

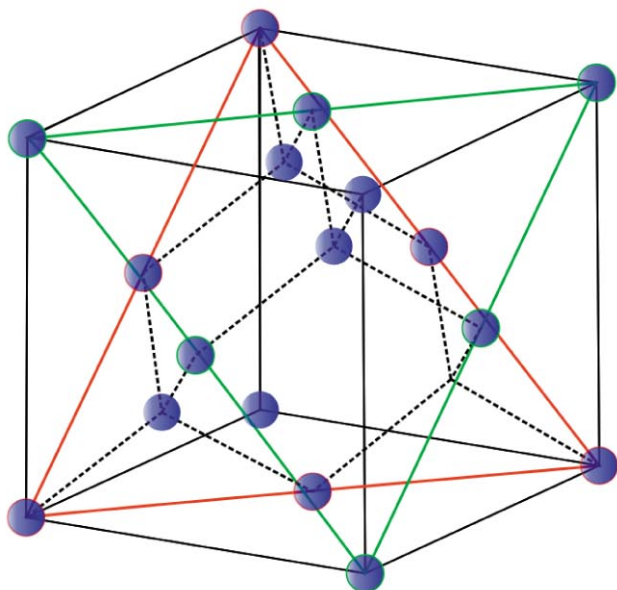


СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

О. В. Юшкова (Белоногова), А. С. Надолько, А. И. Безруких

# ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

УДК 548(07)  
ББК 22.3я73  
Ю963

**Рецензенты:**

*П. В. Фабинский*, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва;

*А. В. Прошкин*, доктор технических наук, начальник лаборатории углеродных и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ ИТЦ»

**Юшкова (Белоногова), О. В.**

Ю963      Основы кристаллографии : учеб. пособие / О. В. Юшкова (Белоногова), А. С. Надолько, А. И. Безруких. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2020. – 324 с.  
ISBN 978-5-7638-4181-7

Рассмотрено строение кристаллов: физически различные формы кристаллов, классы симметрии. Изложены основы классической кристаллографии и кристаллохимии, а также поведение вакансий при закалке и отжиге. Описаны методы расчета свойств кристаллов, применение кристаллов в новой технике.

Предназначено для бакалавров направления подготовки 22.03.02 «Металлургия». Может быть интересно студентам специалитета и магистратуры, обучающимся по профилю 22.04.02.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

