

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра металловедения цветных металлов

В.К. Портной
А.И. Новиков
И.С. Головин

Дефекты кристаллического строения металлов и методы их анализа

Учебник

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению Металлургия.



Москва 2015

УДК 548
П60

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. *М.С. Блантер*
(Московский государственный институт приборостроения и информатики);
д-р техн. наук, проф. *Ю.В. Левинский*
(Московский государственный университет тонких химических технологий)

Портной В.К.

П60 Дефекты кристаллического строения металлов и методы их анализа : учебник / В.К. Портной, А.И. Новиков, И.С. Головин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 508 с.
ISBN 978-5-87623-856-6

Рассмотрены элементы кристаллографии, необходимые для понимания геометрии дефектов кристаллического строения: индцирование направлений и плоскостей в кристаллах, понятие симметрии и построение стереографических проекций. Изложена элементарная теория дефектов кристаллического строения, от которых зависят важнейшие свойства сплавов и изменения их структуры в поле действующих напряжений и температур. Описаны геометрия и свойства основных дефектов кристаллического строения: вакансий, межузельных атомов, дислокаций, дисклинаций, дефектов упаковки, мало- и высокоугловых границ, зернограничных дислокаций.

Изложены основы рентгеновского, электронно-микроскопического анализа и механической спектроскопии материалов, их применение в практике металловедческих исследований, в том числе рассмотрен анализ дефектов кристаллического строения и механизмов их взаимодействия.

Приведены вопросы для самопроверки, задачи и упражнения, помогающие усвоить теоретические положения.

Предназначен для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлению «Металлургия».

УДК 548

ISBN 978-5-87623-856-6

© В.К. Портной,
А.И. Новиков,
И.С. Головин, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
1. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ.....	11
1.1. Введение в элементы кристаллографии	11
1.2. Кристаллические решетки	19
1.3. Элементы и операции симметрии.....	31
1.4. Плотные шаровые упаковки	43
Контрольные вопросы	49
2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ.....	51
2.1. Классификация дефектов	51
2.2. Точечные дефекты	53
2.2.1. Виды точечных дефектов.....	53
2.2.2. Оценка концентрации вакансий.....	55
2.2.3. Миграция точечных дефектов.....	59
2.2.3.1. Миграция вакансий	59
2.2.3.2. Миграция межузельных атомов.....	61
2.2.3.3. Миграция примесных атомов	62
2.2.3.4. Источники и стоки точечных дефектов	63
2.2.4. Комплексы точечных дефектов.....	64
2.2.4.1. Вакансионные комплексы	64
2.2.4.2. Комплексы «собственный дефект – примесный атом».....	66
2.2.5. Поведение вакансий при закалке и отжиге.....	69
2.2.5.1. Закалка	69
2.2.5.2. Отжиг	70
2.2.6. Методы определения концентрации вакансий, энергии их образования и миграции	71
2.2.6.1. Концентрация вакансий и энергия их образования.....	71
2.2.6.2. Энергия активации миграции вакансий.....	74
2.3. Модели дислокаций в примитивной кубической решетке.....	75
2.3.1. Расчет теоретического критического скалывающего напряжения	75
2.3.2. Краевая дислокация.....	78
2.3.3. Скольжение краевой дислокации.....	81
2.3.4. Неконсервативное движение краевой дислокации.....	84
2.3.5. Винтовая дислокация	87
2.3.6. Скольжение винтовой дислокации	90
2.3.7. Смешанные дислокации и их движение	94
2.3.8. Модели призматических дислокаций.....	99
2.3.9. Контур и вектор Бюргерса	101
2.3.10. Плотность дислокаций.....	107
2.3.11. Напряжение Пайерлса – Набарро	108

2.3.12. Упругая энергия дислокации	110
2.3.13. Силы, действующие на дислокацию	114
2.3.14. Упругое взаимодействие параллельных краевых дислокаций.....	117
2.3.15. Упругое взаимодействие параллельных винтовых дислокаций.....	121
2.4. Модели дислокаций в типичных кристаллических решетках металлов.....	122
2.4.1. Полные и частичные дислокации	122
2.4.2. Энергетический критерий дислокационных реакций.....	125
2.4.3. Характерные дислокации в ГЦК решетках	126
2.4.3.1. Полные дислокации в ГЦК решетке	126
2.4.3.2. Дефекты упаковки	130
2.4.3.3. Частичная дислокация Франка.	132
2.4.3.4. Модели растянутых и частичных дислокаций Шокли в ГЦК решетке	134
2.4.3.5. Стандартный тетраэдр Томпсона и дислокационные реакции в ГЦК решетке	140
2.4.3.6. Вершинные дислокации и дислокации Ломер – Коттрелла.....	145
2.4.4. Характерные дислокации в ГП решетке	149
2.4.4.1. Полные дислокации в ГП решетке	149
2.4.4.2. Растянутые и частичные дислокации в ГП решетке ...	153
2.4.4.3. Стандартная бипирамида и дислокационные реакции в ГП решетке	158
2.4.5. Характерные дислокации в ОЦК решетке.....	160
2.4.5.1. Полные дислокации в ОЦК решетке.....	160
2.4.5.2. Растянутые и частичные дислокации в ОЦК решетке...	162
2.4.5.3. Дислокационные реакции в ОЦК решетке.....	164
2.4.6. Поперечное скольжение и переползание растянутых дислокаций.....	169
2.4.7. Двойникующая дислокация.....	171
2.4.8. Дислокации в упорядоченных сплавах	174
2.4.9. Дислокации и дисклинации.....	176
2.5. Пересечение дислокаций, взаимодействие с точечными дефектами и образование дислокаций.....	182
2.5.1. Пересечение дислокаций	182
2.5.1.1. Пересечение единичных краевых дислокаций	182
2.5.1.2. Пересечение винтовой и краевой дислокации.....	186
2.5.1.3. Пересечение винтовых дислокаций	187
2.5.1.4. Движение дислокаций с порогами	188

2.5.1.5. Пересечение растянутых дислокаций	191
2.5.2. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами	192
2.5.2.1. Взаимодействие дислокаций с примесными атомами – атмосферы Коттрелла	192
2.5.2.2. Атмосферы Снука	197
2.5.2.3. Атмосферы Сузуки	198
2.5.2.4. Взаимодействие дислокаций с вакансиями и межузельными атомами	198
2.5.3. Образование дислокаций	200
2.5.3.1. Происхождение дислокаций	200
2.5.3.2. Размножение дислокаций при пластической деформации	203
2.6. Малоугловые и высокоугловые границы зерен и субзерен	210
2.6.1. Малоугловые границы	211
2.6.2. Высокоугловые границы	215
2.6.2.1. Специальные и произвольные границы	216
2.6.2.2. Зернограничные дислокации	221
2.7. Торможение дислокаций	225
2.7.1. Торможение дислокаций при их взаимодействии с другими дислокациями и границами зерен	225
2.7.2. Торможение дислокаций дисперсными частицами	229
2.7.2.1. Обход дислокациями дисперсных частиц в плоскости скольжения	229
2.7.2.2. Обход дислокациями дисперсных частиц локальным поперечным скольжением	230
2.7.2.3. Перерезание дисперсных частиц дислокациями	231
2.7.3. Торможение дислокаций атомами примесей и легирующих элементов	232
2.7.3.1. Торможение дислокаций атмосферами примесей	232
2.7.3.2. Торможение дислокаций в твердых растворах	234
Контрольные вопросы, упражнения и задачи	234
3. РЕНТГЕНОГРАФИЯ	243
3.1. Физические основы рентгенографии	243
3.1.1. Природа и свойства рентгеновских лучей, их получение и регистрация	243
3.1.2. Спектры рентгеновских лучей	246
3.1.3. Явления, сопровождающие прохождение рентгеновских лучей через вещество	251
3.1.3.1. Ослабление рентгеновских лучей	251
3.1.3.2. Рассеяние рентгеновских лучей	253
3.2. Методы рентгеноструктурного анализа	265

3.2.1. Метод Лауэ (метод неподвижного монокристалла).....	266
3.2.2. Метод вращения (метод вращающегося монокристалла)	275
3.2.3. Метод поликристалла.....	277
3.2.3.1. Схемы съемки и определения углов дифракции фотометодом.....	280
3.2.3.2. Рентгеновская дифрактометрия. Профиль рентгеновской линии.....	281
3.2.3.3. Расчет межплоскостных расстояний, индцирование линий и определение периода решетки по рентгенограмме поликристалла.....	284
3.3. Применение рентгеновских методов для анализа структуры металлических материалов.....	289
3.3.1. Фазовый анализ.....	289
3.3.1.1. Качественный фазовый анализ.....	289
3.3.1.2. Количественный фазовый анализ.....	292
3.3.2. Анализ твердых растворов.....	295
3.3.2.1. Определение типа твердого раствора.....	296
3.3.2.2. Определение концентрации компонентов в твердом растворе.....	297
3.3.2.3. Анализ упорядочивающихся твердых растворов.....	299
3.3.2.4. Анализ распада пересыщенных твердых растворов...	301
3.3.3. Определение остаточных макронапряжений.....	304
3.3.4. Анализ особенностей структуры, влияющих на ширину рентгеновских линий.....	307
3.3.4.1. Связь размеров и формы узлов обратной решетки с размерами и формой кристаллов.....	307
3.3.4.2. Причины уширения линий на дифрактограммах.....	310
3.3.4.3. Разделение причин, вызвавших уширение рентгеновских линий.....	312
3.3.5. Анализ текстур.....	315
3.3.5.1. Кристаллографическое описание текстур. Полюсные фигуры.....	315
3.3.5.2. Анализ текстур с помощью дифрактометрических данных.....	317
Контрольные вопросы.....	324
4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ.....	326
4.1. Физические основы и основные области применения нейтронографии.....	326
4.2. Физические основы электронно-оптических методов исследования.....	330

