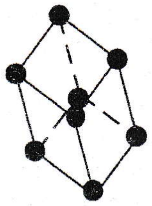
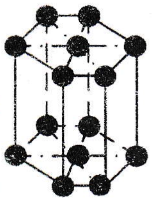
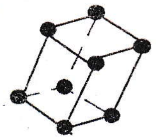
Наименование сингонии	Пространственная решетка	Соотношение между периодами	Соотношение между осевыми углами, град
Ромбическая	Простая – P Базисно-центрированная – C Объемно-центрированная – L Гранецентрированная – F	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	Простая – P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Ромбоэдрическая (тригональная)	Простая – P	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	Простая – P Базисно-центрированная – C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$
Триклинная	Простая – P	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Таблица 2

Типы решеток Бравэ

Сингония	Тип решетки			
	P	C	L	F
Кубическая		–		
Тетрагональная		–		–
Ромбическая				
Моноклинная			–	–

Продолжение табл. 2

Сингония	Тип решетки			
	P	*C*	*L*	*F*
Ромбоэдрическая		–	–	–
Гексагональная		–	–	–
Триклинная		–	–	–

Характеристики решеток Бравэ приведены в табл. 3

Таблица 3

Характеристики решеток Бравэ

Тип решетки и ее символ	Базис	Число узлов в ячейке
Примитивная *P*	[[0 0 0]]	1
Базоцентрированная *C*	[[0 0 0]], [[1/2 1/2 0]]	2
Объемно-центрированная *L*	[[0 0 0]], [[1/2 1/2 1/2]]	2
Гранцентрированная *F*	[[1/2 1/2 0]] [[0 1/2 1/2]] [[1/2 0 1/2]] [[000]]	4

Симметрия кристаллической структуры содержит те же элементы симметрии, что и кристаллические многогранники, но, кроме этого, кристаллическая структура характеризуется еще трансляционной симметрией, так как любые два узла решетки можно совместить друг с другом при помощи трансляции (перемещения). Для характеристики структур используют понятия: сингония, тип решетки Бравэ, симметрия, базис, координационное число, коэффициент компактности.

Координационное число КЧ – число ближайших соседних атомов, равноудаленных от данного атома.

Коэффициент компактности (плотность упаковки) η – отношение объема, занятого атомами вещества, приходящимися на элементарную ячейку, к общему объему ячейки V. При этом атомы представляют в виде твердых недеформируемых шаров, касающихся друг друга по кратчайшему расстоянию

$$\eta = \frac{4\pi r^3}{3}\frac{n}{V},$$

где r – радиус атома; n – число атомов, приходящихся на элементарную ячейку.

Ниже приведены характеристики наиболее распространенных структур. Структура меди (тип $A1$). Эту структуру имеют многие металлы: золото, серебро, медь, никель, алюминий и др. Структура обладает кубической сингонией. Атомы располагаются в вершинах и в центрах граней кубической гранецентрированной ячейки (ГЦК) (тип F решетки Бравэ). На элементарную ячейку в такой структуре приходится четыре атома, КЧ = 12, $\eta = 0{,}74$. Базис включает координаты четырех атомов [[0 0 0]], [[1/2 1/2 0]], [[1/2 0 1/2]], [[0 1/2 1/2]]. Формула симметрии – $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ (рис. 2, *а*).

Структура вольфрама (тип $A2$). Структура $A2$ характеризуется объемно-центрированной ячейкой (ОЦК) (тип L решетки Бравэ). Атомы располагаются в вершинах и в центре ячейки, поэтому на одну ячейку приходится два атома и базис включает координаты двух атомов: [[0 0 0]], [[1/2 1/2 1/2]], КЧ = 8, $\eta = 0{,}68$. Структура $A2$ относится к тому же классу симметрии, что и структура A (рис. 2, *б*).

Структура магния (тип $A3$). В структурном типе $A3$ кристаллизуются гексагональные металлы (титан, цирконий, кадмий, цинк, бериллий и др.) и многие соединения. Элементарная ячейка магния – гексагональная примитивная P. Структура образована двумя такими ячейками, вставленными друг в друга со

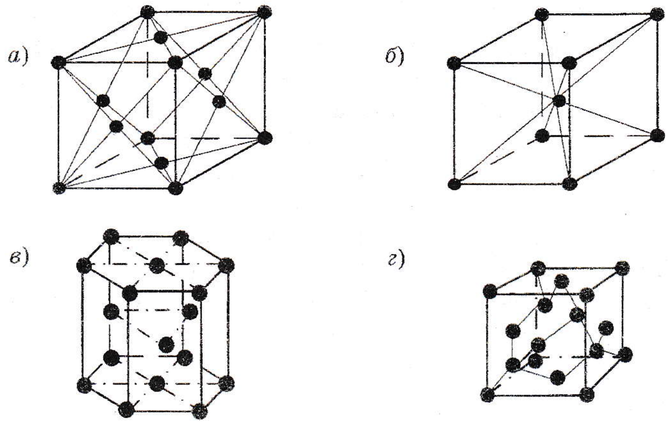


Рис. 2. Элементарные ячейки структур: а – меди; б – вольфрама; в – магния; г – алмаза

сдвигом $2/3a$, $1/3b$, $1/2c$. Поэтому элементарную ячейку можно представить в виде одной гексагональной примитивной ячейки, внутри которой находится еще один атом. Базис решетки в этом случае включает два узла: [[0 0 0]], [[2/3 1/3 1/2]]. Координационное число и коэффициент компактности структуры равны 12 и 0,74 соответственно. Формула симметрии кристалла: $L_6 6L_2 7PC$. В идеальной структуре магния отношение c/a равно 1,633. В этом случае структуру называют гексагональной плотноупакованной (ГПУ) (рис. 2, *в*).

