

М. П. ШАСКОЛЬСКАЯ

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

**ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ**

**Допущено
Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших
технических учебных заведений**



**Москва
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1984**

ББК 22.37
Ш27
УДК 548.0(075.8)

Рецензент — кафедра Ленинградско-
го горного института (зав. кафедрой —
проф. И. И. Шафрановский)

Шаскольская М. П.
Ш27 Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. — 2-е
изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1984. — 376 с.,
ил.

В пер.: 1 р. 40 к.

В книге (1-е издание вышло в 1976 г.) излагаются основы классической кристаллографии и кристаллохимии, а также вопросы широко развившейся за последние годы кристаллофизики, технической кристаллографии, приводятся инженерные методы расчета свойств кристаллов, описываются новые кристаллические материалы и подробно рассматривается применение кристаллов в технике.

Ш $\frac{1704060000-315}{001(01)-84}$ 78—84

ББК 22.37
551.9

© Издательство «Высшая школа», 1976
© Издательство «Высшая школа», 1984,
с изменениями

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

I. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

- § 1. Анизотропия и симметрия кристаллов
- § 2. Структура кристалла и пространственная решетка
- § 3. Закон постоянства углов кристаллов. Формула Вульфа — Брэгга
- § 4. Метод кристаллографического индизирования. Закон целых чисел
- § 5. Кристаллографические проекции
- § 6. Элементы симметрии кристаллических многогранников
- § 7. Матричные представления преобразований симметрии
- § 8. Теоремы о сочетании операций симметрии
- § 9. Кристаллографические категории, сиггонии и системы координат
- § 10. Классы симметрии. Общие определения и системы обозначений
- § 11. Вывод и описание 32 классов симметрии
- § 12. Формы кристаллов
- § 13. Определение символов грапей и ребер. Закон зон
- § 14. Физически различные формы кристаллов

II. СИММЕТРИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

- § 15. Решетки Бравэ
- § 16. Элементы симметрии кристаллических структур
- § 17. Теоремы о сочетании операций симметрии структур
- § 18. Пространственные группы симметрии
- § 19. Обратная решетка
- § 20. Основные сведения об экспериментальном определении структуры кристаллов
- § 21. Основные формулы структурной кристаллографии

5

III. КРИСТАЛЛОХИМИЯ

- § 22. Атомные и ионные радиусы
- § 23. Координационное число и координационный многогранник
- § 24. Число атомов в ячейке. Определение стехиометрической формулы вещества
- § 25. Поляризация ионов
- § 26. Типы связи в структурах
- § 27. Пределы устойчивости структур
- § 28. Плотнейшие упаковки частиц в структурах
- § 29. Построение структур с помощью координационных полиэдров (многогранников)
- § 30. Основные типы структур
- § 31. Политипия
- § 32. Изоморфизм
- § 33. Фазовые переходы. Полнморфизм

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

- § 34. Предельные группы симметрии
- § 35. Основной принцип симметрии в кристаллофизике. Указательные поверхности
- § 36. Тензорное описание физических свойств кристаллов. Кристаллофизические системы координат
- § 37. Антисимметрия
- § 38. Скалярные физические свойства
- § 39. Векторные свойства. Пироэлектрический эффект
- § 40. Диэлектрические свойства
- § 41. О физических свойствах, описываемых тензором второго ранга
- § 42. Магнитные свойства
- § 43. Теплопроводность

§ 44. Двойное лучепреломление и поляризация света в кристаллах	209
§ 45. Оптические свойства кристаллов и их применение	218
§ 46. Исследование оптических свойств кристаллов в поляризованном свете	223
§ 47. Напряжения и деформации в кристаллах	231
§ 48. Тепловое расширение	234
§ 49. Пьезоэлектрический эффект	237
§ 50. Сегнетоэлектрические свойства	255
§ 51. Электрооптический эффект	259
§ 52. Упругие свойства	264
§ 53. Пьезооптический эффект	272
§ 54. Взаимная связь физических свойств и явлений в кристаллах	274

V. ФИЗИКА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 55. Механические свойства. Пластическая деформация	279
§ 56. Спайность и твердость	285
§ 57. Атомные нарушения структуры кристалла. Классификация дефектов структуры	288
§ 58. Точечные дефекты	291
§ 59. Дислокации	297
§ 60. Движение дислокации. Энергия дислокации. Дислокационные реакции	306

§ 61. Дислокации в некоторых реальных кристаллических структурах Дислокации в структурах алмаза и сфалерита (313). Дислокация в структуре каменной соли (321). Дислокации в гексагональных плотно упакованных кристаллах (323). Дислокации в кристаллах со структурой вюрцита (324).	313
§ 62. Поле напряженной дислокации. Взаимодействие дислокаций друг с другом и с точечными дефектами	326
§ 63. Методы наблюдения дислокаций	329

VI. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

§ 64. Зарождение кристаллов	337
§ 65. Основные представления о росте кристаллов	338
§ 66. Равновесная форма кристаллов	341
§ 67. Реальные формы роста кристаллов	343
§ 68. Макроскопические дефекты кристаллов	347
§ 69. Закономерные сростки и двойники	350
§ 70. Эпитаксия	353
§ 71. Краткие сведения о методах выращивания кристаллов	356
Приложения	365
Список важнейших таблиц	371
Рекомендуемая литература	372
Предметный указатель	373

ПРЕДИСЛОВИЕ

В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года поставлена задача создания химико-технологических процессов получения новых веществ и материалов с заданными свойствами. В применении к кристаллам это означает поиск, синтез и выращивание новых кристаллических материалов, всестороннее исследование и научную разработку путей целенаправленного изменения их свойств и прогнозирование новых веществ.

Вплоть до начала XX в. промышленное использование монокристаллов ограничивалось почти исключительно ювелирными самоцветами. Применение кристаллов с богатой гаммой вариаций их физических свойств, обусловленных симметрией и анизотропией, началось в 20-х годах нашего столетия. Требования к качеству монокристалльных материалов и их массовому производству вызвало к жизни появление промышленности выращивания кристаллов, которая в настоящее время становится промышленностью создания материалов с заданными свойствами. В настоящее время рождаются и развиваются новые области техники, целиком базирующиеся на использовании своеобразных свойств кристаллов.

Одновременно ширится потребность в специалистах, которые умели бы целенаправленно выращивать кристаллы с требуемыми свойствами, исследовать, рассчитывать и применять эти кристаллы, для чего требуется активное владение математическим аппаратом кристаллографии и кристаллофизики. На подготовку таких специалистов и рассчитана данная книга.

Книга включает в себя элементы классической кристаллографии и избранные разделы кристаллофизики.

В ней даны также инженерные методы расчетов физических свойств кристаллов и сведения об их применении в современной технологии.