**Электронный вариант издания см.:**  
<http://catalog.sfu-kras.ru>

**УДК 548(07)**  
**ББК 22.3я73**

ISBN 978-5-7638-4181-7

© Сибирский федеральный университет, 2020

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>РАЗДЕЛ I. Геометрическая и структурная кристаллография.</b>  |           |
| <b>Кристаллохимия .....</b>   | <b>10</b> |
| <b>Глава 1. Кристаллическое состояние вещества .....</b>  | <b>10</b> |
| 1.1. Геометрическая кристаллография .....   | 10        |
| 1.1.1. Энергия образования кристаллов.<br>Понятие о кристаллическом строении.<br>Основные свойства кристаллов ..... | 11        |
| 1.1.2. Закон постоянства граничных углов .....  | 18        |
| 1.1.3. Элементарная ячейка, ее выбор, метрика .....   | 19        |
| 1.2. Структура кристаллов и пространственная решетка .....  | 21        |
| 1.3. Кристаллографическая символика .....   | 23        |
| 1.3.1. Кристаллографическая символика кубической сингонии.<br>Элементарный параллелепипед .....                     | 24        |
| 1.3.2. Кристаллографическая символика<br>гексагональной сингонии .....  | 33        |
| 1.3.3. Решетки Браве .....  | 40        |
| 1.3.4. Правильные системы точек .....   | 50        |
| 1.3.5. Базис кристаллической структуры .....  | 53        |
| 1.4. Кристаллографические проекции .....  | 59        |
| 1.4.1. Сферическая проекция .....   | 60        |
| 1.4.2. Стереографическая проекция .....   | 61        |
| 1.4.3. Гномостереографическая проекция .....  | 64        |
| 1.4.4. Гномоническая проекция .....   | 65        |
| 1.4.5. Кристаллографическая сетка Вульфа .....  | 67        |
| <b>Глава 2. Структурная кристаллография .....</b>   | <b>71</b> |
| 2.1. Элементы симметрии кристаллических многогранников .....  | 72        |
| 2.1.1. Центр симметрии .....  | 72        |
| 2.1.2. Центр инверсии .....   | 72        |
| 2.1.3. Оси симметрии .....  | 73        |
| 2.1.4. Зеркальные плоскости симметрии .....   | 76        |
| 2.1.5. Теоремы сложения элементов симметрии .....   | 81        |
| 2.1.6. Обозначение элементов симметрии<br>на плоскости стереографической проекции .....                             | 83        |
| 2.2. Симметрия структуры кристаллических веществ .....  | 87        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.2.1. Класс симметрии и категории кристаллов, сингонии .....  | 87         |
| 2.2.2. Формула симметрии.....  | 90         |
| 2.2.3. Характеристики координатных систем<br>для кристаллов разных сингоний.....                       | 92         |
| 2.2.4. Обозначение классов симметрии.....  | 95         |
| 2.3. Элементы симметрии бесконечных кристаллических фигур.....   | 97         |
| 2.3.1. Трансляция.....   | 101        |
| 2.3.2. Простые оси симметрии.....  | 105        |
| 2.3.3. Центр симметрии.....  | 108        |
| 2.3.4. Зеркальные плоскости симметрии .....  | 109        |
| 2.3.5. Центр инверсии.....   | 112        |
| 2.3.6. Плоскость скользящего отражения .....   | 116        |
| 2.3.7. Винтовая ось симметрии.....   | 127        |
| 2.4. Координационное число. Координационный многогранник.....  | 131        |
| 2.5. Координатные системы для описания кристаллов.....   | 133        |
| 2.5.1. Точечные группы симметрии. Виды симметрии<br>кристаллов, обладающих единичным направлением..... | 134        |
| 2.5.2. Стереографические проекции элементов симметрии<br>кубических классов .....                      | 136        |
| 2.5.3. Стереографические проекции элементов симметрии<br>тетрагональной сингонии.....                  | 137        |
| 2.5.4. Стереографические проекции элементов симметрии<br>гексагональной и других классов сингонии..... | 138        |
| 2.6. Связь между символами граней кристалла. Зоны в кристаллах....                                     | 142        |
| <b>Глава 3. Кристаллохимия.....</b>  | <b>152</b> |
| 3.1. Основные типы кристаллических структур .....  | 152        |
| 3.1.1. Определение атомных, ионных и ковалентных радиусов ...  | 153        |
| 3.1.2. Влияние различных факторов<br>на кристаллическую структуру .....                                | 158        |
| 3.1.3. Характеристики плотнейших шаровых упаковок.....   | 168        |
| 3.2. Задачи, решаемые кристаллохимией .....  | 175        |
| 3.2.1. Правила определения плотнейших шаровых упаковок<br>в кристаллических структурах .....           | 175        |
| 3.2.2. Координационные многогранники Полинга – Белова.....   | 180        |
| 3.2.3. Структурные типы фаз в металлических сплавах .....  | 182        |
| 3.2.4. Эпитаксиальные и двойниковые<br>кристаллические структуры .....                                 | 190        |
| 3.2.5. Двойниковые кристаллические структуры.....  | 197        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>РАЗДЕЛ II. Классификация дефектов кристаллического строения по геометрическим признакам .....</b> | <b>202</b> |
| <b>Глава 4. Введение в дефекты кристаллического строения.</b>  |            |
| <b>Точечные дефекты .....</b>  | <b>202</b> |
| 4.1. Виды точечных дефектов и искажения кристаллической решетки вокруг них .....                     | 203        |
| 4.2. Термодинамика точечных дефектов .....   | 210        |
| 4.3. Миграция точечных дефектов .....  | 215        |
| 4.3.1. Миграция вакансий .....   | 215        |
| 4.3.2. Миграция межузельных атомов .....   | 218        |
| 4.3.3. Миграция примесных атомов .....   | 219        |
| 4.4. Источники и стоки точечных дефектов .....   | 220        |
| 4.5. Вакансионные комплексы .....  | 221        |
| 4.6. Поведение вакансий при закалке и отжиге .....   | 225        |
| 4.7. Методы определения концентрации вакансий, энергии их образования и миграции .....               | 228        |
| 4.8. Энергия активации миграции вакансий .....   | 232        |
| <b>Глава 5. Линейные и поверхностные дефекты .....</b>   | <b>234</b> |
| 5.1. Основные типы дефектов. Образование и механизмы их перемещения .....                            | 234        |
| 5.1.1. Основные типы дислокаций .....  | 234        |
| 5.1.2. Образование дислокаций .....  | 237        |
| 5.1.3. Движение дислокаций, переползание и скольжение .....  | 239        |
| 5.2. Вектор Бюргерса .....   | 241        |
| 5.3. Количественные характеристики дислокаций .....  | 245        |
| 5.4. Упругие свойства дислокаций .....   | 248        |
| 5.5. Взаимодействие дислокаций между собой, с точечными дефектами и примесными атомами .....         | 252        |
| 5.5.1. Взаимодействие дислокаций .....   | 253        |
| 5.5.2. Взаимодействие дислокаций с примесными атомами .....  | 259        |
| 5.6. Размножение дислокаций при пластической деформации .....  | 260        |
| 5.6.1. Источник Франка – Рида .....  | 261        |
| 5.6.2. Сила Пайерлса .....   | 262        |
| 5.6.3. Торможение дислокаций и пересечение их с другими дислокациями и границами .....               | 262        |
| 5.7. Дефекты упаковки. Поверхностные дефекты .....   | 265        |
| 5.8. Энергетический критерий дислокационных реакций .....  | 273        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.8.1. Полные дислокации в гексагональной<br>плотнупакованной ячейке или решетке ..... | 274        |
| 5.8.2. Частичные дислокации Шокли в гексагональной<br>плотнупакованной решетке .....   | 276        |
| 5.8.3. Частичные дислокации Франка .....   | 278        |
| 5.8.4. Стандартный тетраэдр Томпсона.....  | 279        |
| <b>ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....</b>   | <b>283</b> |
| <b>ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ .....</b>                              | <b>292</b> |
| <b>ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.....</b>  | <b>305</b> |
| <b>ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....</b>  | <b>310</b> |
| <b>РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>                                 | <b>311</b> |
| <b>СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ .....</b>  | <b>312</b> |

## РАЗДЕЛ I

---

# ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. КРИСТАЛЛОХИМИЯ

## Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Представление о зарождении кристаллов, кристаллическом строении металлических зерен, из которых состоит большинство промышленных металлических материалов, является фундаментальным для всего металловедения. Оно позволило рассматривать строение металлов и сплавов с позиций строгой физической теории.

Вначале кристаллография развивалась в тесной связи с минералогией. Исследования естественной плоской огранки природных кристаллов послужили в дальнейшем основой для выдвижения гипотезы об упорядоченном расположении атомов в кристалле, что и было экспериментально доказано при изучении дифракции рентгеновских лучей. Также было установлено, что возникновение огранки не является обязательным признаком кристаллического состояния. Так, например, металлические зерна – кристаллы, как правило, не имеют огранки, которую можно получить только в определенных условиях кристаллизации. Атомы в любом кристалле, при любой его форме располагаются строго периодически, как узлы трехмерной пространственной решетки.

### 1.1. Геометрическая кристаллография

Законы и формулы структурной кристаллографии и кристаллохимии необходимо знать при изучении атомной структуры кристаллического вещества с помощью рентгеновских лучей, а при рассмотрении

отдельных процессов, протекающих в металлах и сплавах, приходится обращаться к металловедению. Без освоения основ рентгеноструктурного анализа невозможно решение материаловедческих задач.