Структура алмаза (тип $A4$). Структуру алмаза имеют важнейшие элементарные полупроводники германий и кремний. Кристаллы с такой структурой принадлежат к кубической сингонии и относятся к классу симметрии с формулой $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. Тип решетки Бравэ – гранецентрированная F. Структура представляет как бы две решетки Бравэ, смещенные относительно друг друга вдоль пространственной диагонали куба на одну четверть ее длины. Поэтому базис содержит координаты восьми узлов: [[000]], [[0 1/2 1/2]], [[1/2 1/2 0]], [[1/2 0 1/2]], [[1/4 1/4 1/4]], [[1/4 3/4 3/4]], [[3/4 1/4 3/4]], [[3/4 3/4 1/4]]. Координационное число и коэффициент компактности структуры 4 и 0,34 соответственно. Это одна из наименее плотноупакованных структур (рис. 2, *г*).

Обозначение плоскостей в кристаллах

Пусть плоскость пересекает оси координат, отсекая на них отрезки ma, nb, pc. Любую плоскость, не проходящую через начало координат, принято обозначать индексами Миллера $h: k: l$, выраженными в виде простых чисел. При этом $h: k: l \equiv 1/m : 1/n : 1/p$. Числа $h: k: l$ записывают в круглых скобках, не разделяя их запятыми (hkl). Если плоскость отсекает отрезок на отрицательной стороне оси, то знак минус ставится над индексом ($\bar{h}kl$). Если плоскость параллельна оси координат, то соответствующий индекс равен 0. Любая тройка индексов (hkl) обозначает не одну плоскость, а семейство параллельных плоскостей в кристалле. На рис. 3 показаны основные плоскости в кубической решетке.

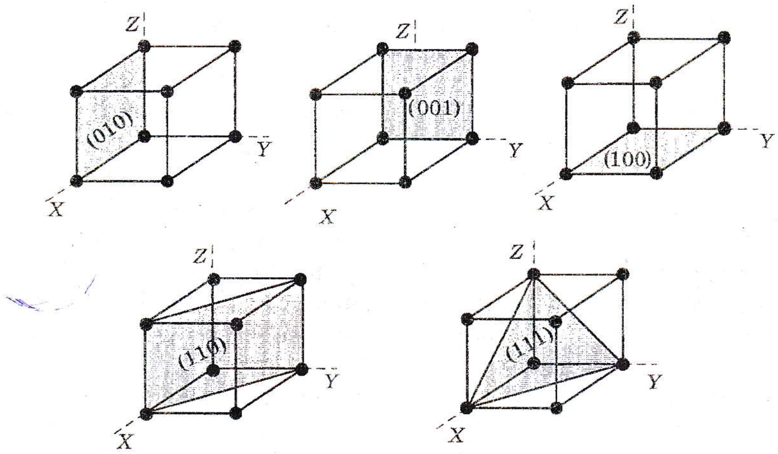


Рис. 3. Индексы основных плоскостей в кубической решетке

Обозначение направлений в кристаллах

Любое направление обозначается вектором, проходящим через начало координат и узел, координаты которого u, v, w в виде простых целых чисел записываются в квадратные скобки [uvw]. Индексы направлений запятыми не разделяют, знак минус ставят над индексом, если он отрицательный.

Межплоскостные расстояния

Каждое семейство плоскостей с индексами (hkl) характеризуется также своим межплоскостным расстоянием d. Между индексами h:k:l, периодами решетки a, b, c и межплоскостным расстоянием d существует математическая зависимость, различная для каждой сингонии (табл. 4).

Таблица 4

Формула для межплоскостного расстояния

Сингония	Формула для межплоскостного расстояния
Кубическая	$d^2 = \dfrac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$
Тетрагональная	$d^2 = \dfrac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2 \dfrac{a^2}{c^2}}$
Гексагональная	$d^2 = \dfrac{a^2}{\dfrac{4}{3}\left(h^2 + kh + l^2 \right) + l\dfrac{a^2}{c^2}}$

2. Порядок выполнения работы

Получить у преподавателя задание по работе, выполнить его и оформить в виде отчета по лабораторной работе.

3. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Результаты расчетов, рисунки, формулы симметрии.
3. Выводы

Контрольные вопросы

1. Дать определение симметрии и ее основных элементов. Что такое формула симметрии?
2. Характеристики сингоний.
3. Характеристики решеток Бравэ.
4. Основные характеристики кристаллических структур.

Рекомендуемая литература

1. *Шаскольская М. П.* Кристаллография. Изд. 2-е. М.: Высш. шк. 1984. 375 с.