В пособии шесть глав. Первая из них посвящена симметрии внешних форм кристаллов. Темами этой главы являются анизотропия и внешняя симметрия как форм кристаллов, так и их физических свойств и структуры. Подробно рассматриваются основные кристаллографические законы, принципы проекций (сферической, стереографической и гномонической) и элементы симметрии кристаллических многогранников. Излагаются кристаллографические системы и классы, символы элементов симметрии, классов, осей и плоскостей. В конце главы показываются физически различные формы кристаллов и объясняются причины их образования. После изложения основной темы решаются задачи.

Во второй главе рассматривается симметрия кристаллической структуры: решетки Бравэ, элементы симметрии кристаллических структур, пространственные группы, символы и основные факты об экспериментальном определении структур кристаллов.

В третьей главе излагаются некоторые основные вопросы кристаллохимии, особо обращается внимание на связь изменений структуры кристалла с его физико-химическими свойствами. Эта глава содержит обширный материал об атомных и ионных радиусах, координационных числах и многогранниках, методах определения стехиометрической формулы веществ, поляризации ионов, типах связи, стабильности структур, плотных упаковках атомов и молекул, построении структур с помощью координационных полиэдров, об основных типах структур, политипизме, изоморфизме и полиморфизме.

В четвертой главе дается исчерпывающее описание физических свойств

кристаллов. Приводятся тензорные физические свойства в кристаллофизической системе координат. Рассматриваются антисимметрия, скалярные и векторные физические свойства, такие, как пьезоэлектрические, диэлектрические и магнитные, тепловое расширение, напряжения и деформации в кристаллах, упругость, двупреломление, поляризация света и кристаллооптические эффекты. Существенная часть этой главы посвящена оптическим свойствам кристаллов и их исследованию в поляризованном свете. Много внимания обращается на применения оптических свойств. Рассматривается корреляция между физическими свойствами и различными явлениями, происходящими в кристаллах.

Подробное описание механических свойств и пластической деформации кристаллов дано в главе пятой. В этой главе рассматриваются такие вопросы, как спайность, твердость и нарушения кристаллической структуры. Дается общая классификация структурных дефектов (точечные дефекты или дислокации). Приводятся также: энергия и движение дислокаций, дислокационные реакции, дислокации в некоторых конкретных структурах, поле напряжений дислокаций, взаимодействие дислокаций и методы исследования дислокаций.

В шестой главе излагаются вопросы роста кристаллов, что имеет основное значение для кристаллографов. В ней рассматриваются условия и возможности для роста кристаллов из паров, растворов и расплавов, а также условия и возможности рекристаллизации из различных кристаллических фаз. Кроме того, в этой главе содержатся основные сведения о росте кристаллов, о равновесной и реальных формах кристаллов, о макроскопических дефектах, о нормальном и двойниковом росте кристаллов, об эпитаксии. В конце приводится обзор методов выра-

щения кристаллов из паров, растворов и расплавов.

В книге обобщен опыт преподавания на кафедре кристаллографии Московского института стали и сплавов, готовящей инженеров, специализирующихся в области полупроводниковых и диэлектрических материалов, редких и цветных металлов, физико-химических методов исследования материалов электронной техники. Поскольку в учебные планы этих специальностей входят обширные курсы химии, физической химии и рентгеноструктурного анализа, в эту книгу не вошли вопросы структурного анализа, термодинамики, кинетической теории и отдельные вопросы кристаллохимии, освещаемые в курсах общей и физической химии.

Как в этой книге, так и во всей работе по постановке преподавания кристаллографии автор с глубочайшей благодарностью и признательностью руководствуется идеями своего первого учителя, основоположника отечественной кристаллофизики, академика А. В. Шубникова (1887—1970).

Книга в значительной мере является результатом коллективного и дружного труда преподавателей кафедры кристаллографии Московского института стали и сплавов. В отдельных параграфах частично использованы тексты учебных пособий, написанных ими, и выполненные ими рисунки.

Первое издание книги вышло в 1976 г. и прошло проверку во многих вузах страны. Во второе издание внесены исправления и дополнения.

Пособие предназначается для студентов, изучающих общие и специальные курсы кристаллографии в вузах и втузах.

Автор выражает глубокую благодарность всем, приславшим свои замечания, на первое издание книги.

Автор

I. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. АНИЗОТРОПИЯ И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

В природе, в научных и заводских лабораториях кристаллы растут в виде красивых, правильных многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами (рис. 1, 2). Симметрия и правильность внешней формы природных кристаллических многогранников — отличительная особенность кристаллов, но не обязательная. В заводских и лабораторных условиях часто выращивают кристаллы не многогранные (рис. 3), но их свойства от этого не изменяются. Из природных и искусственно выращенных кристаллов вырезают пластинки, призмы, стержни, линзы, в которых уже нет следов внешней многогранной формы кристалла, но сохраняется удивительная симметрия структуры и свойств кристаллического вещества.

Опыт показывает, что если поместить обломок или пластинку из кристалла в раствор или расплав того же вещества и дать им возможность свободно расти, то опять вырастет кристалл в форме правильного, симметричного многогранника. Это происходит из-за того, что скорость роста кристаллов в разных направлениях различна. Это лишь один пример *анизотропии* физических свойств кристалла. Далее будет показано, что почти все физические свойства кристаллов в разных направлениях различны, т. е. анизотропны.

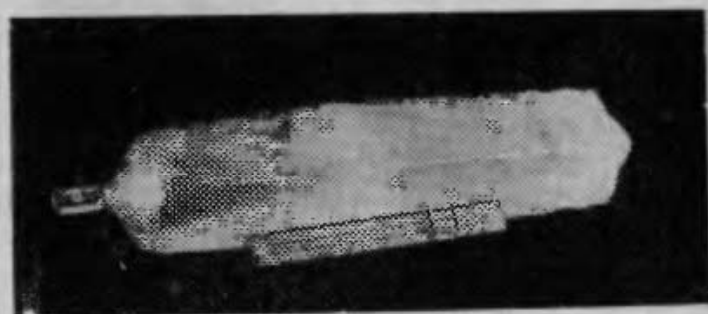


1. Природные кристаллы кварца (горного хрусталя)
Уменьшено в 4 ×

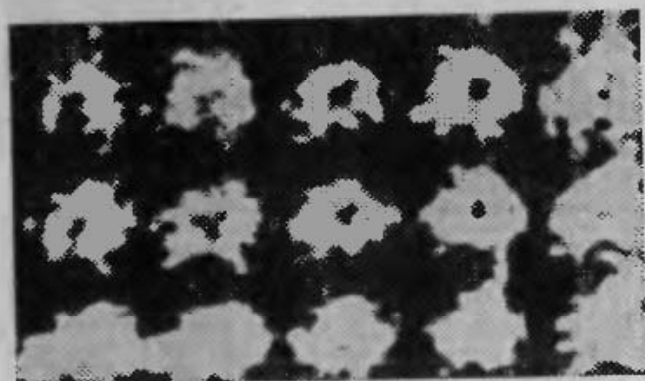
Анизотропия и симметрия физических свойств — характерная особенность кристаллов, обусловленная *закономерностью и симметрией их внутреннего строения*. В кристаллическом многограннике и в вырезанной из него пластинке одинаково закономерное,