### **1.1.1. Энергия образования кристаллов. Понятие о кристаллическом строении. Основные свойства кристаллов**

Кристаллическая фаза может осаждаться из жидких и газообразных растворов, чистых жидкостей и чистых газов только в том случае, если достигнута определенная степень пересыщения или переохлаждения. Кристаллизацию можно рассматривать как процесс, состоящий из трех основных стадий:

- 1) достижение переохлаждения или пересыщения;
- 2) образование центров кристаллизации;
- 3) рост кристаллов.

Все три стадии можно наблюдать одновременно в различных местах кристаллизующегося объема [1].

Механизм образования центров кристаллизации, вероятно, заключается в следующем [1]: сначала в результате столкновения двух молекул возникают мельчайшие структурные комплексы, которые объединяются с третьей молекулой, затем могут формироваться короткие цепи или плоские мономолекулярные слои и в конце концов строится структура решетки.

Авторы описывают *теорию Оствальда* о стабильном, метастабильном и лабильном состояниях раствора. В книге [1] дана иллюстрация этих трех состояний при различных температурах и концентрациях раствора. *Стабильное* – это состояние наименьшей энергии, или состояние максимальной стабильности, что соответствует случаю с насыщенным раствором. *Метастабильное* – устойчивое состояние, но с более высоким уровнем энергии, оно подобно метастабильному состоянию пересыщенного раствора. *Лабильное* – это нестабильное состояние с самым высоким уровнем энергии, оно подобно лабильному пересыщенному раствору, который имеет склонность к самопроизвольному образованию центров кристаллизации.

Образование зародышей кристаллизации можно проанализировать путем рассмотрения величины требуемой энергии. Большой теоретический и практический вклад в понимание этого явления внесли



такие ученые, как Гиббс, Оствальд, Фольмер, Беккер, Дёринг и др. Если группа свободно передвигающихся молекул приобретает состояние, в котором движение молекул становится ограниченным, то при этом, как правило, высвобождается определенное количество энергии. Переход из газообразного состояния в жидкое, а затем в твердое – это ступенчатое уменьшение степени подвижности молекул, а также свободной энергии данной системы. Появление жидкой капли из гомогенной паровой фазы или твердой частицы внутри гомогенной жидкости требует расхода определенного количества энергии для формирования жидкой или твердой поверхности. Значит, *общее количество работы  $W$ , необходимое для образования стабильного зародыша кристаллизации*, равно сумме работы, требуемой для образования поверхности  $W_n$  (положительная величина), и работы, необходимой для образования массы частицы  $W_m$  (отрицательная величина):

$$W = W_n + W_m. \quad (1.1)$$

Для образования сферической капли жидкости в пересыщенном паре уравнение (1.1) может быть записано следующим образом:

$$W = a\sigma - V\Delta p, \quad (1.2)$$

где  $a$  и  $V$  – соответственно, площадь поверхности и объем капли;  $\sigma$  – поверхностная энергия, приходящаяся на единицу поверхности;  $\Delta p$  – разность между давлениями в паровой фазе и внутри капли жидкости.

Если сферическая капля имеет радиус  $r$ , то

$$a = 4\pi r^2, \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

и

$$\Delta p = 2\sigma/r.$$

Значит, уравнение (1.2) может быть переписано в виде

$$W = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 2\sigma/r \quad (1.3)$$

и

$$W = \frac{4}{3}\pi r^2\sigma. \quad (1.4)$$

Из уравнений (1.3) и (1.4) следует, что работа, необходимая для образования капли, равна одной трети работы, необходимой для образования поверхности капли. Это впервые было показано Гиббсом [1].

Увеличение капли по мере уменьшения ее размера может быть вычислено по формуле Гиббса – Томсона:

$$\ln p_r/p^* = 2M\sigma/RT\rho r, \quad (1.5)$$

где  $p_r$  и  $p^*$  – упругости пара для жидкой капли с радиусом  $r$  и над плоской поверхностью жидкости соответственно (другими словами,  $p^*$  – упругость пара жидкости в состоянии равновесного насыщения);  $M$  – молекулярный вес;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\rho$  – плотность капли.

Если частица растворяется, то по мере уменьшения ее размера формулу, подобную уравнению (1.5), можно переписать в более общей форме. В данном случае вместо величины  $p_r/p^*$  следует применить соотношение концентраций  $c_r/c^*$ . Обе эти величины,  $p$  и  $c$ , служат мерой пересыщения  $S$  системы. Тогда уравнение (1.5) будет иметь вид

$$\ln S = 2M\sigma/RT\rho r \quad (1.6)$$

или

$$r = 2M\sigma/RT\rho \ln S. \quad (1.7)$$

Если значение  $r$  из уравнения (1.7) подставить в уравнение (1.4), то получим

$$W = 16\pi r^3 M^2 / 3(RT\rho \ln S)^2. \quad (1.8)$$

Важную зависимость выражает уравнение (1.8): оно задает величину работы образования центров кристаллизации через величину степени пересыщения системы.