4.2.1. Особенности рассеяния высокоэнергетических электронов.....	330
4.2.2. Ответные сигналы при воздействии высокоэнергетических электронов на вещество.....	332
4.3. Электронография	333
4.3.1. Интерпретация рассеяния электронов в терминах обратного пространства	333
4.3.2. Индицирование электронограмм.....	335
4.3.3. Линии Кикучи и их использование	337
4.4. Просвечивающая электронная микроскопия.....	341
4.4.1. Оптическая схема ПЭМ	341
4.4.2. Основные характеристики ПЭМ и виды образцов для исследования.....	344
4.4.3. Теоретические основы формирования контраста в электронно-микроскопическом изображении	348
4.4.3.1. Принципы формирования контраста в электронно-микроскопическом изображении	348
4.4.3.2. Основы кинематической теории формирования интенсивности дифрагированного пучка электронов.....	352
4.4.3.3. Представление о динамической теории формирования контраста	357
4.4.3.4. Анализ интенсивности дифрагированных лучей с помощью амплитудно-фазовых диаграмм.....	358
4.4.4. Основные виды контраста в электронно-микроскопических изображениях.....	360
4.4.4.1. Экстинкционные контуры	360
4.4.4.2. Контраст в изображении границ зерен и двойников ..	363
4.4.4.3. Контраст в изображении дефекта упаковки	364
4.4.4.4. Контраст в изображении гетерогенных структур.....	372
4.5. Растровая (сканирующая) электронная микроскопия	377
4.5.1. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа	377
4.5.2. Принципы формирования изображения в растровом электронном микроскопе	380
4.5.3. Разрешение в разных ответных сигналах и образцы для изучения в растровом электронном микроскопе	386
4.6. Спектральные методы анализа элементного состава поверхностных слоев.....	387
4.6.1. Рентгеноспектральный микроанализ	387
4.6.2. Электронная Оже-спектроскопия	395
Контрольные вопросы	398

5. МЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАТЕРИАЛОВ	401
5.1. Меры рассеяния энергии и методы их определения.....	402
5.2. Реология релаксационных явлений	406
5.3. Неупругость. Модель Зинера.....	409
5.4. Релаксационные процессы.....	415
5.5. Влияние температуры на протекание релаксационных процессов	421
5.6. Релаксационные явления, обусловленные точечными дефектами.....	425
5.6.1. Правило отбора	427
5.6.2. Релаксация Снука.....	433
5.6.3. Релаксация снуковского типа	442
5.6.4. Релаксация Зинера	449
5.6.5. Релаксация Финкельштейна – Розина	459
5.7. Релаксационные явления, обусловленные дислокациями и их взаимодействием с другими дефектами кристаллической решетки.....	463
5.7.1. Релаксация Бордони	466
5.7.2. Релаксация Хазигути	472
5.7.3. Релаксация Снука – Кёстера.....	473
5.7.4. Дислокационное гистерезисное и резонансное внутреннее трение	480
5.8. Зернограничная релаксация в металлах и сплавах	483
5.9. Краткий обзор других эффектов неупругости.....	490
5.9.1. Высокотемпературный фон внутреннего трения.....	491
5.9.2. Магнитные потери	492
5.9.3. Фазовые и структурные превращения	494
Контрольные вопросы	502
Библиографический список	506

Предисловие

Учение о дефектах (несовершенствах) кристаллического строения, формировавшееся с 30-х годов XX в., в настоящее время стало не только одним из ведущих разделов теории металлов, но и языком, понятиями которого оперируют различные дисциплины металлургического и физико-химического циклов. Вместе с тем в учебниках по металловедению, материаловедению, физике металлов и кристаллографии сведения о точечных дефектах, дислокациях, строении границ зерен и т.п. довольно кратки, так что их явно недостаточно для понимания научной литературы, широко использующей представления о дефектах кристаллического строения.

Данная книга, в основу которой положены курсы лекций, прочитанные авторами и их предшественниками в Московском институте стали и сплавов, представляет собой учебник для студентов, специализирующихся по металловедению и термической обработке, порошковой металлургии и обработке металлов давлением. Она может быть полезна также аспирантам и специалистам, повышающим свою квалификацию. В связи с переходом к двухуровневому высшему образованию первые три главы учебника – элементы кристаллографии, собственно дефекты кристаллического строения и рентгенография предназначены для освоения студентами бакалавриата. Четвертая и пятая главы – электронная микроскопия и механическая спектроскопия изучаются студентами магистратуры. Первая глава – элементы кристаллографии – сведена к минимуму; на фоне общего описания кристаллографической науки даются только приемы и методы, используемые в последующих разделах учебника.

В учебнике изложены основы теории несовершенств металлических кристаллов, при этом основное внимание уделено чисто геометрическим модельным представлениям о расположении и движении атомов в области несовершенств в типичных металлических решетках, что, как показывает практика, вполне достаточно для того, чтобы проанализировать в качественной форме многие металловедческие вопросы. Приложения этой теории к анализу процессов кристаллизации, фазовых превращений в твердом состоянии, деформации и разрушению, к анализу физических (и в том числе механических) свойств не рассматриваются, так как эти вопросы являются неотъемлемой частью соответствующих самостоятельных разделов ме-

талловедения – физики металлов, теории термической обработки и механических свойств. В трех остальных разделах учебника – рентгеновский, электронно-микроскопический анализ и механическая спектроскопия – приведены теоретические основы методов и их применение в практике металловедческих исследований, в том числе рассматриваются методы экспериментального изучения дефектов кристаллического строения.

Для более глубокого освоения кристаллографии, несовершенств кристаллов, рентгенографии, электронной микроскопии и механической спектроскопии рекомендованы источники, указанные в библиографическом списке. По всем разделам имеются вопросы для самопроверки или задачи и упражнения для лучшего усвоения курса.

Первая и вторая главы учебника написаны В.К. Портным, третья и четвертая главы – А.И. Новиковым, пятая – И.С. Головиным.

Авторы выражают благодарность рецензентам М.С. Блантеру и Ю.В. Левинскому за полезные замечания и критику рукописи.

1. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

1.1. Введение в элементы кристаллографии

Кристаллография зародилась как часть минералогии. Собирая или раскапывая минералы в горных районах, люди издавна находили и удивлялись правильным формам и совершенной огранке отдельных каменных образований, которые стали называть кристаллами. Отмечали, что кристаллам присуще свойство самоограняться, в особенности, если эти образования возникают при высыхании растворов солей. Особый интерес вызывали часто встречающиеся кристаллы кварца, которые могли быть прозрачными или слегка окрашенными, мелкими и очень крупными, но всегда с удивительно правильными гранями и совершенными прямолинейными ребрами многогранников (рис. 1.1). Их называли горным хрусталем. *Cristalos* (греч.) – так древние греки называли лед, а горный хрусталь считали окаменевшим льдом.

К концу XVII в. уже было найдено много разных минералов, в том числе и природных многогранников, однако строгих критериев для систематизации этих находок не было. Например, в первом оригинальном русском учебнике минералогии того времени В.М. Севергина минералы классифицировали по 23 показателям: «цвет, связь, наружный вид, поверхность, наружный блеск, внутренний блеск, излом, вид обломков, вид отдельных кусков, прозрачность, черта, маркость, твердость, степень хрупкости, плотность, гибкость, прилипание к языку, звонкость, осязание, хладность, тяжесть, запах, вкус». Конечно, по таким критериям различать минералы было сложно. Поэтому началом научной кристаллографии считают 1669 г., в котором лейб-медик флорентийского двора датчанин Нильс Стенсен (в латинской форме – Николай Стенон, 1638–1686) опубликовал трактат о своих наблюдениях роста кристаллов солей из растворов и анализ формы многогранников горного хрусталя, контуры проекций которых он обрисовывал.

Две главные мысли этого сочинения следует упомянуть. Первая о том, что кристаллы – это не создания высших сил, как считали многие, они растут из растворов или расплавов, наслаивая на имеющиеся грани одинаковые слои вещества.

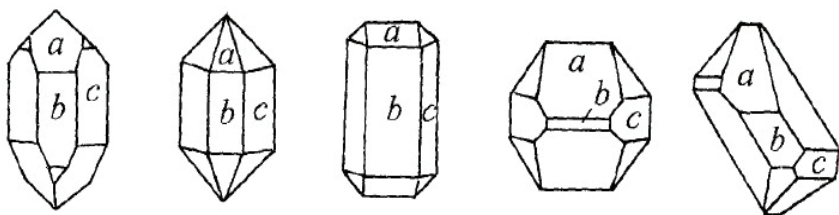


Рис. 1.1. Разновидности кристаллов горного хрусталя, демонстрирующие постоянство углов между гранями a - b и b - c (Роме де Лиль «Кристаллография» 1772 г.)

Вторая, вытекающая из первой: *разные кристаллы одного и того же вещества, даже если они по-разному несовершенны, имеют между одинаково ориентированными гранями при одинаковых условиях (температура и давление) одни и те же постоянные двугранные углы* (см. рис. 1.1).

Последнее утверждение теперь называется **законом постоянства углов** кристаллов Стенона. К сожалению, современники этот закон не заметили, а переводчик на французский счел соображения о постоянстве углов неинтересными и опустил их. После Стенона и на протяжении XVIII в. о постоянстве углов между гранями кристаллов высказывались многие ученые, открывая этот закон вновь. Писал об этом и М.В. Ломоносов в 1749 г., приводил результаты количественных измерений этих углов. Но эта его работа осталась неизвестной современникам, так как была написана по-немецки на конкурс Прусской академии о строении селитры, премии не получила и осталась в анналах академической библиотеки, а найдена была только через 200 лет.

И только в 1772 г., когда минералогия поднялась на более высокий уровень, по сравнению со временем Н. Стенона, французский минералог Роме де Лиль, не зная работ предшественников, вновь открыл этот закон, показав точными измерениями правильность его на множестве разных кристаллических веществ (см. рис. 1.1). Тогда закон постоянства углов стал основой характеристики кристаллов многих веществ и начался период накопления сведений об углах между гранями разных кристаллических многогранников. Появились гониометры (греч. *gonio* – угол), сначала пригодные для крупных кристаллов – прикладные, которыми измеряли углы между гранями, прикладывая гониометр к кристаллу, а затем для мелких кристаллов –

отражательные. В последних использовали отблеск луча света в зрительной трубе при повороте кристалла вокруг вертикальной оси гониометра от одной грани к другой, измеряя угол поворота по горизонтальной круговой шкале.

Одновременно с работами Стенона профессор Копенгагенского университета Эразм Бартолин обнаружил, что кристалл исландского шпата (кальцита – CaCO_3) (рис.1.2) при падении или ударе разбивается на более мелкие кристаллики такой же формы ромбоэдра (вытянутый вдоль пространственной диагонали кубик), что и исходный кристалл. При этом, если разбивать эти кристаллики дальше, они становятся все меньше, но сохраняют исходную форму. Одни и те же плоскости, по которым разбиваются такие кристаллы, названы *плоскостями спайности*. **Спайность** – это проявление типичной для кристаллов анизотропии прочностных свойств, способность раскалываться по определенным плоскостям. *Анизотропия* (греч. *anisos* – неравный, *trpos* – направление,) – разные свойства по непараллельным направлениям. *Аморфное* (*изотропное*, некристаллическое) стекло разбивается на кусочки неправильной формы. Кристаллы хлористых солей натрия, калия и фтористого лития раскалываются по граням куба, алмаза – на октаэдры (восьмигранники), а слюда расщепляется на тонкие пластинки.