2
Природный кристалл топаза. (Уменьшено вдвое)



3
Монокристалл хлористого калия, выращенный из расплава



4.
Закономерное расположение атомов в кристалле золота. (Снято в электронном микроскопе)

симметричное, периодическое расположение частиц. Частицы, из которых сложены кристаллы, т. е. атомы, ионы, молекулы, образуют правильные, симметричные ряды, сетки, решетки (рис. 4).

Эти решетки являются естественными трехмерными дифракционными решетками для рентгеновских лучей. Структуру кристаллов исследуют по дифракции рентгеновских лучей (рис. 5), дифракции электронов, нейтронов, с помощью электронного микроскопа, ионного проектора (рис. 6) и другими методами.

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

Камни, металлы, химические продукты — органические и неорганические, в том числе такие сложные, как волокна хлопка и искусственного шелка, кости человека и животных, и, наконец, также сложно организованные объекты, как вирусы, гемоглобин, инсулин, дезоксирибонуклеиновая кислота и многие другие, имеют закономерное внутреннее строение. Каждому кристаллическому веществу присущи определенный порядок, характерный «узор» и симметрия в расположении частиц, установившиеся расстояния между частицами, причем все эти закономерности можно определить качественно и количественно.

Расположение частиц (атомов, ионов, молекул) становится закономерным, упорядоченным, когда вещество переходит из аморфной фазы (газ, жидкость, стеклообразное состояние) в кристаллическую (рис. 7), соответствующую минимуму свободной энергии при данных условиях. Закономерность расположения частиц, их природа, их энергетический спектр и силы

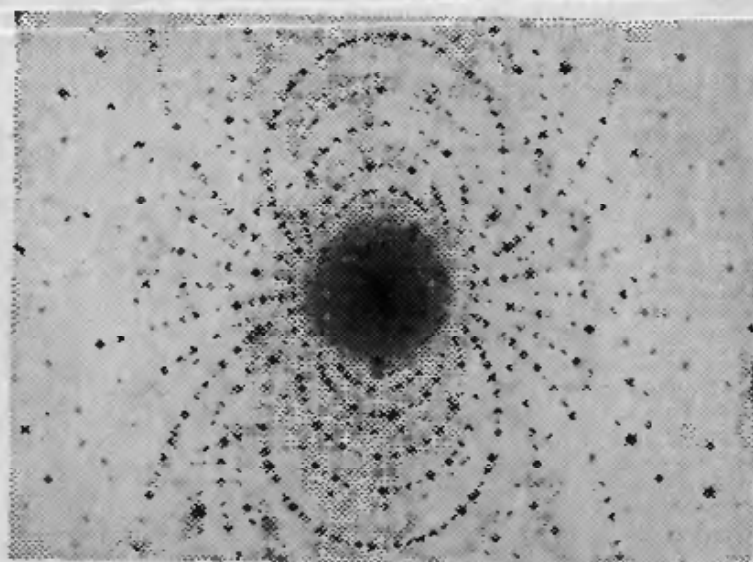
связи между ними определяют физические свойства кристалла.

Закономерность и симметрия структуры кристалла — следствие динамического равновесия многих сил или процессов. Внешние воздействия, как, например, электрическое или магнитное поле, механическое усилие или добавление чужеродных атомов в кристалл, могут нарушать это динамическое равновесие и соответственно менять свойства кристалла. Это открывает широкие возможности управления свойствами кристаллов, используемые в современной технике.

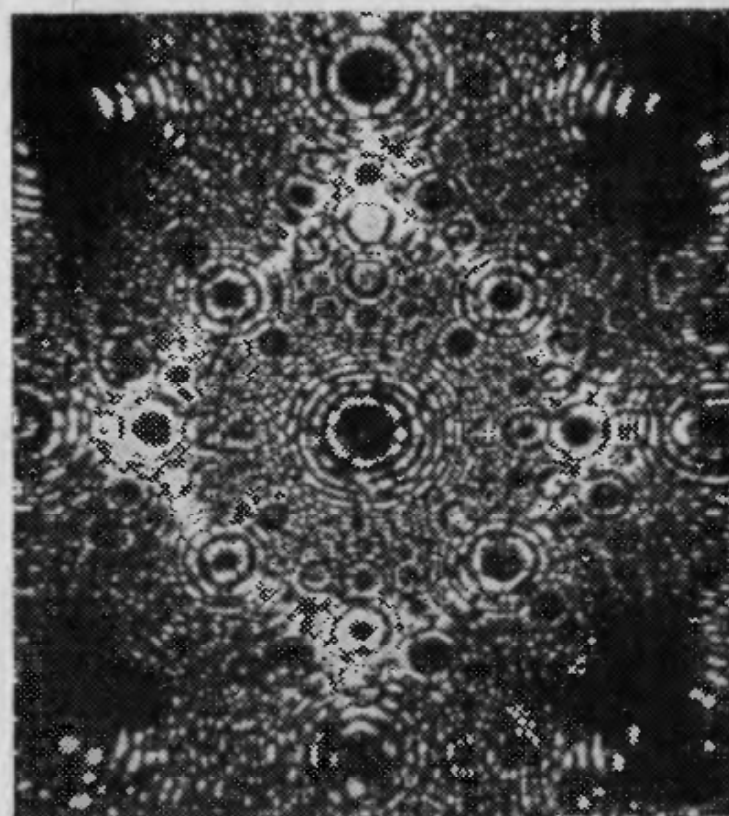
Вследствие закономерности и симметрии структуры кристаллы *однородны и анизотропны*.

Кристалл называется *однородным*, 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 некотором конечном расстоянии. Из экспериментальных данных известно, что в кристаллах неорганических веществ это расстояние обычно составляет несколько десятых долей нанометра. Такие «одинаковые», или эквивалентные, точки периодически повторяются в пространстве, образуя бесконечные ряды, сетки, решетки.