Изменение свободной энергии, связанное с процессом гомогенной кристаллизации, можно объяснить следующим образом. Общая разность свободной энергии  $\Delta Z$  небольшой твердой частицы чистого растворенного вещества и вещества, растворенного в растворителе, равна  $\Delta Z_{\pi} + \Delta Z_m$ , где  $\Delta Z_{\pi}$  – разность свободной энергии поверхности частицы и основной массы частицы;  $\Delta Z_m$  – разность свободной энергии очень большой частицы ( $r = \infty$ ) и растворенного вещества в растворе. Величина  $\Delta Z_{\pi}$  положительная и пропорциональна  $r^2$ . В пересыщенном растворе  $\Delta Z_m$  – величина отрицательная и пропорциональна  $r^3$ . С увеличением  $r$  от нулевого значения общее различие свободных энергий  $\Delta Z$  достигает максимальной величины, когда зародыш вырастает до критического размера  $r_{кр}$ , т. е.

$$\Delta Z_{\text{кр}} = 4\pi\sigma r_{\text{кр}}/3. \quad (1.9)$$

Число зародышей, образованных в единицу времени на единицу объема, может быть выражено в виде *уравнения скорости реакции Аррениуса*:

$$N = A \cdot \exp(-\Delta Z/RT), \quad (1.10)$$

где  $A$  – коэффициент пропорциональности;  $\Delta Z$  – общее изменение свободной энергии частицы, т. е. работа образования кристаллических зародышей  $W$ . Из уравнения (1.8) получаем

$$N = A \cdot \exp[-16\pi\sigma^3 M^2/3 \cdot (R^3 T^3 \rho^2 (\ln S)^2)]. \quad (1.11)$$

Данное уравнение показывает, что скорость образования кристаллических зародышей зависит от трех основных переменных величин: температуры  $T$ , степени пересыщения  $S$  и поверхностного натяжения на границе раздела  $\sigma$ .

Движение молекул в твердом состоянии представляет собой колебание около некоторых фиксированных положений, а жесткая структура значительно ограничивает возможности сжатия. Твердое тело часто разрушается под действием деформирующего усилия. Вещества, такие как воск, смола и стекло, которые внешне кажутся твердыми, под давлением обнаруживают текучесть и ползучесть, поэтому их рассматривают как *жидкости с высокой вязкостью*.

Тела в твердом состоянии могут быть кристаллическими или аморфными; *кристаллическое состояние* отличается от аморфного расположением молекул, атомов или ионов в определенном и строгом порядке. Это расположение атомов характеризуется пространственной решеткой. Рентгеновский анализ показал, что многие вещества, которые прежде считались аморфными, имеют правильное расположение молекул, хотя термин «кристаллический» применяется для обозначения высокой степени внутренней упорядоченности, приводящей к образованию определенных наружных граней кристалла.

Так как движение молекул в газе или жидкости свободно и беспорядочно, физические свойства этих веществ одинаковы по всем направлениям. Другими словами, такие материалы являются *изотропными*. Аморфные твердые вещества тоже изотропны вследствие беспорядочного расположения составляющих молекул.

Множество кристаллов являются *анизотропными*: их механические, электрические и магнитные свойства различны в разных направлениях. Исключение из этого правила составляют кристаллы, принадлежащие к кубической системе, так как высокосимметричное внутреннее расположение молекул в таких кристаллах делает их изотропными. Анизотропия обнаруживается при измерении показателя преломления. Известным примером этого явления может служить чистый кристалл исландского шпата (кальцита), который обладает двойным преломлением [1].

**Кристаллами** называются твердые тела с упорядоченным внутренним строением на уровне атомов и молекул, т. е. тела, обладающие трехмерно-периодической пространственной атомной структурой и имеющие вследствие этого при определенных (природных или лабораторных) условиях образования форму многогранников.

Поверхность таких многогранников ограничена более или менее совершенными плоскостями – *гранями*, пересекающимися по прямым линиям – *ребрам*. Точки пересечения ребер образуют *вершины*.

Примерами кристаллов могут служить кубики поваренной соли NaCl, заостренные на концах шестигранные призмы горного хрусталя SiO<sub>2</sub>, восьмигранники алмаза C и др.

Величина подобных образований иногда достигает человеческого роста, длина одного кристалла может быть несколько метров (лед H<sub>2</sub>O, гипс Ca[SO<sub>4</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O). Однако обычно приходится оперировать мелкими, чаще всего микроскопическими кристаллами.

Чтобы получить кристаллы, достаточно растворить навеску какой-нибудь соли в определенном количестве воды (например, при комнатной температуре на 100 см<sup>3</sup> воды берется 15–17 г калиево-алюминиевых квасцов KAl[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O). При испарении раствора с течением времени из него выпадут и начнут расти кристаллики данной соли.

Правильная геометрическая форма кристаллов обуславливается прежде всего их строго закономерным внутренним строением.

Частицы, из которых сложены кристаллы (атомы, ионы, молекулы), образуют правильные, симметричные ряды, сетки, решетки. Эти решетки являются естественными трехмерными дифракционными решетками для рентгеновских лучей. Структуру кристаллов исследуют по дифракции рентгеновских лучей, дифракции электронов, нейтронов с помощью электронного микроскопа, ионного проектора и другими методами.

Отдельные целостные кристаллы образуют *монокристаллы*; существуют также и *поликристаллы* – агрегаты многих мелких кристаллов, иногда столь мелких монокристалльных зерен, что у них уже нельзя различить характерных очертаний кристалла.

Расположение частиц (атомов, ионов, молекул) становится закономерным, упорядоченным, когда вещество переходит из аморфной фазы (газ, жидкость, стеклообразное состояние) в кристаллическую (рис. 1.1), соответствующую минимуму свободной энергии при данных условиях. Закономерность расположения частиц, их природа, их энергетический спектр и силы связи между ними определяют *физические свойства кристалла*.

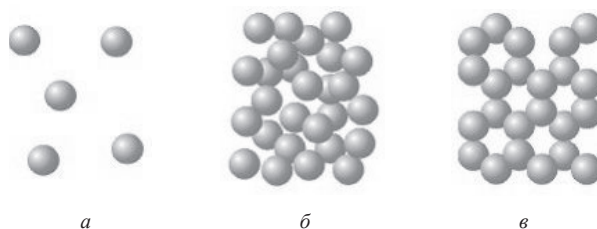


Рис. 1.1. Модель расположения частиц в веществе:  
а – газ; б – жидкость; в – кристалл

Твердый кристалл имеет пространственную решетку, в узлах которой расположение молекул, атомов и ионов характерно для каждого вещества. Во время роста кристалла образуются гладкие поверхности, плоскости которых параллельны атомным плоскостям в решетке. Но кристаллы вещества очень редко бывают похожими; в действительности они отличаются друг от друга и размерами, и наружной формой, так как сформировались в разных условиях, которые задерживали их рост в одном направлении и стимулировали рост в другом [1].