Рис. 1.2. Друза кристаллов кальцита (из коллекции Фрайбергской горной академии)

Однако атомистические представления (греч. *atomos* – неделимый) о строении веществ из невидимых глазом мельчайших частиц, выдвинутые задолго до нашей эры древнегреческими мыслителями (Левкипп, Демокрит, Эпикур), в XVII–XVIII вв. еще не общеприняты. И только отдельные выдающиеся исследователи: Иоганн Кеплер (1611), Роберт Гук (1665), Эразм Бартолин (1669), Христиан Гюйгенс (1690), Исаак Ньютон (1704) считали, что кристаллы сложены из очень мелких плотно подогнанных частиц. М.В. Ломоносов (1749) предположил, что кристаллы селитры сложены из мельчайших корпускул

(лат. corpusculum – частица) сферической формы, прилегающих одна к другой вплотную и образующих шестиугольные сетки граней этих кристаллов.

Следующий шаг в понимании строения кристаллов сделал французский аббат и минералог Рене-Жюст Гаюи в 1784 г. Он один из первых обратил внимание на симметрию кристаллических многогранников. Полагают, что понятие «*симметрия*» как соразмерность, пропорциональность, гармония или одинаковость в расположении и понятие «*асимметрия*» (или «*антисимметрия*») ввел Пифагор в VI в. до н. э. После Р.Ж. Гаюи симметрия стала инструментом исследования, описания и классификации кристаллов, остающимся актуальным и сегодня.

Второе важное достижение Гаюи в том, что он первым показал соответствие кристаллических форм определенному химическому веществу и что кристаллическое строение зависит от химического состава, а изменение химического состава вызывает изменение строения кристалла. Эти положения и до сих пор остаются основой кристаллохимии.

После закона постоянства двугранных углов Стенона Гаюи открыл второй количественный закон кристаллографии – **закон рациональности параметров**, или **закон целых чисел**, утверждающий, что положение любой грани кристалла можно задать набором малых целых чисел. Он показал, что если выбрать три пересекающихся ребра кристалла в качестве осей координат (рис. 1.3) и принять грань $A_1B_1C_1$ за единичную, которая отсекает на осях отрезки OA_1 , OB_1 и OC_1 , а другая грань $A_2B_2C_2$ отсекает по осям отрезки OA_2 , OB_2 и OC_2 , то отношение OA_2 , OB_2 и OC_2 к отрезкам OA_1 , OB_1 и OC_1 соответствует отношениям целых, взаимно простых и малых чисел:

$$OA_2 / OA_1 : OB_2 / OB_1 : OC_2 / OC_1 = r : s : t .$$

Появление этого соотношения – результат наблюдений внешних форм и измерений реальных ограненных кристаллов задолго до установления атомистической теории строения вещества. В наше время понятно, что это соотношение обусловлено закономерным расположением атомов (ионов) по трем координатам пространства кристаллов. Гаюи, как и его предшественники, рассматривая, как раскалываются при ударе кристаллы кальцита, пришел к выводу, что они состоят из «интегрирующих» (составляющих) молекул, которые так

малы, что их нельзя «выделить» нашими органами чувств. Эти молекулы как мельчайшие кубики или кирпичики, прилегая вплотную один к другому, строят плоские грани кристаллов. Однако эти соображения о связи внешней формы кристаллов с их внутренним строением не стали общепринятыми, а атомистические представления займут соответствующее им место только в XX в.

В этот период конца XVIII и первой половины XIX в. минералоги продолжали систематизировать и описывать внешние формы и симметрию кристаллов разных веществ, измеряя их углы гониометрами. Накопление данных об угловых характеристиках разных кристаллов позволило количественно различать кристаллы разных веществ и составлять минералогические справочники. Важным достижением этого периода является предложенная в 1813–1820 гг. немецким кристаллографом Х. Вейсом и независимо от него австрийским минералогом Ф. Моосом систематизация кристаллов по семи *сингониям* (дословно сингония – сходноугольность), в основе которой лежит описание формы многогранников и углов между гранями.

Фрейбургский профессор физики Л.А. Зеебер в 1824 г., публикуя критику воззрений Р.Ж. Гаюи в том, что его модель молекул – кирпичиков не объясняет расширение тел при нагревании и сжатие при охлаждении, предложил рассматривать не молекулы, форма которых может быть разной, а их центры тяжести, назвав впервые эту систему точек, их расположение в микропространстве кристалла *пространственной решеткой*. Близок к этим воззрениям был англичанин В. Волластон, а немецкий исследователь М.Франкенгейм даже вывел ряд типов кристаллических решеток, но эти работы остались незамеченными.

В этот же период (1830 г.) марбургский профессор минералогии И.Ф. Гессель на основе анализа симметрии огранки кристаллов –

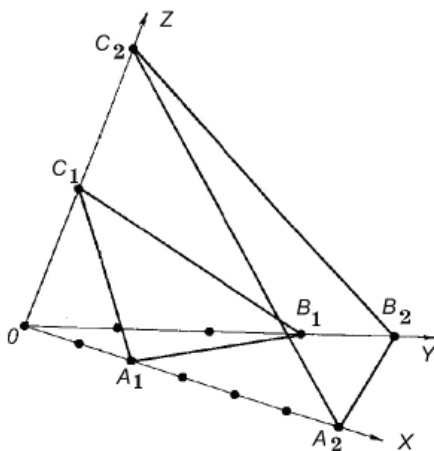


Рис. 1.3. К закону целых чисел Гаюи

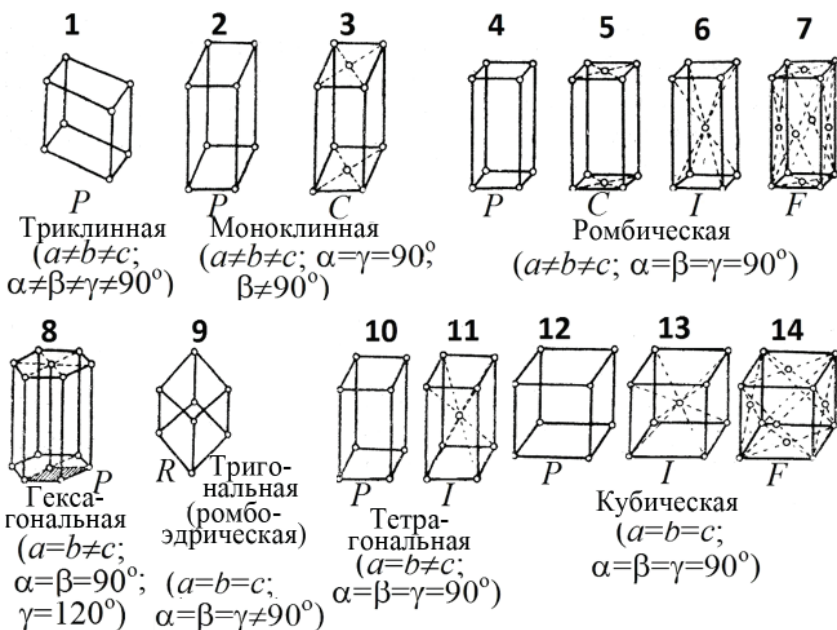


Рис. 1.4. Четыре типа элементарных ячеек 14 пространственных решеток Браве в семи кристаллических сингониях, где a, b, c – периоды решетки, α, β, γ – осевые углы

многогранников, комбинируя элементы симметрии, вывел 32 класса точечных групп, описывающих симметрию внешнего вида кристаллов. Однако разработанная им теория симметрии конечных фигур была опубликована в мало распространенном физическом словаре и осталась неизвестной современникам. Этот вывод И.Ф. Гесселя был обнаружен только в 1892 г. А в 1867 г. русский академик, профессор Михайловской артиллерийской академии А.В. Гадолин, не зная о работе И.Ф. Гесселя, вновь создал законченную систему классификации кристаллов по их огранке на основе принципов симметрии, содержащую те же 32 класса, и эта работа была одобрена кристаллографической общественностью.

Огюст Браве, бывший морской офицер, математик, астроном, метеоролог, оставив морскую службу, стал профессором математики. Как естествоиспытатель, заинтересовался строением кристаллов льда и написал в 1848–1850 гг. ряд замечательных работ по кристал-

лографии, сделавших его одним из основоположников этой науки. Он принял, что молекулы закономерно распределены в пространстве кристаллов и их центры тяжести образуют цепочки точек на ребрах, плоские сетки граней и пространственные решетки в объеме кристаллов.

Опираясь на анизотропию свойств и симметрию кристаллов, О. Браве считал, что частицы или молекулы, слагающие кристалл, должны одинаково располагаться вдоль параллельных направлений, так как свойства кристаллов в этих направлениях одинаковы. Повторением или переносом (*трансляцией*) одной из таких точек по трем координатам, трансляцией цепочки точек или плоских сеток либо минимальных объемов – *элементарных ячеек* по трем координатам можно построить всю кристаллическую решетку и таким образом описать внутреннее строение всего многообразия кристаллических многогранников. Таким образом, О. Браве добавил к операциям симметрии огранки многогранников операцию трансляционной симметрии элементарных ячеек. О. Браве математически вывел 14 таких пространственных решеток (теперь решеток Браве для семи кристаллических сингоний), и четыре вида их элементарных ячеек, отличающихся формами и симметрией: примитивная *P*, базоцентрированная *C*, объемноцентрированная *I* и гранецентрированная *F* (рис. 1.4). Эти буквенные обозначения элементарных ячеек по О. Браве до сих пор используются в международной классификации кристаллов.

О. Браве ввел понятие о *ретикулярной плотности* граней как о числе узлов, содержащихся в единице поверхности, и сформулировал закон его имени: *грани кристаллов, наиболее часто образующиеся при их кристаллизации, обладают наибольшими ретикулярными плотностями.*

В современном виде атомное строение кристаллов, включающее 230 пространственных групп симметрии (еще когда существование атомов и возможность образования ими внутри кристаллов симметричных решеток было объектом споров), геометрически вывел русский кристаллограф Е.С. Федоров в 1890 г. и независимо от него, основываясь на математической теории групп, немецкий математик А. Шенфлис в 1891 г. В этих работах к операциям симметрии точечных объектов – многогранников были добавлены разные операции трансляции, свойственные бесконечному пространству кристалличе-

ских решеток, что позволило описать 230 возможных сочетаний элементов симметрии в кристаллических структурах, названных «Федоровскими пространственными группами».