Уже с самого начала видна двойственность подхода к описанию кристаллического вещества: 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. Однако для описания многих свойств кристалла достаточно ограничиться рассмотрением объемов значительно больших, чем собственный объем частицы, и значительно меньших, чем

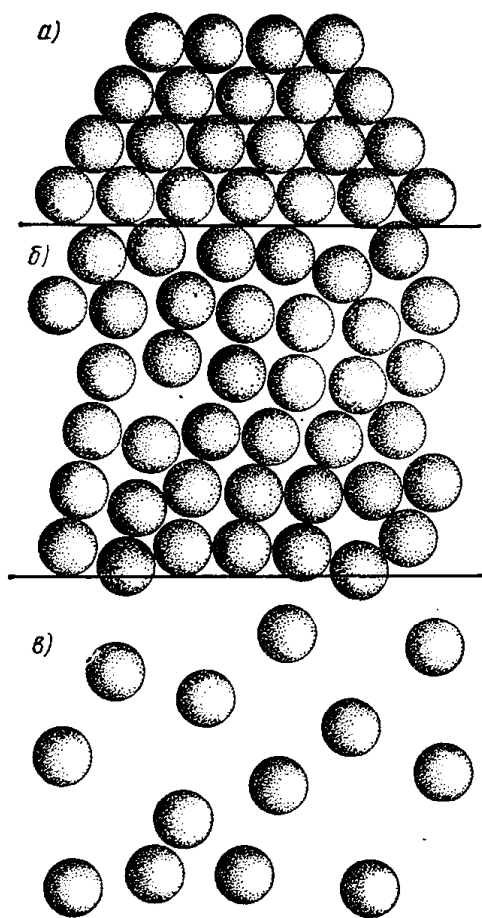


5. Рентгенограмма кристалла



6. Симметричное расположение атомов в монокристалле платины, сфотографированное с помощью ионного проектора

объем кристалла в целом. Именно в таком понимании рассматривают кристалл как среду *сплошную и однородную*.



7.
Модель расположения частиц в веществе:
а — кристалл; б — жидкость; в — газ

Вследствие того что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между частицами, большинство свойств кристалла анизотропно, т. е. различно в разных направлениях, но одинаково в направлениях, симметричных друг другу. Например, слюда легко расщепляется на параллельные листочки, но только вдоль плоскостей с одной определенной ориентацией, а вдоль других плоскостей расщепить ее не удается.

Анизотропной является и скорость роста кристалла. Если бы скорость

роста была изотропной, кристалл вырос бы в форме шара. Именно вследствие того, что скорости роста кристалла различны в разных направлениях и эти различия симметричны в пространстве, кристалл вырастает в форме симметричных правильных многогранников. Внешняя форма кристалла отражает анизотропию и симметрию его скоростей роста.

В свою очередь, анизотропия скоростей роста определяется структурой кристалла. Поэтому природная многогранная форма наглядно характеризует закономерность структуры кристалла и позволяет судить о симметрии его свойств.

Первые представления о структуре кристалла были сформулированы еще в XVIII и XIX вв., задолго до открытия дифракции рентгеновских лучей, только на основании изучения симметрии природных многогранников.

Итак, симметрия, периодичность и закономерность структуры — основные характеристики кристаллического состояния вещества.

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

§ 2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА

В реальных кристаллах закономерное чередование частиц всегда немного нарушено из-за их теплового движения, возбуждения и ряда других причин. Но вначале мы не будем учитывать дефекты и нарушения кристаллического строения (об этом см. гл. V), а будем рассматривать кристалл идеальный: в структуре этого кристалла нет нарушений, все одинаковые частицы расположены одинаковыми параллельны-

ми рядами, которые всегда надо представлять себе бесконечными.

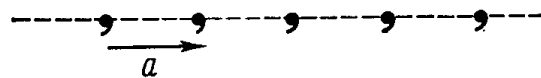
Расстояния между частицами в большинстве кристаллических веществ составляют несколько десятых долей нанометра, поэтому даже на длине в 1 мм в кристалле располагается $\sim 10^7$ частиц, что практически можно считать бесконечным числом.

Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *элементарной* (кратчайшей) *трансляцией* или *периодом идентичности* (рис. 8); иногда употребляют названия *период трансляции* или *параметр ряда*.

«Точка» на рис. 8 изображена как асимметричная запятая, чтобы говорить пока не о симметрии самой точки, а только о симметрии ее расположения. На следующих рисунках точки будут изображаться для простоты сферически симметричными кружочками.

Если сдвинуть точки бесконечного ряда на один период идентичности вдоль направления трансляции, то все одинаковые точки передвинутся на одинаковые расстояния, ряд совестится сам с собой, так что вид его не нарушится. Так производится *симметричное преобразование*: ряд симметрично сдвигается на один период трансляции a . Симметричное преобразование, с помощью которого точка повторяется в пространстве, называется преобразованием с помощью трансляции или просто *трансляцией*. Повторяя какую-либо точку с помощью трансляции, получим бесконечный периодический ряд идентичных точек на расстояниях $a, 2a, 3a, \dots, na$. Характеристикой этого ряда является кратчайшая трансляция a . Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями a в бесконечном ряду, называются *узлами* ряда. Узлы не обязательно должны совпадать с материальными частицами вещества, это могут быть и одинаковые точки между частицами.

Повторяя одинаковые точки с по-



8. Симметричный бесконечный ряд с трансляцией a

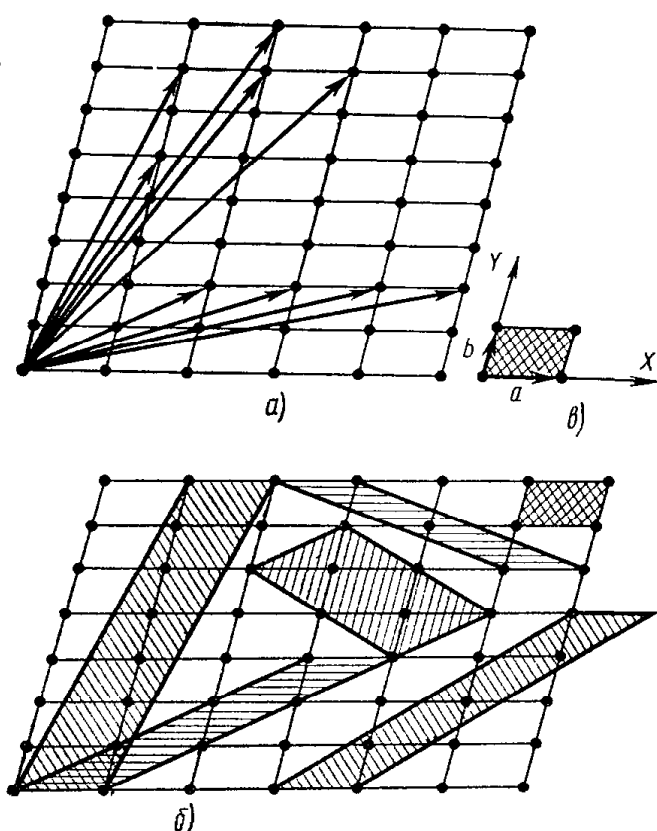
мощью другой трансляции, не параллельной первой, получим двумерную плоскую сетку, которая полностью определена двумя *элементарными трансляциями* a и b или тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой. Параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются *ячейками* сетки. Плоскую сетку можно определить любой парой основных трансляций, не лежащих на одной прямой (рис. 9, а). Выбор такой пары основных параметров плоской сетки не однозначен, но принято выбирать элементарные трансляции и именно те, которые лучше всего отражают симметрию сетки.