Следствием закономерности и симметрии структуры кристаллов являются их однородность, дискретность, симметричность и анизотропность.

*Однородным* называется кристалл, если для любой точки, взятой внутри него, найдется такая, что свойства кристалла в обеих этих точках совершенно аналогичны, причем вторая точка отстоит от первой на не-

котором конечном расстоянии. Из экспериментальных данных известно, что в кристаллах неорганических веществ это расстояние обычно составляет несколько десятых долей нанометра. Эти «одинаковые», или эквивалентные, точки периодически повторяются в пространстве, образуя бесконечные ряды, сетки, решетки. Двойственность подхода к описанию кристаллического вещества выражена следующим образом: кристаллы можно рассматривать как дискретные (прерывные) и как сплошные (непрерывные) среды.

*Дискретность* внутреннего строения означает, что свойства кристалла не могут быть одинаковыми там, где частица есть, и там, где частицы нет, или в местах, в которых расположены частицы разных сортов. Но для описания многих свойств кристалла достаточно ограничиться рассмотрением объемов значительно больших, чем собственный объем частицы, и существенно меньших, чем объем кристалла в целом. Кристалл рассматривают в таком понимании как среду сплошную и однородную.

*Симметричность* называют одинаковость свойств кристалла в разных направлениях в нем. Симметрия – это наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества. Она является одним из фундаментальных понятий физики и естествознания, лежащих в основе всей кристаллографии.

Неодинаковость свойств кристалла в разных направлениях называется *анизотропией*. Она связана с тем, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи частиц (но одинаковы в симметричных направлениях). Слюда представляет характерный пример анизотропности, кристаллы которой легко расщепляются по одному направлению.

При определенных условиях кристаллы принимают естественную многогранную форму. Это показывает, что кристаллы способны *самоограняться*. Шарик, вырезанный из кристалла кварца или квасцов, в растворе этого же соединения покрывается гранями, в то время как шарик из кварцевого стекла остается неизменным. То же самое произойдет и с обломками этих веществ. Этот пример иллюстрирует не только способность кристаллов самоограняться, но и их симметрию и анизотропию, проявляющуюся в различии скоростей роста по разным направлениям. Процесс огранения – результат правильного внутреннего строения кристаллического вещества [2].

### 1.1.2. Закон постоянства граничных углов

Каждый кристалл имеет определенное расположение составляющих его материальных частиц, т. е. определенную структуру. Все кристаллы одного и того же минерала обладают одинаковой структурой, а так как их внешняя форма есть следствие внутреннего строения, то они должны иметь одинаковые граничные углы.

Если внимательно рассмотреть различные по размеру кристаллы какого-либо минерала, например кварца, то можно заметить, что независимо от величины кристалла, способов его образования, формы и размера граней углы между соответственными гранями будут всегда постоянными (рис. 1.2).

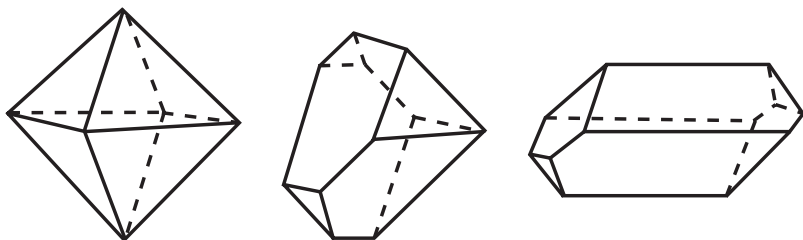


Рис. 1.2. Постоянство межгранных углов кристалла при разном развитии граней

**Закон постоянства граничных углов** был установлен Н. Стеноном на кристаллах гематита и горного хрусталя; в дальнейшем этот закон был подтвержден М. В. Ломоносовым и Роме де Лилем. Он заключается в следующем: *углы между соответственными гранями всех кристаллов данного вещества при одинаковых давлении и температуре постоянны*. Грани кристаллов могут быть развиты в различной степени (габитус кристаллов), и величина кристаллов может изменяться, но углы между гранями не изменяются, они служат основной характеристикой данного вещества [1].

Поскольку углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же минерала всегда равны, эта закономерность может служить основанием для их диагностики (рис. 1.3).

Симметрия, периодичность и закономерность структуры – основные характеристики кристаллического состояния вещества, поэтому

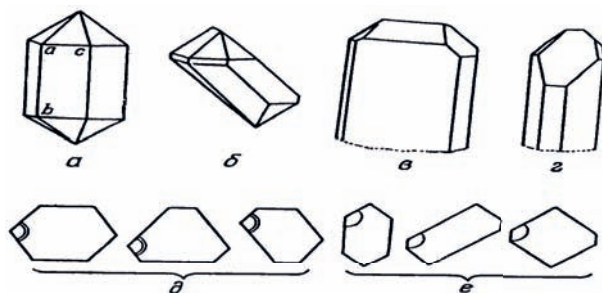


Рис. 1.3. Кристаллы кварца и их сечения: *a* – идеально развитый кристалл; *б–г* – искаженные кристаллы; *б* – сечения, перпендикулярные ребру *ab*; *в* – сечения, перпендикулярные ребру *ac*

основным методом кристаллографии является *установление симметрии* явлений, свойств, структуры и внешней формы кристаллов.

### 1.1.3. Элементарная ячейка, ее выбор, метрика

Как известно, кристалл представляет собой сложное периодическое пространственное расположение материальных частиц: атомов, ионов или молекул. Периодический характер расположения этих частиц является главной отличительной особенностью внутреннего строения кристаллических веществ и проявляется в строгом чередовании через равные расстояния: атомов – в атомных рядах, самих атомных рядов – в атомных плоскостях и, наконец, атомных плоскостей – в кристалле. В качестве примера, отражающего закономерное внутреннее строение кристалла, можно привести его схематическое изображение в виде пакета параллельных атомных плоскостей (рис. 1.4, 1.5).