В январе 1896 г. профессор Вюрцбургского университета Вильям Рентген открыл невидимые «X-лучи», которые засвечивали пачку фотопластинок, упакованную от проникновения света. В 1912 г. Макс Лауэ показал, что X-лучи Рентгена являются коротковолновым электромагнитным излучением и испытывают дифракцию (отклонение, преломление), проходя через кристаллы как через дифракционную решетку. Спустя несколько месяцев англичанин В.Л. Брегг и русский кристаллограф профессор московского университета Г.В. Вульф независимо друг от друга вывели формулу расчета межплоскостных расстояний по рентгенограмме кристалла, которая стала основой для определения межатомных расстояний и координат атомов или ионов в пространственной решетке кристалла. Отец и соавтор В.Л. Брегга – В.Г. Брегг разработал первый рентгеновский спектрограф. Так кристаллография из описательной науки, опирающейся только на внешнюю форму ограниченных кристаллов, стала экспериментальной. Последующие рентгенографические исследования кристаллов первой половины XX в., а затем и электронно-оптические исследования подтвердили связь их внешней огранки с внутренним атомным, ионным или молекулярным строением в соответствии с гипотезами, сделанными О. Браве, Е. Федоровым, А. Шенфлисом и их предшественниками.

Приведенный выше краткий исторический обзор становления кристаллографической науки очень далек от полного охвата всех событий и действующих лиц этой почти четырехсотлетней истории. Он показывает, что до второго десятилетия XX в. кристаллографы, используя методы описания симметрии, создали международную систему классификации кристаллов, применяемую и сегодня. Для ее понимания необходимо знакомство с элементами симметрии и их применением для описания кристаллов.

Параллельно с формированием системы классификации ширились убеждения в корпускулярной решетчатой природе внутреннего строения кристаллов. Рентгеновские исследования первой половины XX в. разделили окружающие нас материалы на *аморфные*, имеющие хаотическое строение застывшей жидкости (например, сплавы оксидов – стекла), и *кристаллические*, являющиеся правильными пространственными решетками из ионов или атомов, хотя и не обязатель-

но имеющие внешнюю огранку. Переход таких веществ из жидкого состояния в твердое называют *кристаллизацией*. К ним относятся металлические изделия и сооружения, большинство горных пород и минералов. При этом оказалось, что механические свойства (прочность, твердость, пластичность), в особенности изделий из металлов и их сплавов, зависят от совершенства или, точнее, от степени реального несовершенства их внутреннего кристаллического строения, рассматриваемого во второй главе данного учебника. В первой главе будет рассмотрено идеальное строение металлических кристаллов, их пространственных решеток, плоскостей и направлений.

1.2. Кристаллические решетки

Правильную систему точек, которую образуют атомы, молекулы или ионы в кристаллах называют *кристаллической решеткой*. Кристаллическую решетку можно представить себе как совокупность пересекающихся в пространстве трех серий параллельных прямых, проведенных параллельно трем осям координат (рис. 1.5). В кристаллографии используют правую систему координат: ось X направлена на наблюдателя, ось Y – вправо, а ось Z – вверх. Расстояния между соседними узлами (a , b , c) такой решетки вдоль каждой из трех координатных осей повторяются, построение такой кристаллической решетки возможно путем трехмерной трансляции некоторого минимального объема – параллелепипеда, образованного ближайшими узлами решетки (см. рис. 1.5) и называемого *элементарной ячейкой* кристаллической решетки. Длины ребер элементарной ячейки a , b , и c называют *периодами*, или *параметрами решетки*.

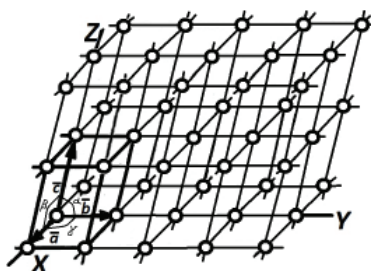


Рис. 1.5. Схема пространственной решетки кристалла с выделенной элементарной ячейкой, периодами решетки \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и осевыми углами α , β , γ между ними

Размер и форма элементарной кристаллической ячейки зависят от величины единичных векторов – периодов решетки \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , являющихся ее ребрами, и трех осевых углов: α – между ребрами b и c , β – между a и c , γ – между a и b . Соотношения размеров

периодов решетки и величин углов типичны для каждой сингонии (см. рис. 1.4) и различаются между сингониями.

В каждой из семи сингоний существует своя примитивная (P) решетка Браве, отличающаяся от других либо соотношением между величинами периодов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , либо осевыми углами α , β , γ , либо и тем и другим. Оставшиеся семь решеток Браве распределяются по сингониям следующим образом: три в ромбической (C , I , F), две – в кубической (I , F) и по одной – в тетрагональной (I) и моноклинной (C) сингониях (см. рис. 1.4).

Пространственная решетка кристаллов (см. рис. 1.5) – это абстрактное понятие, это не решетка из атомов, это пространственная система точек или узлов решетки, в которых могут находиться центры тяжести атомов, ионов, или молекул, в свою очередь состоящих из нескольких ионов, располагающихся вокруг этих узлов. Эта трехмерная решетка получена мысленным многократным переносом – тождественной трансляцией по трем координатным осям X , Y , Z наименьшего параллелепипеда со сторонами \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , называемого *элементарной ячейкой*, т.е. является результатом операции трансляционной симметрии.

Каждый узел такой решетки – застывшей схемы, имеет совершенно идентичное окружение из соседних узлов, как и любой другой узел этой решетки, т.е. можно сказать, что эти узлы структурно эквивалентны. Поэтому в такой решетке за начало координат может быть принят любой узел, либо начало координат при необходимости можно переносить в любую точку. Координаты узла, принятого за начало координат на рис. 1.5, обозначают $[[000]]$ – в двойных квадратных скобках, как и координаты любого другого узла. Если решетка создана трансляцией данного элементарного параллелепипеда, то для ее описания достаточно указать расположение атомов и межатомные связи внутри одной только элементарной ячейки. Пространственная кристаллическая решетка может быть сформирована тождественной трансляцией не только элементарного параллелепипеда ячейки, но и трансляцией по всем трем осям на величины периодов решетки \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} минимальной совокупности узлов такой ячейки, называемой *базисом* ячейки.

Так, элементарная ячейка на рис. 1.5 состоит из восьми узлов, и если бы в этих узлах находились атомы, то каждый из них принадлежал бы данной ячейке только своей 1/8 объема, иными словами, на

ячейку, выделенную на рис. 1.5, приходится один атом или один узел, располагающийся в начале координат. Такую ячейку по Браве называют примитивной или простой (P), и ее базис $[[000]]$. Каждый атом в узле такой решетки (см. рис. 1.5) имеет сверху и снизу, сзади и спереди, справа и слева по одному наиболее близкому атому, т.е. шесть ближайших соседей, которые называют ближайшей или первой *координационной сферой* и характеризуют *координационным числом* (КЧ) такой решетки (КЧ = 6). Кратчайшее расстояние любого узла до первой координационной сферы в случае ячейки P кубической сингонии (см. рис. 1.4) равно периоду решетки.

Показанная на рис. 1.5 и 1.6, a и 1.6, d примитивная элементарная ячейка P имеет три вектора тождественной трансляции $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$, перемещением базиса $[[000]]$ вдоль которых строится эта пространственная решетка. У базоцентрированной ячейки C (рис. 1.6, b и 1.6, e) Браве присутствует кроме основных векторов трансляции $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ вектор, соединяющий начало координат $[[000]]$ с центром нижней грани с координатами $[[a/2; b/2; 0]]$. Эти два узла являются базисом такой решетки, а вектор, их соединяющий, также является вектором тождественной трансляции, поскольку узлы, расположенные в центре нижней и верхней грани ячейки, структурно эквивалентны узлам, расположенным на вертикальном ребре ячейки. Это

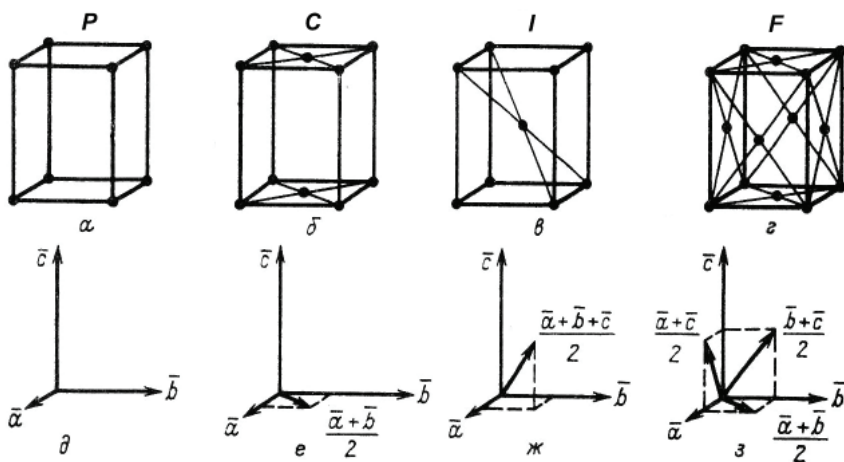


Рис. 1.6. Четыре типа элементарных ячеек Браве ($a - z$) и соответствующие им векторы тождественной трансляции ($d - z$)

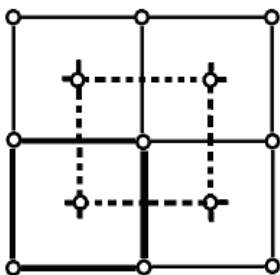


Рис. 1.7. Схема структурной эквивалентности узлов базоцентрированной ячейки Браве

хорошо видно на схеме вида сверху четырех состыкованных базоцентрированных ячеек (рис. 1.7). Жирными линиями выделена ячейка, трансляцией которой построены остальные три ячейки. Пунктирными линиями показана тождественная базоцентрированная ячейка, построенная из четырех пар центрирующих узлов исходных ячеек и одной пары узлов центрального, общего для четырех исходных ячеек вертикального ребра. Трансляция пунктирной ячейки приведет к построению такой же пространственной решетки.

Объемноцентрированная система трансляций, обозначаемая буквой *I* (нем. *Innenzentriert* – внутренне центрированный), содержит одну дополнительную трансляцию $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$, направленную в ячейке по пространственной диагонали и равную половине ее длины (рис. 1.6, в, ж). Легко показать, что узел в центре объема ячейки также структурно эквивалентен узлам в вершинах ячейки. Узлы с координатами $[[000]]$ и $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$ образуют базис этой ячейки, так как в объемноцентрированной решетке на ячейку приходится два атома: один в центре объема и по 1/8 от восьми атомов в вершинах.