Выберем в плоской сетке элементарную ячейку; повторяя ее с помощью одинаковых трансляций, мы получим плоскую сетку, заполняющую всю плоскость без промежутков. Элементарную ячейку можно выбирать по-разному (рис. 9, б), но принято выбирать ее так, чтобы она удовлетворяла следующим условиям:

- 1) наилучшим образом отражала симметрию сетки;
- 2) имела бы прямые углы, если это можно;
- 3) обладала бы наименьшей площадью.

Примитивной элементарной ячейкой называется ячейка, внутри которой нет узлов* (рис. 9, в). Каждый узел, находящийся в вершине такой ячейки, принадлежит одновременно четырем ячейкам, значит, на данную ячейку приходится лишь $1/4$ этого узла, а все-

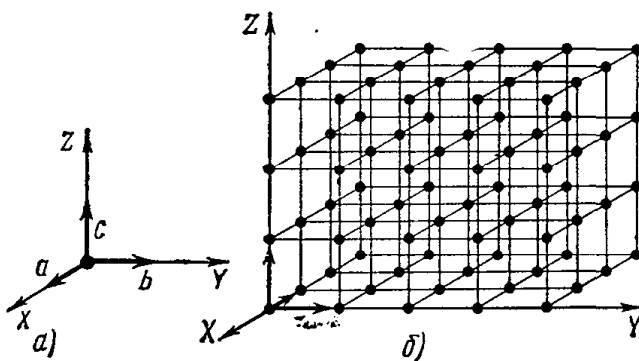
* Предполагается, что начало координат выбрано в одной из вершин ячейки.



9.

Плоская сетка:

a — различные основные трансляции; b — различные элементарные ячейки; b' — примитивная элементарная ячейка, построенная на двух кратчайших трансляциях и хорошо отражающая симметрию сетки



10.

Пространственная решетка

го на одну ячейку приходится $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$ узел. Ячейку, на которую приходится один узел, можно выбрать по-

разному, но все площади таких ячеек одинаковы независимо от формы ячейки, потому что площадь, приходящаяся на один узел, есть величина постоянная для данной сетки. Число узлов на единицу площади называется *ретикулярной плотностью* сетки.

Таким образом, плоскую сетку можно определить тремя способами:

1) как пару элементарных неколлинеарных трансляций, или

2) как систему эквивалентных узлов, которые могут быть получены один из другого с помощью параллельных переносов, или

3) как систему одинаковых элементарных ячеек, прилегающих друг к другу, заполняющих плоскость без промежутков и совмещающихся друг с другом с помощью параллельных переносов.

Приложим теперь к произвольной точке три не лежащие в одной плоскости (некомпланарные) элементарные трансляции (рис. 10, a) и повторим ее бесконечно в пространстве. Получаем *пространственную решетку*, т. е. трехмерную систему эквивалентных узлов (рис. 10, b). Основную тройку трансляций — так называемую *трансляционную группу*, или группу переносов для пространственной решетки, — можно выбрать по-разному (рис. 11), но принято так же, как для плоской сетки, выбирать трансляции кратчайшие, соответствующие симметрии решетки и по возможности образующие между собой прямые углы.

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a , b , c , называется *элементарным параллелепипедом* или *элементарной ячейкой* (рис. 12; α , β , γ — углы, лежащие соответственно против осей X , Y , Z). Как и в плоской сетке, объем примитивной элементарной ячейки не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки; он равен

объему, приходящемуся на один узел. Пространственную решетку можно рассматривать так же, как систему параллельных элементарных ячеек, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков. Таким образом, пространственную решетку можно определить тремя способами:

1) как тройку элементарных некопланарных трансляций (трансляционную группу Γ), или

2) как систему эквивалентных узлов, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций, или

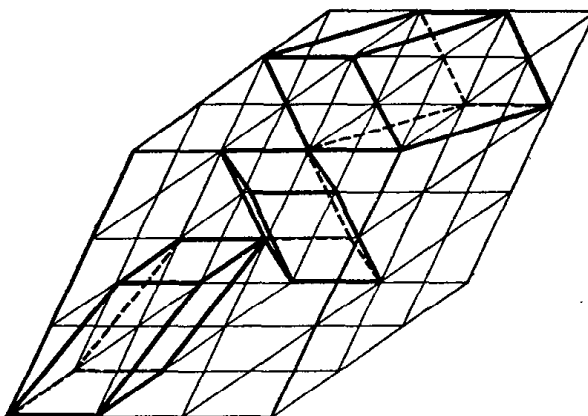
3) как систему одинаковых параллелепипедов, плотно заполняющих пространство и совмещающихся друг с другом с помощью трех основных трансляций.

Любое из этих определений дает одну и ту же схему трехмерной периодичности распределения частиц вещества в кристалле (см. § 15).

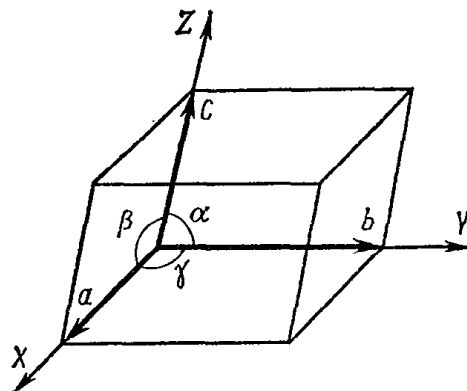
За ребра элементарной ячейки, т. е. за элементарные трансляции, принимают те направления в пространственной решетке, в которых период трансляции наименьший и которые наилучшим образом отражают симметрию решетки. Если по соображениям симметрии это возможно, то предпочтение отдается трансляциям взаимно перпендикулярным и (или) таким, чтобы периоды элементарных трансляций были равны друг другу.