Кристаллическому веществу свойственны свои собственные межатомные и межплоскостные расстояния, а также свои значения углов между пересекающимися атомными рядами и атомными плоскостями, которые приводятся в специальных справочных таблицах и служат специфическими признаками конкретного кристаллического вещества.

Совокупность узлов пространственной решетки можно описать с помощью радиусов-векторов типа  $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ , где  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – координатные базисные векторы, ориентированные параллельно плотнейшим атомным рядам кристаллической структуры и равные по модулю



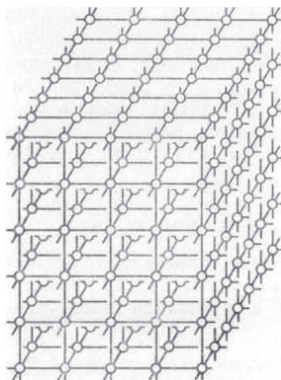


Рис. 1.4. Схема периодического строения кристалла в виде пакета параллельных атомных плоскостей [3]

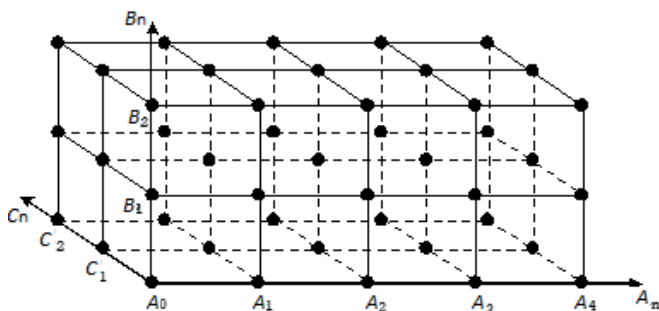


Рис. 1.5. Пространственная решетка кристаллической структуры, приведенной на рис. 1.4

соответствующим межатомным расстояниям, а  $m$ ,  $n$ ,  $p$  принимают любые целочисленные значения (от  $-\infty$  до  $+\infty$ , включая нуль). Величины межатомных расстояний вдоль координатных направлений  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  называются *параметрами* или *периодами* кристаллической структуры и являются важнейшими характеристиками кристаллов.

По указанному описанию всю бесконечную пространственную решетку можно разбить на одинаковые повторяющиеся *элементарные параллелепипеды* с ребрами  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Следовательно, всю кристаллическую структуру можно представить как совокупность повторяющихся

*элементарных ячеек* в форме параллелепипеда, вплотную примыкающих одна к другой. Эти параллелепипеды часто называют *параллелепипедами повторяемости* (или порождающими параллелепипедами).

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Назовите главную отличительную особенность внутреннего строения кристаллических веществ. В чем она проявляется?
2. Дайте определение кристаллов.
3. Назовите основные физические свойства кристаллов.
4. Раскройте понятие «метрика кристалла».
5. Дайте определение параметра и периода кристаллической структуры.
6. Зарисуйте схему периодического строения кристалла.

## **1.2. Структура кристаллов и пространственная решетка**

Для описания закономерного внутреннего строения кристаллов применяют трехмерную *пространственную решетку*. Периодическому расположению атомов в кристалле соответствует периодическое расположение узлов – математических точек в пространственной решетке (см. рис. 1.4).

Между кристаллической структурой и ее пространственной решеткой существует геометрическое и размерное соответствие: если один из узлов пространственной решетки совместить с центром любого атома кристаллической структуры, то все остальные узлы соответствующим образом ориентированной пространственной решетки при этом совместятся с центрами идентичных атомов. Например, на рис. 1.5 приведена пространственная решетка, которая соответствует простейшей кристаллической структуре, показанной на рис. 1.4. Различие сопоставляемых рисунков сводится к тому, что на одном представлена схема пространственного расположения атомов в кристалле, на другом пространственное расположение математических точек – узлов пространственной решетки. Межатомным расстояниям в кристалле соответствуют точно такие же расстояния в пространственной решетке. Атомные плоскости и атомные ряды кристалла параллельны

соответствующим узловым рядам и узловым плоским сеткам пространственной решетки.

В рассмотренных примерах центры атомов кристаллической структуры можно совместить с узлами пространственной решетки. При этом используют целочисленные координаты радиусов-векторов

$$\bar{R} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c} .$$

Эту же пространственную решетку можно применять для описания любых атомов кристаллической структуры, даже если их координаты не являются целочисленными, что характерно для большинства кристаллических структур:

$$\bar{R}' = (m + x)\bar{a} + (n + y)\bar{b} + (p + z)\bar{c} ,$$

где  $0 < (x, y, z) < 1$ .

Следует отметить, что узлы пространственной решетки могут не совпадать с центрами атомов, но при этом все узлы пространственной решетки будут располагаться в совершенно идентичных положениях по отношению к атомному окружению. Соответствующие правила выбора начала координат при описании кристаллических структур регламентируются Международными кристаллографическими таблицами.