Система, содержащая три дополнительные трансляции (рис. 1.6, з, з) – $(\bar{a} + \bar{b})/2$, $(\bar{a} + \bar{c})/2$, $(\bar{b} + \bar{c})/2$, переводящие узлы из вершин ячейки в центры ее граней, называется *гранецентрированной* и обозначается буквой *F* (нем. *Flächenzentriert* – поверхностно центрированный). И в этом случае дополнительные трансляции переводят ячейку в структурно эквивалентное положение. Гранецентрированная ячейка содержит четыре атома: один по 1/8 от восьми вершин куба и три по 1/2 от шести узлов в гранях куба. Таким образом, базис этой ячейки составляют следующие узлы: $[[000]]$, $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$, $[[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$, $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$.

Наиболее удобный способ единообразного описания пространственного расположения плоскостей и направлений в кристаллах заключается в приписывании направлениям и плоскостям определенных индексов (*индицирование*) при использовании в каждой сингонии своей системы координат.

Параллельно каждой плоскости в кристалле можно провести многочисленное *семейство плоскостей*, образованных узлами пространственной решетки.

Плоскости одного параллельного семейства неотличимы по рисунку и плотности укладки в них атомов и, следовательно, по свойствам (рис. 1.8). У них одинаковое межплоскостное расстояние d . Аналогично можно говорить о семействах параллельных направлений на рис. 1.8, где вертикальные цепочки одинаково

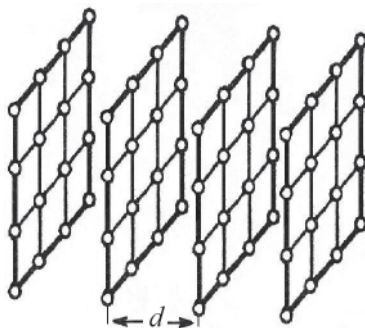


Рис. 1.8. Параллельные плоскости и направления в кристаллической решетке

расположенных узлов образуют одно семейство, а горизонтальные цепочки узлов другое. Поэтому способ индексирования должен быть таким, чтобы любое из параллельных направлений, как и любая из параллельных плоскостей, имели бы одинаковые индексы.

За начало координат обычно принимают одну из вершин элементарной ячейки, оси координат направлены по ребрам ячейки, а за единичные отрезки по осям принимают соответствующие периоды решетки. В каждой сингонии образуется своя система координат, для которой углы между осями и соотношение единичных отрезков соответствуют (см. рис. 1.4) углам между ребрами ячеек и соотношениям периодов решеток.

Кристаллографическое направление характеризуют совпадающим с ним или параллельным вектором. Поскольку за начало координат можно выбрать любой узел пространственной решетки, так как все узлы *структурно эквивалентны*, располагают такой вектор \vec{T}_i параллельно заданному кристаллографическому направлению, на линии, которая выходит из начала координат (рис. 1.9). Поэтому *индексами выходящего из начала координат направления служат* (в кубических решетках) *три целых, взаимно простых* (т.е. не имеющих общего множителя) *числа u, v, w , пропорциональных координатам $[[t;p;q]]$ любой точки, лежащей на этом направлении: $u:v:w = t:p:q$* . Индексы направления записывают в одинарных квадратных скобках $[uvw]$ без знаков отношения и называют *символом направления*. Если какая-либо из координат отрицательна, знак «минус» ставят

над соответствующим индексом. Трехиндексная система В. Миллера (предложена профессором Кембриджского университета в 1839 г.) описывает только направление этого вектора. Абсолютная величина вектора всегда может быть вычислена геометрически, так как известны значения периодов решетки. Для кубических кристаллов вектор, соединяющий нулевую точку с любым ближайшим узлом, имеет абсолютную величину, равную произведению периода решетки на корень квадратный из суммы квадратов индексов его направления:

$$|\bar{T}| = a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (1.1)$$

Из приведенного выше определения следует, что для установления индексов направления необходимо либо перенести это направление параллельно самому себе, так чтобы оно проходило через начало координат, либо выбрать точку начала координат на этом направлении с параллельным переносом координатных осей. Затем выбрать в качестве индексов направления наименьшие целые координаты любой точки, лежащей на линии этого направления. Отсюда ясно, что *все параллельные направления имеют одинаковые индексы и образуют семейства*.

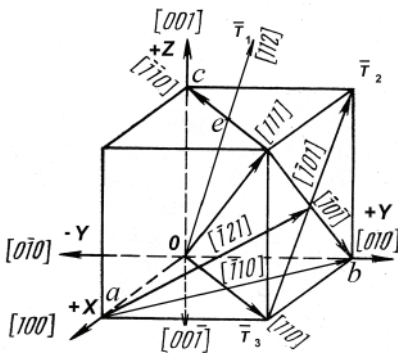


Рис. 1.9. Индексы направлений в кубической решетке

На рис. 1.9 приведены примеры индцирования некоторых направлений. Если начало координат поместить в точку 0, то точка *e* будет иметь координаты $[[1/2; 1/2; 1]]$. Приводим эти координаты к наименьшему общему знаменателю 1/2, 1/2, 2/2, отбрасываем знаменатель и получаем направление *oe* с индексами [112], которые читают раздельно: «направление один – один – два». Для нахождения индексов направления *ab* необходимо начало координат поместить в

точку *a*: координаты точки *b* будут $[[-1; 1; 0]]$, а индексы направления $[\bar{1}10]$ (в этом случае читают: «один под минусом – один – ноль» или «один с минусом – ноль – ноль»). Перемена знаков индексов на противоположные (например [001] на $[00\bar{1}]$ – см. рис. 1.9) изменяет направление на обратное, принадлежащее тому же семейству.

Среди непараллельных направлений в кристалле можно найти кристаллографически равноценные, неотличимые одно от другого по расстоянию между атомами в них, а их индексы получаются перестановкой и изменением знака. Поэтому можно говорить о *совокупности семейств эквивалентных по своему строению направлений*, которую обозначают символом $\langle uvw \rangle$. Например, на рис. 1.9 направления $[110]$, $[\bar{1}10]$ и $[10\bar{1}]$ и другие относятся к совокупности $\langle 110 \rangle$. Угловые скобки – принадлежность обозначения *совокупности семейств направлений*.

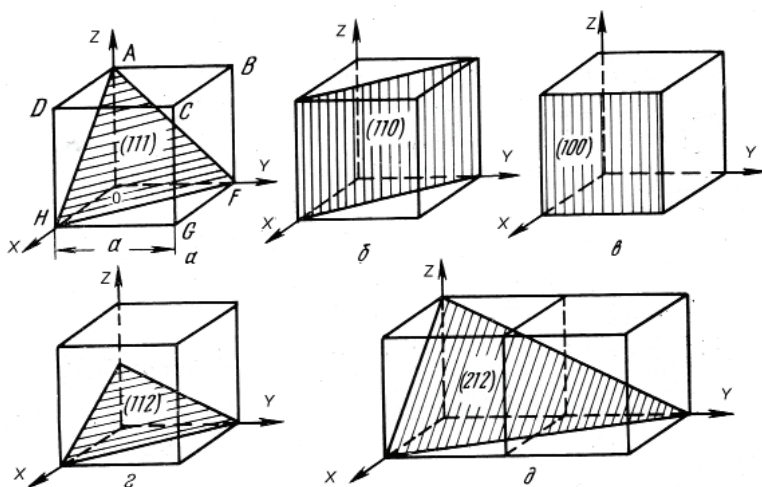


Рис. 1.10. Индексирование плоскостей в кубической решетке

Положение плоскости в пространстве можно задать направлением нормали к ней, но проще это сделать отрезками, отсекаемыми плоскостью на координатных осях. Однако плоскости, параллельные координатным осям, уходят в бесконечность. Для описания ориентации кристаллографических плоскостей, опираясь на закон рациональности отношений параметров граней кристаллов Гаюи, также используют *индексы Миллера* – три целых простых числа h, k, l , обратных измеренным в осевых единицах отрезкам, отсекаемым плоскостью по координатным осям. Символом плоскости служат ее индексы, заключенные в круглые скобки: (hkl) .

Для определения индексов плоскости необходимо: найти отсекаемые ею на осях координат отрезки $0x$, $0y$, $0z$, измеряя их в единицах периодов соответствующей оси; вычислить обратные величины $l/0x$: $l/0y$: $l/0z$; привести полученное соотношение к наименьшему общему знаменателю и отбросить его, чтоб получить отношение трех целых взаимно простых чисел. Например, на рис. 1.10, ε , где показана плоскость, отсекающая на осях X и Y единичные отрезки, равные периоду решетки и половину такого отрезка по оси Z , т.е. 1 ; 1 ; $1/2$, обратными величинами которых будут 1 ; 1 ; 2 . Следовательно, индексы этой плоскости: (112) . Плоскость на рис. 1.10, δ отсекает отрезки 1 ; 2 ; 1 , обратные величины которых 1 ; $1/2$; 1 . Приведя полученное отношение к отношению трех целых чисел, получим индексы этой плоскости: (212) .

Любая плоскость, параллельная данной, будет иметь с ней одинаковые индексы. Например, на рис. 1.10, a плоскости HAF с индексами (111) , проведенной через три диагонали грани куба, параллельна плоскость, проведенная через точки DBG и также три диагонали граней куба; она имеет те же индексы. Таким образом, символ плоскости (hkl) в круглых скобках описывает большое семейство параллельных плоскостей, причем все эти плоскости структурно эквивалентны – имеют одинаковую укладку атомов.

Параллельные плоскости с одинаковыми индексами находятся на равном расстоянии одна от другой. Это межплоскостное расстояние d равно длине перпендикуляра, опущенного из начала координат на ближайшую к нему плоскость данного семейства (hkl) . Зная величины периодов решетки, можно вычислить значения межплоскостного расстояния d (см. рис. 1.8) для разных сингоний:

Сингония	Формула	Номер формулы
Кубическая	$d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	(1.2)
Тетрагональная	$d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a^2 / c^2)}$	(1.3)
Гексагональная	$d = a / \sqrt{4(h^2 + hk + k^2) / 3 + l^2(a^2 / c^2)}$	(1.4)

В кристаллах можно выделить несколько непараллельных, но полностью идентичных по расположению атомов семейств кристаллографических плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием. Поэтому можно говорить о существовании в кристаллах совокупности структурно эквивалентных плоскостей. Совокупность

плоскостей обозначают символом $\{hkl\}$ в фигурных скобках. Необходимым признаком принадлежности того или иного семейства к одной совокупности является равенство их межплоскостных расстояний.