Выбор основных трансляций в структуре кристалла очень важен, потому что ими определяются кристаллографические системы координат. В анизотропной кристаллической среде удобно ориентироваться с помощью трехмерной системы координат, выбранной в соответствии с симметрией кристалла. В общем случае это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:

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



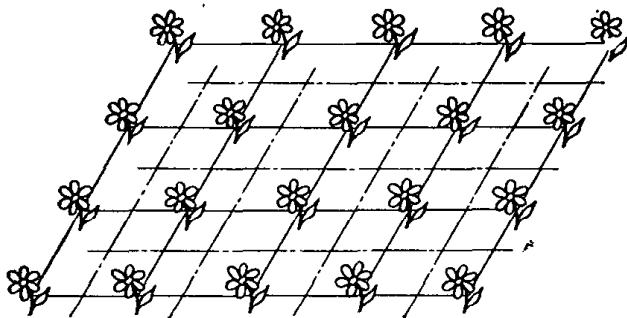
11. Различные элементарные ячейки в пространственной решетке



12. Элементарный параллелепипед

Направления кристаллографических осей координат соответствуют направлениям ребер элементарной ячейки кристалла, а масштабные отрезки по осям координат — длинам этих ребер.

Поскольку симметрия внешней формы кристалла отражает симметрию его структуры, оси координат можно выбрать также и по ребрам кристаллического многогранника. Именно так были выбраны кристаллографические системы координат и произведено разделение кристаллов на *сингонии* (Вейсс, 1814), когда еще не было сведений о структуре кристалла. В сингонию объединяются кристаллы, у которых одинакова симметрия элемен-



13.
Узор обоев и плоская сетка, соответствующая ему

тарных ячеек их структур и одинакова кристаллографическая система координат (см. § 9).

В некоторых случаях удобнее характеризовать плоскую сетку и пространственную решетку не примитивной, а сложной элементарной ячейкой, у которой узлы есть не только в вершинах, но и внутри ячейки (см. § 15).

Итак, *пространственная решетка* — это *бесконечное трехмерное периодическое образование*, или, точнее, это *геометрическое построение*, с помощью которого в кристаллическом пространстве выявляются одинаковые точки. Узел пространственной решетки не обязательно отождествлять с атомом или вообще с материальной точкой. Поясним это рис. 13, из которого видно, что сетка отражает и повторяет симметрию узора независимо от того, приложен ли ее исходный узел к цветку, являющемуся основой узора, или к пустому месту между цветками. Если узел приложен к цветку, мы встретим такой же цветок на месте каждого узла сетки. Если узел попадает в промежуток между цветами, он отмечает повторяемость одинаковых промежутков. На этом примере иллюстрируется различие между двумя фундаментальными понятиями — кристаллической структурой и пространственной решеткой кристалла.

Структура кристалла — это конкретное расположение частиц в пространстве.

Пространственная решетка — это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц или групп частиц (или «пустых мест» между частицами). Узел плоской сетки или пространственной решетки не обязательно отождествлять с атомом, ионом или иной частицей; также не следует отождествлять пространственную решетку с кристаллической структурой.

Принципиальное различие между структурой кристалла и пространственной решеткой не всегда осознается четко, так как в большинстве случаев и структуру, и решетку невольно отождествляют с теми моделями из шариков и проволочек, какими принято иллюстрировать расположение частиц в кристаллах.

Следует помнить, что кристаллическая структура — это физическая реальность, а пространственная решетка — лишь геометрическое построение, помогающее выявить законы симметрии или наборы симметричных преобразований кристаллической структуры.

§ 3. ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА УГЛОВ КРИСТАЛЛОВ. ФОРМУЛА ВУЛЬФА — БРЭГГА

Когда кристалл растет, частицы выстраиваются в закономерные и симметричные ряды, сетки, решетки. Грани кристаллических многогранников соответствуют плоскостям, составленным из материальных частиц, ребра кристалла — линиям пересечения этих плоскостей, т. е. рядам материальных частиц. Центры масс частиц могут образовывать плоские сетки и ряды решетки. Очевидно, любой ряд в структуре соответствует возможному ребру кристалла, а любая плоскость — возможной грани кристалла.

Кристалл растет так, что частицы вещества из окружающей среды отлагаются на его гранях. Грани нараста-

ют параллельно самим себе (рис. 14). Меняются площади граней, их форма, какие-то грани могут вытесняться соседними и зарастать, но взаимный наклон граней остается неизменным. Поэтому углы между гранями тоже остаются постоянными.

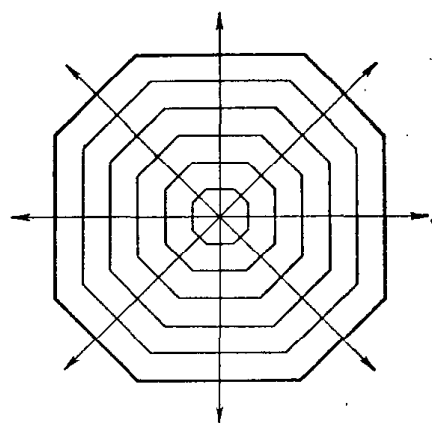
В этом заключается количественный закон кристаллографии, открытый Николаем Стеноном (1669) — **закон постоянства углов**:

во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями кристаллов постоянны.

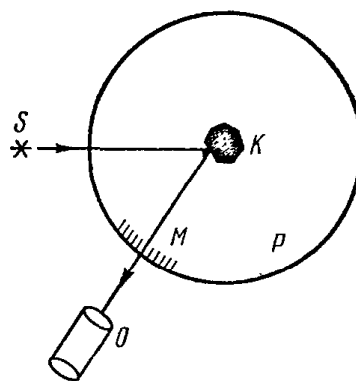
В законе под одинаковыми условиями понимаются одинаковые температура и давление. Тем самым подразумевается, что, если у вещества есть несколько полиморфных модификаций, речь здесь идет об одной модификации.

Кристаллы разных веществ отличаются друг от друга внешней формой. У кристаллов одного и того же вещества облик (габитус) может оказаться совсем различным, размеры, формы и даже число граней разные, но углы между соответствующими гранями кристаллов одного вещества всегда постоянны.