Выбор координатных направлений в кристалле во многих случаях удается провести с помощью естественной огранки кристалла. Если грани кристалла – плотнейшие атомные плоскости, то ребра как линии пересечения таких плоскостей представляют собой наиболее плотные атомные ряды. Таким образом, ребра элементарного параллелепипеда и ребра кристалла могут быть ориентированы одинаковым образом (рис. 1.6):

$$\left| \begin{array}{ccc} 1 & n_1 & p_1 \\ 1 & n_2 & p_2 \\ 1 & n_3 & p_3 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{ccc} m_1 & 1 & p_1 \\ m_2 & 1 & p_2 \\ m_3 & 1 & p_3 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{ccc} m_1 & n_1 & 1 \\ m_2 & n_2 & 1 \\ m_3 & n_3 & 1 \end{array} \right| . \quad (1.12)$$

Естественная (самопроизвольная) огранка кристалла, согласно закону Браве, образуется в большинстве случаев такими гранями, которые соответствуют наиболее плотноупакованным атомным плоскостям. Это атомные плоскости с максимальным или относительно высоким количеством атомов, приходящихся на единицу площади. Браве называл

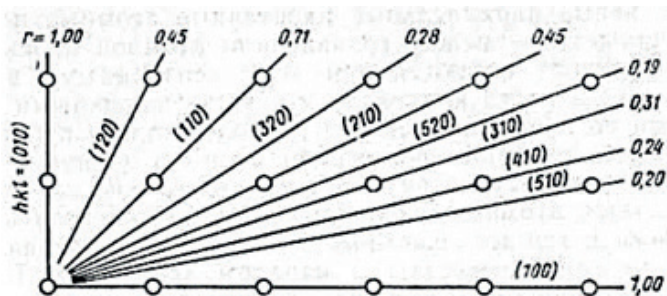


Рис. 1.6. Значения относительных ретикулярных плотностей для различных атомных плоскостей [3]

такие атомные плоскости *плоскостями с максимальной ретикулярной плотностью*.

### Контрольные вопросы и задания

1. Назовите соответствие, которое существует между кристаллической структурой и ее пространственной решеткой.
2. Дайте определение кристаллической решетки.
3. Объясните отличие кристаллической структуры и кристаллической решетки.
4. Назовите основные свойства кристаллических тел и поясните, на чем они основаны.
5. Почему аморфные вещества рассматривают как переохлажденные жидкости?
6. Дайте формулировку закона постоянства граничных углов.
7. Дайте определение ретикулярной плотности.
8. Какую величину принимают за параметр ряда (или элементарную трансляцию)?

### 1.3. Кристаллографическая символика

Наличие сильной зависимости свойств кристаллов от направления (анизотропия) делает очень важной задачу правильного выбора направления в кристалле и его описания.

### 1.3.1. Кристаллографическая символика кубической сингонии. Элементарный параллелепипед

Закономерное чередование частиц в реальных кристаллах нарушается из-за теплового движения, возбуждения и ряда других причин.

Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *кратчайшей*, или *элементарной трансляцией*, или *периодом идентичности*; иногда употребляют названия *период трансляции* или *параметр ряда* (рис. 1.7).

В идеальном кристалле нет нарушений в структуре: все одинаковые частицы в нем расположены одинаковыми параллельными рядами. Расстояние в ряду между частицами составляет несколько ангстрем, поэтому даже на длине в 1 мм в кристалле может располагаться примерно  $10^7$  частиц, что практически можно считать бесконечным числом.

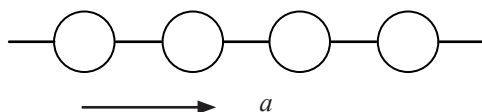


Рис. 1.7. Симметричный бесконечный ряд с трансляцией  $a$

Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями  $a$  в бесконечном ряду, называются *узлами ряда*. Узел ряда, так же как в дальнейшем угол плоской сетки или пространственной решетки, обязательно должен совпадать с материальной частицей (это могут быть и одинаковые точки между частицами вещества).

Если приложить к произвольной точке три не лежащие в одной плоскости (некомпланарные) элементарные трансляции и повторить ее бесконечно в пространстве, образуется трехмерная система эквивалентных узлов (пространственная решетка).

**Пространственная решетка** – это правильно расположенные в трех измерениях точки; при этом каждая точка соответствует структурной единице, например атому или молекуле. Вся структура гомогенна, т. е. каждая точка расположена относительно какой-нибудь одной из них так же, как и относительно любой другой [1].

Основную тройку трансляций  $a$ ,  $b$  и  $c$  пространственной решетки можно выбрать многими способами, но, как и для плоской сетки, принято

выбирать трансляции кратчайшие и наилучшим образом отражающие симметрию решетки.

**Элементарным параллелепипедом** или **элементарной ячейкой** называется параллелепипед, сторонами которого являются три элементарные трансляции. Элементарный параллелепипед считают *примитивным*, если внутри его нет узлов. Пространственную решетку можно рассматривать как систему параллельных элементарных ячеек, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков.

Принято обозначать длины элементарных трансляций (ребра элементарной ячейки) буквами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  или  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ; углы между ними – греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 1.8). Шесть перечисленных величин называются *параметрами* или *постоянными решетки*, а величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – *периодами решетки*. Параметры кристалла являются материальными константами каждого кристаллического вещества. В общем случае в кристаллах  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Объем примитивной элементарной ячейки в пространстве не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки.

Пространственная решетка – это математическая абстракция, способ представления периодичности повторения в пространстве от-

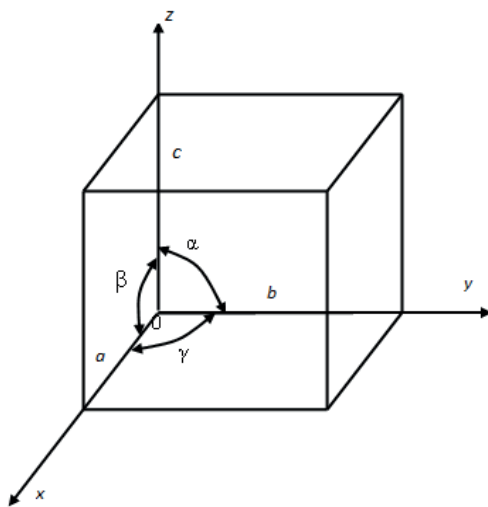


Рис. 1.8. Элементарный параллелепипед (стандартные обозначения)

дельных материальных частиц, или групп частиц, или «пустых мест» между частицами.

**Структура металла** – это конкретное расположение материальных частиц в пространстве, симметрия, законы или мотивы этого расположения, физическая реальность.