В кубической сингонии в одну совокупность входят семейства плоскостей, индексы которых различаются лишь знаками и местоположениями в символе. Действительно, если в уравнении (1.2) последовательно менять местами и знаками индексы h, k, l , не меняя их величины, подкоренное выражение будет иметь неизменную величину, и межплоскостное расстояние тоже будет неизменно. Так, в совокупность $\{100\}$ плоскостей куба кристаллов кубической сингонии входят шесть семейств плоскостей: $(100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (001)$ и $(00\bar{1})$. Число семейств, входящих в данную совокупность, называют *повторяемостью*. Величину повторяемости P можно определить как число перестановок индексов в символе плоскости местами и знаками, не приводящих к изменению межплоскостного расстояния. Ниже приведены величины повторяемости для всех совокупностей с любыми возможными вариантами сочетаний индексов в кристаллах кубической сингонии (символ $\{hhl\}$ означает, что два индекса равны между собой по величине и не равны третьему, например $\{112\}, \{331\}$ и т. д.). Здесь также игнорируется, что плоскости с одинаковым положением индексов и разными знаками фактически параллельны):

Индексы совокупности	$\{100\}$	$\{110\}$	(111)	$\{hk0\}$	$\{hhl\}$	$\{hkl\}$
Повторяемость P	6	12	8	24	24	48

Плоскости совокупности $\{110\}$ часто называют плоскостями ромбического додекаэдра, а плоскости совокупности $\{111\}$ – плоскостями октаэдра. Эти две совокупности вместе с совокупностью плоскостей куба $\{100\}$ наиболее часто встречаются при анализе дефектов кристаллического строения. Плоскости с численными значениями индексов выше пяти имеют малую плотность укладки атомов и очень малые межплоскостные расстояния. Такие плоскости редко рассматриваются. И наоборот, плоскости с малыми индексами далеко отстоят одна от другой и имеют высокую плотность узлов решетки. Такие плоскости чаще всего являются гранями хорошо сформированных кристаллических многогранников.

В кубических решетках направление, перпендикулярное плоскости, имеет одинаковые с этой плоскостью индексы:

$$[uvw] = (hkl), \quad (1.5)$$

т.е. $u = h$, $v = k$ и $w = l$, а направление, лежащее в какой-либо плоскости должно удовлетворять условию

$$h \times u + k \times v + l \times w = 0. \quad (1.6)$$

Это условие того, что нормаль к плоскости с индексами (hkl) является нормалью и к направлению с индексами (uvw) . Выражение (1.6) называют *условием зон Вейсса*. Если любые две плоскости решетки пересекаются по некоторой линии, то эта линия лежит в обеих плоскостях и называется *осью зоны*, которой принадлежат эти пересекающиеся плоскости. А нормали к этим плоскостям перпендикулярны оси зоны. Множество важных плоскостей в кристаллах принадлежат одной зоне, т.е. они пересекаются по параллельным направлениям. Например, плоскости куба (100) и (010) пересекаются по линии $[001]$, являющейся осью зоны.

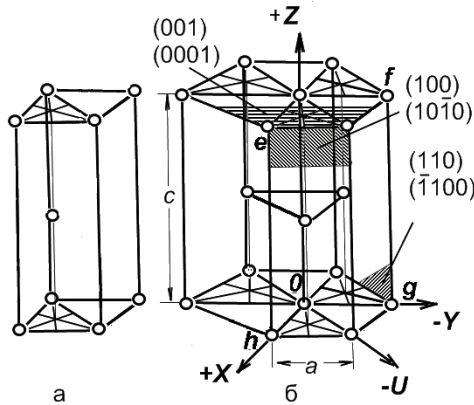


Рис. 1.11. Элементарная ГП ячейка (а) и гексагональная призма, составленная из трех таких ячеек (б)

В периодической системе Д.И. Менделеева $2/3$ элементов – типичные металлы, из них при 20°C , кроме Mn, Ga, In, Pa, Hg, U и Pu, остальные имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК), объемноцентрированную кубическую (ОЦК) и гексагональную плотноупакованную (ГП) решетку. Последняя типична примерно для одной трети всех элементов – металлов.

У ГП решетки элементарная ячейка представлена призмой с основанием в форме ромба (рис. 1.11, а), в центре объема одной из треугольных призм, ее составляющих, присутствует узел. Обычно, рассматривая такую решетку, рисуют три состыкованные вместе элементарные ячейки, в результате чего получается призма с основанием в виде правильного шестиугольника (рис. 1.11, б). Начало координат 0 помещают в центр основания шестиугольной призмы в вершину с углом 120° элементарной ячейки. Кристаллографические оси X и Y проходят из этого центра через вершины шестиугольного основания элементарной ячейки, располагаясь под углом 120° одна к другой, а ось Z является вертикальной осью гексагональной призмы. За единицу измерения вдоль осей X и Y принимают период решетки a , а вдоль оси Z – период c . Теоретическое отношение составляет $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$.

Для Mg и α -Co значения близки к этому, у Zn и Cd c/a равны соответственно 1,86 и 1,89, а у Ti существенно меньше – 1,587.

В гексагональной решетке, как и в кубической, индексами Миллера плоскости являются приведенные к наименьшим целым числам величины, обратные отрезкам, отсекаемым плоскостью на трех кристаллографических осях. Например, плоскость базиса, т.е. плоскость основания призмы, параллельная осям X и Y и отсекающая на оси Z

отрезок в один период решетки, имеет индексы $(\frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{1})$, т.е. (001).

Передняя вертикальная грань призмы, отсекающая на оси X отрезок в один период решетки и параллельная осям Y и Z , имеет индексы

$(\frac{1}{1} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty})$, т.е. (100). Боковая грань призмы, отсекающая на осях $-X$ и

Y отрезки в один период решетки и параллельная оси Z , имеет индексы

$(\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty})$, т.е. $(\bar{1}10)$. Рассмотренные плоскости передней и боковой

грани (их называют плоскостями призмы первого рода) (100) и $(\bar{1}10)$ структурно эквивалентны, но их индексы Миллера перестановкой нельзя сделать одинаковыми. Это неудобно, так как по сочетанию трех индексов нельзя сразу сказать, являются ли непараллельные плоскости (а также направления) структурно эквивалентными, принадлежащими одной совокупности. Поэтому чаще пользуются четырехиндексной системой Миллера – Браве.

В плоскости базиса проводят дополнительную ось U , расположенную под углом 60° к осям X и Y . Направление $-u$ находится между направлениями $+X$ и $+Y$. Дополнительный индекс i определяют точно так же, как и индексы Миллера, и ставят на третьем месте (hki). Положительные плоскости в пространстве полностью задается тремя индексами. Поэтому новый индекс является зависимым, а именно: он равен сумме первых двух с обратным знаком: $i = -(h+k)$. Для проверки правильности написания индексов плоскости индекс i можно не вычислять, а определять одновременно с другими индексами по величине, обратной отрезку, отсекаемому на оси U . Например, передняя вертикальная

грань призмы имеет индексы Миллера – Браве $(\frac{1}{1} \frac{1}{\infty} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty})$, т. е. $(10\bar{1}0)$,

а боковая заштрихованная грань – индексы $(\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty})$, т. е. $(\bar{1}100)$. При четырехиндексной системе индексы по-разному ориентированных структурно эквивалентных плоскостей получают перестановкой и переменной знака первых трех индексов. Всю совокупность таких плоскостей обозначают заключенными в фигурные скобки индексами любой из плоскостей. Например, структурно эквивалентные плоскости при-

змы 1-го рода имеют индексы $\{\bar{1}100\}$, а плоскости призмы 2-го рода – индексы $\{11\bar{2}0\}$ [плоскость с индексами $(11\bar{2}0)$ на рис. 1.11 проходит по вершинам, обозначенным буквами $efgh$]. Плоскости пирамиды 1-го рода имеют индексы $\{10\bar{1}1\}$, а 2-го рода $\{11\bar{2}2\}$.

Для определения индексов направлений в гексагональной решетке также чаще используют четырехиндексную систему. Для этого направление переносят параллельно самому себе в начало координат и из любой его точки опускают перпендикуляры на четыре кри-

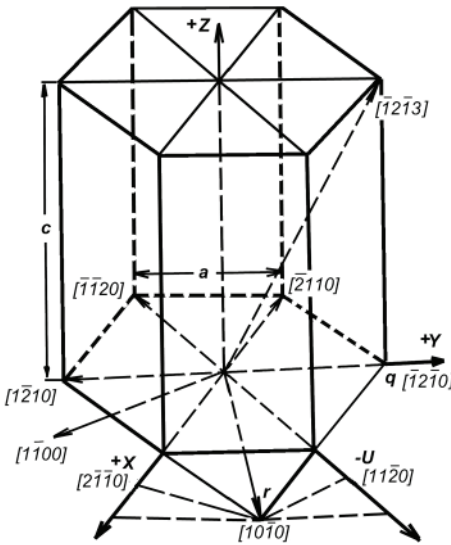


Рис. 1.12. Некоторые кристаллографические направления в ГП решетке

сталлографические оси. Например, координатами точки q на рис. 1.12 по осям X , Y , U и Z являются отрезки $-\frac{1}{2}$, 1 , $-\frac{1}{2}$ и 0 (ось Z перпендикулярна плоскости чертежа). Соответственно направление $+Y$ имеет индексы $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

Шесть структурно эквивалентных направлений $+X$, $-X$, $+Y$, $-Y$, $+U$, $-U$ имеют индексы $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ или $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ и т. д.

Точка r имеет координаты $+\frac{3}{2}$, 0 , $-\frac{3}{2}$ и 0 . Направление, проходящее через эту точку и начало координат, имеет индексы $[10\bar{1}0]$. Соответствующие структурно эквивалентные направления можно обозначить индексами $\langle 10\bar{1}0\rangle$ или $\langle 1\bar{1}00\rangle$ и т. д.

1.3. Элементы и операции симметрии

Описание кристаллов, которое началось еще тогда, когда только внешняя огранка могла служить его основой, связано с важнейшим их свойством – *симметрией*, которая лежит в основе всех существующих классификаций кристаллов. Симметрия внешней формы (огранки) кристаллов есть результат симметрии их внутреннего атомного строения, из-за чего возникает определенная симметрия разных физических свойств кристаллов. С симметрией непосредственно связаны проявления таких физических свойств, как электрические, оптические, магнитные, пьезоэлектрические, механические. Присущая кристаллам анизотропия свойств через симметрию позволяет оценить, по каким направлениям в кристалле следует искать наибольшие значения тех или иных свойств.