Закон постоянства углов дает возможность свести все многообразие форм кристаллических многогранников к совокупности углов между гранями и изобразить их с помощью проекции. Этот закон сыграл огромную роль в развитии кристаллографии. До открытия дифракции рентгеновских лучей и разработки рентгеноструктурного анализа кристаллические вещества характеризовали и отличали одно от другого только по углам между их гранями. Основным методом диагностики кристаллических веществ были измерение углов между гранями с помощью угломерного прибора, так называемого *гониометра* — прикладного или отражательного. Принцип отражательности гониометра показан на

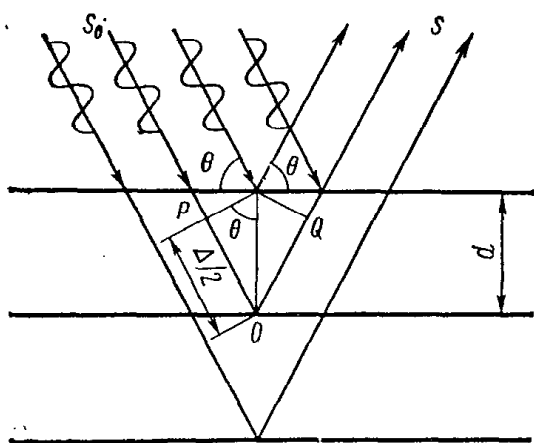


14. Схема параллельного нарастания граней кристалла
Стрелками изображены нормали к граням



15. Схема измерения углов кристаллов с помощью гониометра

рис. 15. Луч света от источника S отражается от грани кристалла K и попадает в зрительную трубу O . Угол между падающим и отраженным лучами измеряется по шкале M , нанесенной на вращающемся лимбе P . Поворачивая кристалл (или трубу), можно с помощью отраженных лучей от разных граней измерить углы между ними при помощи кругового лимба с нониусом. В двухкружном гониометре можно вращать кристалл одновременно вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Метод гониометрии не утратил своего значения и в настоящее время.



16.
К выводу условия Вульфа — Брэгга

Грани кристаллического многогранника соответствуют определенным сеткам структуры, поэтому углы между гранями отвечают углам между плоскими сетками в структуре кристалла. Теперь эти углы измеряют с помощью рентгенограмм, для чего не обязательно иметь большой кристалл с правильной внешней огранкой, а достаточно крупинки кристаллического вещества. Поскольку длины волны рентгеновского излучения соизмеримы с межатомными расстояниями в кристаллических структурах, кристаллы являются природными дифракционными решетками. Именно с помощью дифракции рентгеновских лучей было доказано решетчатое строение кристаллов (М. Лауэ, 1912). Схема, поясняющая дифракцию, дана на рис. 16: S_0 — пучок монохроматических рентгеновских лучей, падающих под углом θ на семейство параллельных атомных плоскостей, S — пучок дифрагированных лучей. Дифрагированные лучи усиливают друг друга, если согласно условию интерференции разность хода Δ между ними равна целому числу длин волн, т. е.

$$\Delta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Из чертежа видно, что разность хода между падающим и дифрагирован-

ным лучами равна

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d \sin \theta.$$

Чтобы волны, рассеянные двумя соседними плоскими сетками (а значит, и всем семейством параллельных плоских сеток), дали максимум интенсивности, необходимо выполнение основного закона дифракции рентгеновских лучей в кристаллах:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (1.1)$$

Это равенство выражает *условие Вульфа — Брэгга* *.

Иначе говоря, если луч с длиной волны λ падает на совокупность параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии d , то он порождает дифрагированный луч, идущий так, как шел бы луч, отраженный под углом θ . Таким образом, при определенных углах падения плоские сетки в структуре кристалла могут «отражать» рентгеновские лучи. Эти отражения (точнее, максимумы интенсивности дифрагированных лучей) можно зарегистрировать на фотографической пластинке с помощью ионизационного спектрометра. Симметричный, закономерный узор на рентгенограмме, например рис. 5, отображает симметрию и закономерность структуры кристалла и дает возможность измерять расстояния между атомными плоскостями и углы между ними, которые на многогранных формах кристаллов являются углами между гранями. По рентгенограммам на основании условия (1.1) можно изучать структуры кристаллов, находить межплоскостные расстояния d , диагностировать кристаллические вещества (подробнее см. гл. II).

* Формула (1.1) выведена в 1913 г. английским ученым Вильямом Генри Брэггом (отцом) и Вильямом Лоренцом Брэггом (сыном) и независимо профессором Московского университета Юрием Викторовичем Вульфом для объяснения опыта Лауэ.

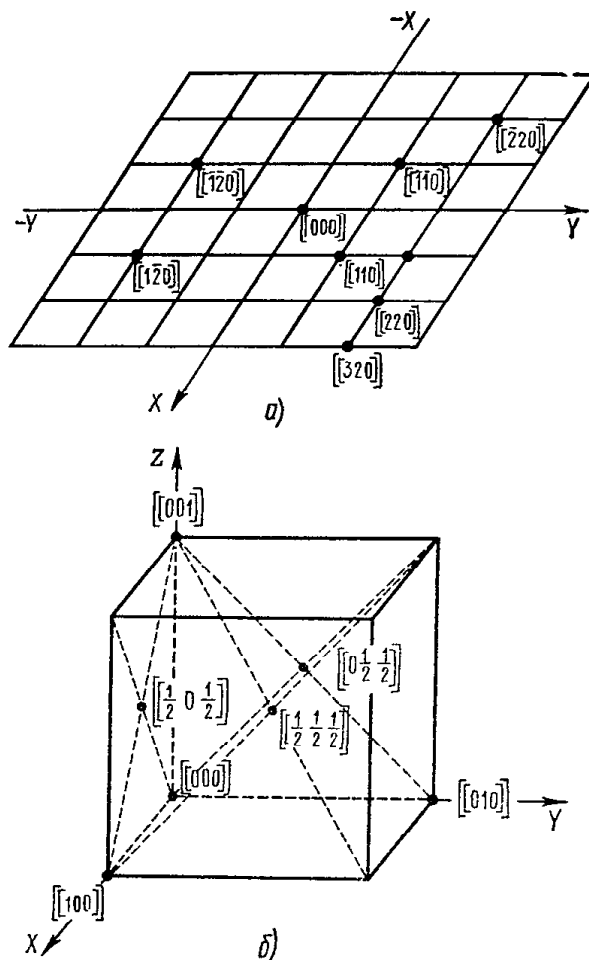
§ 4. МЕТОД КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИНДИЦИРОВАНИЯ. ЗАКОН ЦЕЛЫХ ЧИСЕЛ

Как уже говорилось выше, кристаллографические системы координат, выбираемые в соответствии с симметрией кристалла, могут быть и не прямоугольными. Кристаллическая решетка характеризуется шестью параметрами элементарной ячейки: длинами ребер a , b , c и углами α , β , γ (см. рис. 12), причем в общем случае $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Для описания кристаллических многогранников и структур применяется метод кристаллографического индирования, удобный для всех кристаллографических систем координат независимо от того, прямоугольны они или косоугольны, одинаковые у них масштабные отрезки по осям или разные. Познакомимся с этим методом.