**Символы узлов.** Если один из узлов решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел определится радиусом-вектором

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c},$$

где  $m, n, p$  – три числа, которые называют *индексами* данного узла.

Совокупность чисел  $m, n, p$ , записанная в двойных квадратных скобках –  $[[mnp]]$ , называется *символом узла* (рис. 1.9).

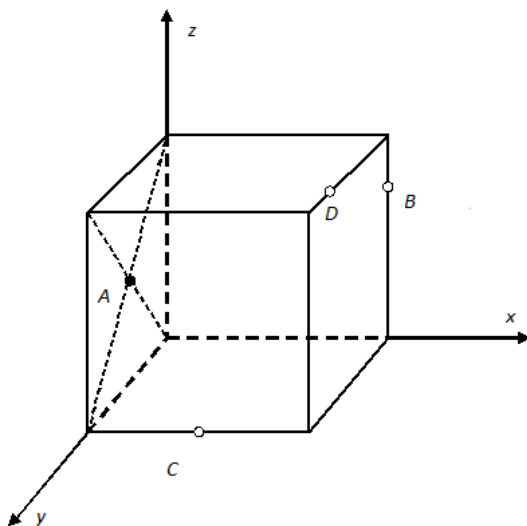


Рис. 1.9. Символы узлов:  $[[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$ ,  $[[0 1 \frac{3}{4}]]$ ,  $[[1 \frac{1}{2} 0]]$ ,  $[[\frac{3}{4} 1 1]]$

Узлы, лежащие на одной прямой, имеют пропорциональные символы (при необходимости знак минус ставится над числом сверху).

**Символы плоскостей.** Положение плоскости в пространстве однозначно определяется отрезками, отсекаемыми ею на координатных осях. За единицу измерения вдоль каждой кристаллографической оси

принимают период решетки вдоль этой оси, т. е. длину ребра элементарной ячейки (рис. 1.10).

Величины, обратные отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях, приведенные к целым числам, называют *индексами Миллера*. Заключенные в круглые скобки индексы Миллера являются кристаллографическим символом плоскости:  $(hkl)$ .

Для определения символа какой-либо плоскости необходимо:

- 1) установить величины отрезков, отсекаемых ею на координатных осях, приняв за единицы измерения соответствующие осевые единицы;
- 2) составить отношение величин, обратных величинам этих отрезков;
- 3) привести полученное отношение к отношению взаимно простых целых чисел.

Если плоскость проходит через начало координат, для определения ее индексов следует перенести начало координат в другую вершину элементарной ячейки или рассмотреть соседнюю плоскость, параллельную первой.

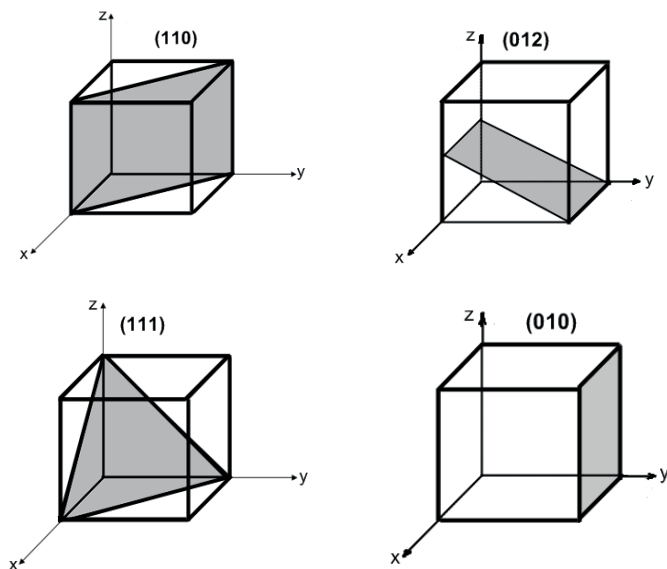


Рис. 1.10. Символы плоскостей



**Символы направлений.** Ориентация прямой однозначно определяется координатами двух ее точек. Если выбрать из семейства параллельных прямых ту, что проходит через начало координат, или же перенести параллельно самой себе прямую в начало координат, то направление прямой определится координатами любой ее точки. За единицу измерения по каждой кристаллографической оси выбирают период решетки. Полученные значения координат точки приводят к отношению трех наименьших целых чисел. Эти числа, заключенные в квадратные скобки, являются индексами данного направления и всего семейства параллельных направлений:  $[uvw]$ . Например, кристаллографические оси имеют индексы  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  (рис. 1.11).

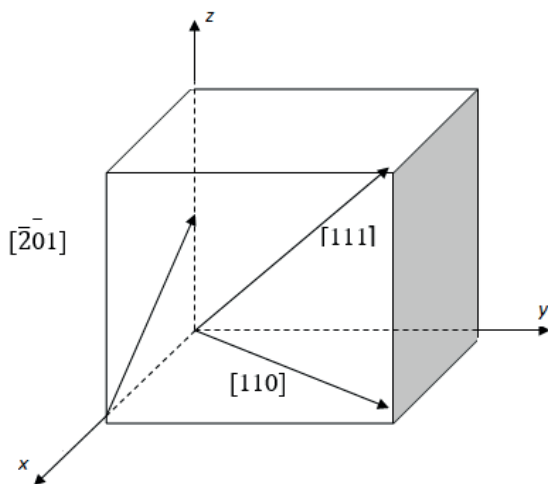


Рис. 1.11. Символы направлений

В кубической решетке индексы направления, перпендикулярного плоскости  $(hkl)$ , всегда точно такие же, как и у плоскости:  $[uvw]$ .

**Определение символов плоскостей и направлений.** Как известно, кристаллографические символы направлений и плоскостей несмотря на свою простоту характеризуются высокой информативностью: с помощью трех индексов можно однозначно определить положение, которое занимает в кристалле атомный ряд или атомная плоскость, на-