Симметричными мы называем тела, объекты или пространственные фигуры, состоящие из одинаковых, равных частей. Симметричны многие здания (например, главное здание Московского университета), тела животных и человека, крылья бабочки. Симметрию мы видим в том, что, *перемещая мысленно тем или иным способом объект, равные части его можно совместить одну с другой и в результате привести объект в исходное состояние.*

Тело бабочки можно разделить на две равные половинки, проведя мысленно плоскость вдоль оси ее тела. Сложенные по этой плоскости крылья совмещаются, а плоскость является *плоскостью симметрии*. Можно иначе рассмотреть симметрию бабочки, если представить, что



Рис. 1.13. Снежинка; линии вокруг нее попарно показывают положение плоскостей симметрии

плоскость – зеркало, половинки бабочки зеркально равны и их совмещение – результат отражения в зеркале. Тело человека мысленно также можно разделить плоскостью, но эти половинки разные (одна левая, другая правая) и простым перемещением совместить их нельзя. Совместить их можно, если разделяющая плоскость – зеркало: отражением в зеркале левую руку можно превратить в правую и совместить наложением с правой рукой. Помогающую осуществить это плоскость называют *зеркальной плоскостью симметрии*. Плоскости симметрии

присутствуют и в кристаллах. Например, у шестилучевой снежинки (рис. 1.13) можно провести шесть плоскостей симметрии перпендикулярно плоскости чертежа и одну плоскость симметрии, совпадающую с плоскостью чертежа.

В кубическом кристалле, форму которого обычно имеют кристаллы каменной соли, можно показать девять плоскостей симметрии: три плоскости, проходящие через середины ребер (рис. 1.14, *а*), и шесть плоскостей, проходящих через два ребра и две диагонали грани (рис. 1.14, *б*). Рассмотренную симметрию относительно плоскости часто называют зеркальной симметрией, поскольку совмещение объекта или его части происходит при зеркальном отражении, и в Международной системе классификации кристаллов плоскости симметрии обозначают латинской буквой *m* (англ. *mirror* – зеркало). Параллельно с Международной системой обозначения элементов симметрии применяют условные или учебные обозначения, используемые в формулах симметрии. В условной системе, которую иногда называют системой Браве, плоскость симметрии обозначают латинской буквой *P*.

В кубическом кристалле (см. рис. 1.14), как и параллелепипеде (рис. 1.15), есть еще один элемент симметрии – это точка в центре объема на пересечении пространственных диагоналей. Эта точка делит любую линию внутри объема пополам и является центром сим-

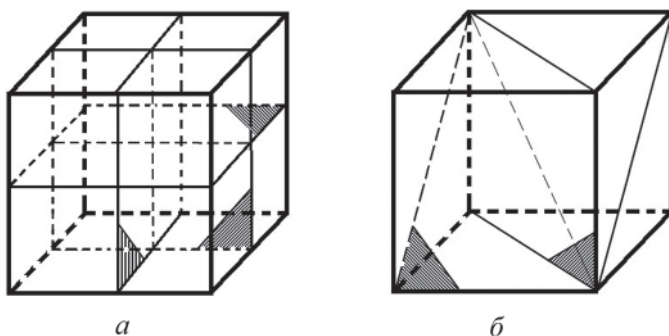


Рис. 1.14. Три плоскости симметрии, проходящие через середины ребер (а), и две из шести плоскостей симметрии, проходящие через две диагонали грани и два ребра (б) в гексаэдре (кубике) – кристалле каменной соли

метрии. Центр симметрии – такая точка, операция инверсии (отражения) в которой переводит любую точку объекта с координатами x, y, z в положение с координатами $-x, -y, -z$. Графически и в условной системе центр симметрии обозначают буквой C , а в международной системе обозначение его $\bar{1}$ (единица с чертой).

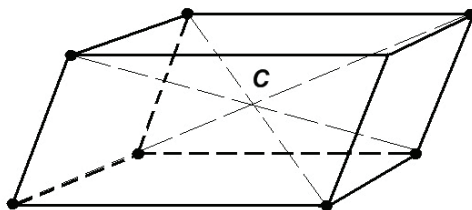


Рис. 1.15. Центр симметрии $\bar{1}$ в параллелепипеде

Вернемся к изображению снежинки (см. рис. 1.13). Она демонстрирует еще один вид симметрии – поворотный. Если предположить, что через центр снежинки перпендикулярно плоскости рисунка проведена ось и повернуть снежинку на угол 60° , то изображение снежинки совместится с собой. Это значит, что через центр снежинки проходит *ось симметрии 6-го порядка* или, иначе говоря, *шестерная ось*. Порядок оси симметрии N определяется: $N = 360/\alpha$, где α – элементарный угол поворота объекта вокруг оси симметрии, приводя-

ший к самосовмещению. При $\alpha = 360^\circ$ $N = 1$, $\alpha = 180^\circ$ соответствует оси поворота 2-го порядка, ее символ – «чечевица» или «двуугольник» (рис. 1.16); при $\alpha = 120^\circ$ имеем тройную ось поворота, ее графический символ – значок в виде правильного треугольника; при $\alpha = 90^\circ$ поворот до самосовмещения вокруг оси 4-го порядка, ее графический символ – квадрат; $\alpha = 60^\circ$ соответствует оси поворота 6-го порядка с графическим символом в виде правильного шестиугольника. В международной системе принято поворотные оси симметрии обозначать цифрой порядка оси, в условной системе – L_N , где индекс N – также порядок оси. На рис. 1.16 приведены примеры таких поворотных осей симметрии у трех правильных многогранников. Следует отметить, что еще когда представления о кристаллической решетке не были общеприняты, анализ симметрии природных кристаллов выявил отсутствие осей симметрии 5-го порядка и осей 7-го и более высоких порядков.

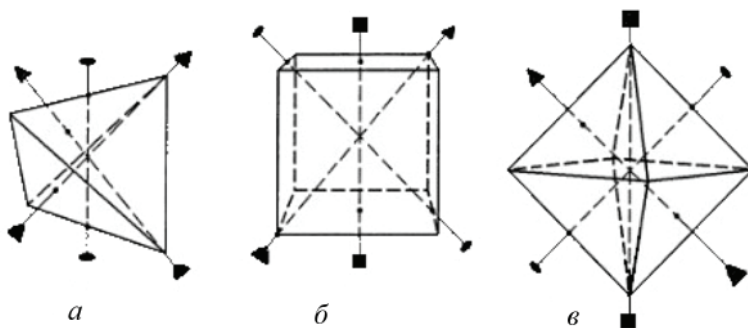


Рис. 1.16. Тетраэдр – четырехгранник (а), гексаэдр (куб) – шестигранник (б) и октаэдр – восьмигранник (в) с обозначением некоторых поворотных осей симметрии 2, 3 и 4-го порядка

Появление представлений о внутреннем решетчатом строении кристаллов показало, что именно пространственная решетка накладывает ограничения на порядок поворотных осей симметрии. Плоские сетки (рис.1.17), составленные из параллелограммов, прямоугольников, треугольников, квадратов и шестиугольников, т.е. фигур с осями 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков, заполняют всю плоскость без промежутков, плотно прилегая один к другому. А пятиугольники, семиугольники, восьмиугольники и т.д. заполняют плоскость сетки

с просветами, пустотами. И пространственную решетку заполнить ячейками с осями 5, 7, 8-го и т.д. порядков без просветов и пустот не удастся, а это разрушает само понятие дальнего порядка, свойственное кристаллической решетке. Однако некристаллографическая симметрия 5-х, 8-х порядков встречается в живой природе: 5-й порядок у морских звезд, 8-й – у осьминогов и т.п.

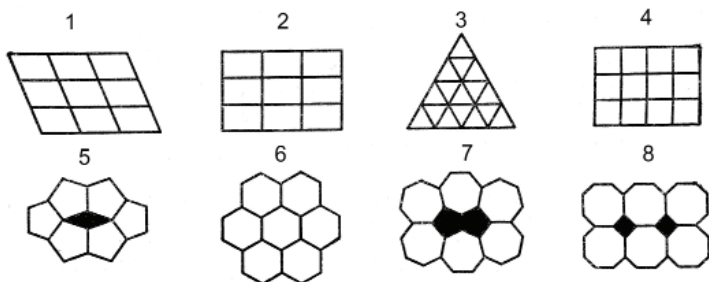


Рис. 1.17. Плоские сетки фигур с осями симметрии от 1 до 8 порядков (цифры указывают порядок оси) (М.П. Шаскольская)

Элементы симметрии наглядно демонстрируются геометрическими образами с помощью стереографических проекций. Построение стереографической проекции состоит в следующем. Представим, к примеру, кубический кристалл в прямоугольной системе координат X , Y и Z . Мысленно расположим кристалл с его координатной системой в центре сферы так, чтобы центр кристалла совпал с центром сферы O (рис. 1.18).

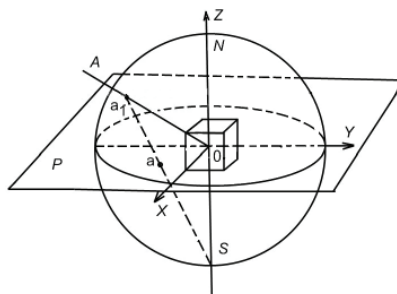


Рис. 1.18. Схема построения стереографической проекции направления OA или оси симметрии

Через центр сферы, оси X и Y перпендикулярно оси Z проведем *плоскость проекций* P . Сфера пересекается с плоскостью проекций по большому кругу, соответствующему экватору сферы и называемому *кругом проекций*. Перпендикулярный плоскости проекций вертикальный диаметр NS называют осью проекций, где N – северный, а S – южный полюс сферы и *точка зрения*. В эту точку для обозрения проекций мысленно помещается глаз наблюдателя. Для построения стереографической проекции направления или оси симметрии OA находим точку пересечения этого направления со сферой a_1 , соединяем эту точку с точкой зрения лучем Sa_1 , затем находим точку a пересечения луча Sa_1 с плоскостью проекций. Точка a и есть стереографическая проекция направления или оси симметрии OA на плоскости проекций P . Следовательно, оси симметрии или направления изображаются точками на плоскости проекций, вертикальные оси симметрии – в центре круга.

Для построения стереографической проекции плоскости кристалла или его плоскости симметрии D перенесем эту плоскость параллельно самой себе в центр проекций и продолжим до пересечения с поверхностью сферы (рис. 1.19).

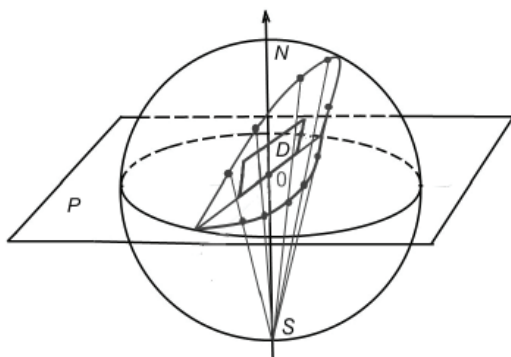


Рис. 1.19. Схема построения стереографической проекции плоскости симметрии D

Продолжение плоскости D пересекается с поверхностью сферы по дуге, точки которой соединим лучами с полюсом S и, получив их пересечения с плоскостью проекций, соединим эти пересечения дугой, которая и будет стереографической проекцией плоскости D .

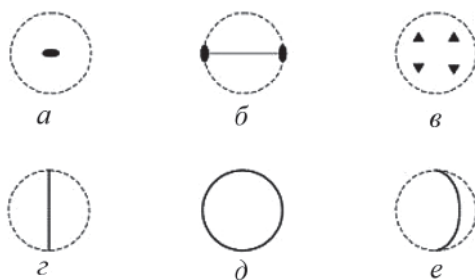


Рис. 1.20. Примеры стереографических проекций осей (a , b , v) и плоскостей (z , d , e) симметрии

На рис. 1.20 показаны стереографические проекции осей симметрии 2-го порядка: вертикальная, горизонтальная и наклонные оси 3-го порядка (рис. 1.20, a , b , v), плоскости симметрии: вертикальная, горизонтальная и наклонная (рис. 1.20, z , d , e).

Рассмотренные виды симметрии многогранников характеризуются одной общей особенностью: используется только одно симметрическое преобразование для совмещения фигуры с собой или установления равенства ее частей. Например, для оси поворота достаточен только один поворот на соответствующий угол. В кристаллах могут присутствовать более сложные симметрические преобразования, такие как инверсионные оси поворота. Это означает, что самосовмещение фигуры происходит после поворота на некоторый угол и отражения в центре инверсии или в перпендикулярной этой оси плоскости. Инверсионные оси могут быть 3-го, 4-го или 6-го порядка; они обозначаются $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ или $L_{\bar{N}} = L_{Ni}$, например, $L_{\bar{6}}$ или L_{6i} . Инверсионные оси 1-го и 2-го порядков могут присутствовать в кристаллах, но они не используются. Инверсионная ось 1-го порядка, означающая поворот на 360° и отражение в точке, фактически является центром симметрии, поэтому последний в Международной системе обозначен как $\bar{1}$. Инверсионная ось 2-го порядка эквивалентна плоскости зеркального отражения, поэтому не используется.

Таким образом, *симметрия ограниченных кристаллов – это их свойство совмещаться с собой в результате некоторых движений, либо посредством зеркальных отражений, либо в результате комбинаций из этих операций.* Например, у гексаэдра – куба – девять плоскостей симметрии, три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка, шесть

осей 2-го порядка и центр симметрии. Действия над кристаллами, которые приводят к самосовмещению, называют операциями симметрии, а оси, плоскости и т.п. элементы, относительно которых совершаются операции симметрии, называют элементами симметрии.

Большинство пространственных фигур кристаллов имеют сложную симметрию, которая описывается несколькими симметричными преобразованиями. Их одновременное действие создает («порождает») новые операции симметрии. Это дает основание говорить, что симметрические операции складываются в формулу симметрии. Такое сложение опирается на три основные теоремы, которые здесь даются без доказательств.

Теорема 1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии под углом α есть ось симметрии порядка $N = 360/2\alpha$.

Теорема 2. На пересечении двух осей 2-го порядка существует перпендикулярная им ось 2-го порядка.

Теорема 3. На пересечении четной оси симметрии и перпендикулярной ей плоскости существует центр симметрии.

В формуле симметрии записываются все элементы, начиная с элементов симметрии высшего порядка: для куба это будет $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. В Международной системе (система Германа – Моргана) запись формулы симметрии более компактна, так как при написании используются теоремы о сочетании элементов симметрии и записываются только «порождающие» элементы, а «порожденные» элементы выводятся в соответствии с указанными теоремами. Имеется в Международной системе еще ряд общепринятых комбинаций символов: Nm – означает ось симметрии N -го порядка и параллельную ей плоскость, размноженную в N плоскостей, проходящих вдоль этой оси. Запись N/m или $\frac{N}{m}$ означает ось симметрии N -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии и, если ось четная, то еще присутствует центр симметрии (теорема 3). Запись $N2$ – означает ось симметрии порядка N и N перпендикулярных ей осей 2-го порядка. Формула симметрии того же куба в интернациональной символике и сокращенной записи $m\bar{3}m$, а в расширенной записи $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$. Этот

класс симметрии охватывает все ГЦК металлы, многие интерметаллиды, элементы со структурой алмаза, ионные кристаллы и др. Гекса-

гональные металлы Be, Mg, Zn, Cd и др., их интерметаллиды, графит и т.д. имеют формулу симметрии L_6L_7PC или $6/mmm$.

Каждый многогранный кристалл характеризуется своим набором элементов симметрии, которые называют точечными группами симметрии. Точечными их называют потому, что хотя бы одна точка, принадлежащая центру, плоскости или оси симметрии при выполнении операций симметрии не перемещается. Эти группы симметрии фактически сортируют кристаллы по их огранке

На рис. 1.21 в качестве примеров приведены стереографические проекции некоторых точечных групп кристаллов с формулами их симметрии по Интернациональной системе. Здесь кристаллы с одной простой осью симметрии 1, 2, 3, 4 (рис. 1.21, а). С одной простой осью и перпендикулярной осью 2-го порядка (рис. 1.21, б), при этом вертикальные оси размножают горизонтальную ось в соответствии с порядком N вертикальной оси, формируя следующие группы: $1/2 = 2$; $2/2 = 2^3 = 222$; $3/2 = 3 \cdot 2^3 = 32$; $4/2 = 4 \cdot 2^4 = 422$. Если вдоль оси проекции одна

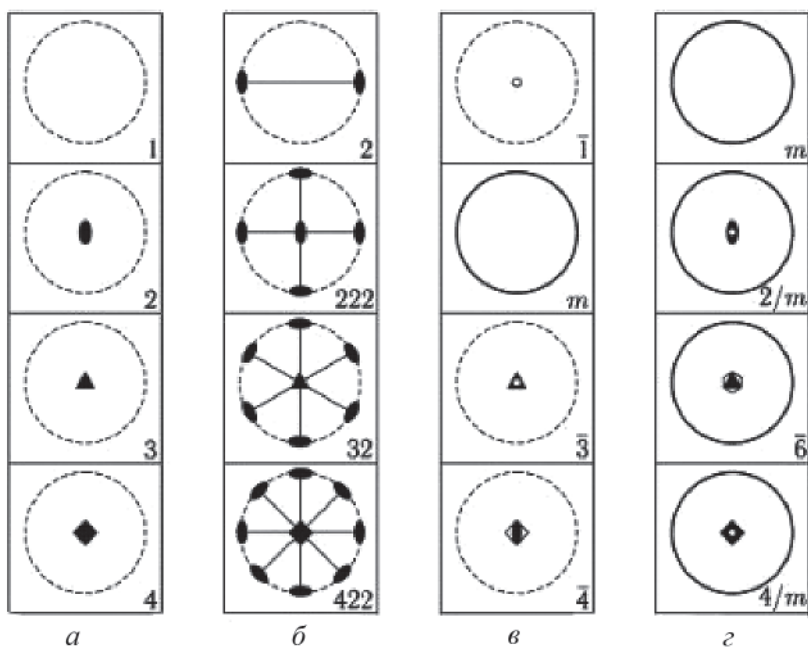


Рис. 1.21. Стереографические проекции некоторых точечных групп симметрии кристаллов

инверсионная ось симметрии (рис. 1.21, в) $\bar{1} = C$; $\bar{2} = m$; $\bar{3} = 3C = \bar{3}$; $\bar{4} = \bar{4}$. В случае одной простой оси симметрии и перпендикулярной ей плоскости симметрии (рис. 1.21, г) $1/m = m$; $2/m = 2mC = 2/m$; $3/m = 3m = \bar{6}$; $4/m = 4mC = 4/m$. Следует отметить, что в этих записях второй член равенства – формула симметрии, включающая все присутствующие в группе элементы симметрии, а третий член равенства – международное обозначение этих групп.

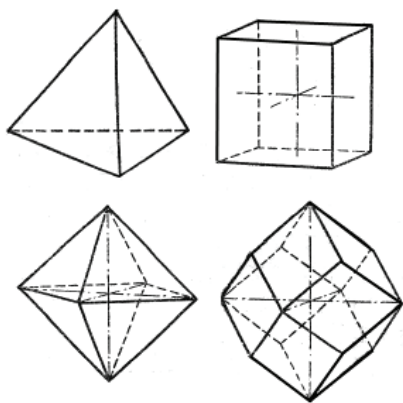


Рис. 1.22. Характерные представители кристаллов высшей категории: тетраэдр, куб, октаэдр и ромбический додекаэдр

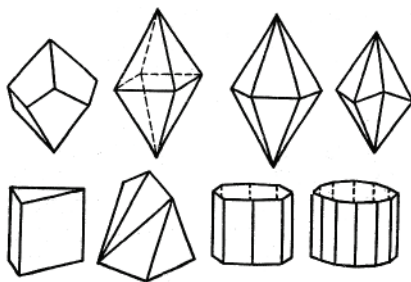


Рис. 1.23. Некоторые типичные простые формы кристаллов средней и низшей категории

В любом кристаллическом многограннике можно найти разные сочетания элементов симметрии, как по их количеству, так и по виду. По симметрии, и в первую очередь по осям симметрии, кристаллы делят на три категории. *Высшая категория* – самые симметричные кристаллы, у них присутствует несколько осей симметрии порядков 2, 3, 4, но нет оси 6. Могут быть плоскости и центр симметрии. Обязательны четыре оси 3-го порядка. Эта категория включает только кубическую сингонию. К высшей категории относятся такие простые фигуры, как куб, октаэдр, тетраэдр, ромбический додекаэдр (рис. 1.22) и др., в том числе более сложные кристаллы.

Характерная особенность этих кристаллов – своеобразная равноосность, т.е. отсутствие вытянутости в каком-либо направлении, а шары, вписанные в эти фигуры и описывающие их, имеют один и тот же центр.

Кристаллы *средней категории* (рис. 1.23) могут иметь оси 3, 4 и

6-го порядков, но только по одной, несколько осей может быть 2-го порядка, возможны плоскости и центр симметрии. Чаще всего эти