Символы узлов

Если один из узлов решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел решетки определяется радиусом-вектором $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где m , n , p — три числа, которые называются *индексами* данного узла. Совокупность чисел m , n , p , записанная в двойных квадратных скобках $[[mnp]]$, называется *символом узла*. Числа в символе пишутся подряд, без запятых, читаются порознь. Запятые ставятся лишь в тех (редчайших) случаях, когда индекс двузначен. Знак минус пишется над цифрой. Например, $[[130]]$ читается «один, три, ноль», $[[0\bar{2}3]]$ — «ноль, минус два, три». На рис. 17, а показаны символы нескольких узлов в косоугольной плоской сетке (индекс по третьей оси равен нулю), а на рис. 17, б — символы вершин, центров граней и центра элементарной ячейки,



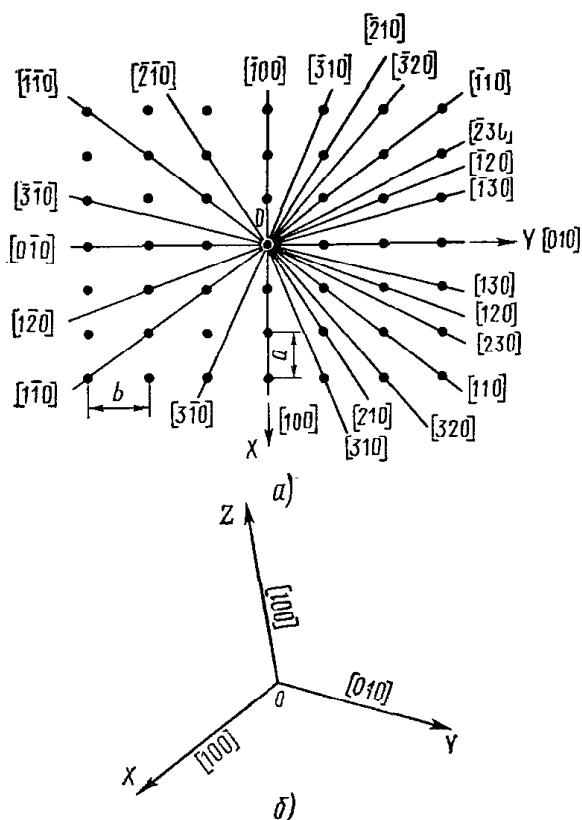
17. Символы узлов в плоской сетке (а) и вершин, центра и центров граней куба (б)

если одна из вершин ячейки принята за начало координат*.

Символы рядов (ребер)

Ряд, или узловая прямая, а также ребро кристаллического многогранника характеризуются наклоном в выбранной системе координат. Если ряд не проходит через начало координат, мысленно сдвинем его параллельно самому себе так, чтобы он прошел через начало координат. Мы всегда имеем право на такой параллельный перенос, потому что все параллельные на-

*В символах узлов могут применяться и дробные индексы; для символов направлений и плоскостей (ребер и граней) используются только целочисленные индексы.



18. Символы некоторых направлений в плоской сетке (а) и осей координат (б)

правления в кристалле равнозначны. Тогда направление ряда определится двумя точками: началом координат и любым узлом ряда. Символ этого узла принимают за символ ряда и пишут в квадратных скобках $[mnp]$. Очевидно, этот символ характеризует семейство параллельных рядов, а также и параллельные ребра кристаллического многогранника.

Грани кристалла, пересекающиеся по параллельным ребрам, образуют пояс, или зону, а общее направление этих ребер называется осью зоны. Символ $[mnp]$ характеризует ось зоны.

Символы некоторых направлений в плоской сетке показаны на рис. 18, а. Из рис. 17 и 18 следует, что, например, ряд $[110]$ можно характеризовать и символом $[220]$, $[330]$ и т. п., но для

определения символа ряда принято выбирать узел, ближайший к началу координат. Если индексы в символе ряда кратные, их можно сокращать на целое положительное число.

Оси координат OX , OY , OZ имеют соответственно символы $[100]$, $[010]$, $[001]$ (рис. 18, б). Здесь видно одно из основных преимуществ кристаллографической символики: символы осей координат не зависят от углов между осями координат и от осевых отрезков, они одинаковы в любой системе координат.

Символы плоскостей (граней)

Плоские сетки в пространственной решетке и соответствующие им грани кристаллического многогранника тоже характеризуются наклоном в заданной системе координат. Любая грань кристалла параллельна какой-либо плоской сетке, а значит, бесконечному числу параллельных ей плоских сеток.

Пусть некая плоскость решетки пересекает все три оси координат, отсекая на них отрезки ma , nb , pc . Отношение чисел $m:n:p$ характеризует наклон плоскости к осям координат. Таким же отношением определяется и ориентировка всего семейства параллельных ей плоскостей.

Так, для семейства плоскостей на рис. 19 имеем:

Номер плоскости	Отрезки по осям			$m:n:p$
	X	Y	Z	
1	$a/2$	$b/3$	∞	$1/2:1/3:\infty = 3:2:\infty$
2	a	$2b/3$	∞	$1:2/3:\infty = 3:2:\infty$
3	$3a/2$	b	∞	$3/2:1:\infty = 3:2:\infty$
4	$2a$	$4b/3$	∞	$2:4/3:\infty = 3:2:\infty$
				и т. д.

Параметры Вейсса и индексы Миллера
Серию отношений рациональных чисел $m:n:p$ для всех параллельных

плоскостей можно представить как отношение целых взаимно простых чисел $p:q:r$, так называемых *параметров Вейсса*. В приведенном примере $1/2:1/3:\infty = 1:2/3:\infty = 3/2:1:\infty = 2:4/3:\infty = \dots = p:q:r = 3:2:\infty$.

В кристаллографии принято характеризовать плоскости (или нормали к ним) не параметрами, а так называемыми *индексами Миллера*. Индексы Миллера — это величины, обратные параметрам Вейсса, приведенные к целым числам. Если параметры плоскости p, q, r , то индексы Миллера определяются из соотношения

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l. \quad (1.2)$$

В приведенном примере (см. рис. 19) имеем $h:k:l=2:3:0$.

Числа h, k, l называются *индексами* плоскости; индексы, написанные подряд и заключенные в круглые скобки, — (hkl) называют *символом* плоскости; в нашем примере это (230) .

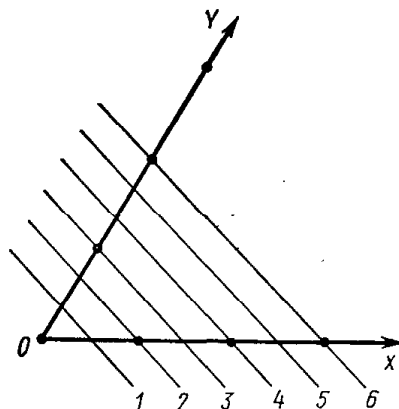
Символом (hkl) характеризуется вся совокупность параллельных плоскостей. Этот символ означает, что система параллельных плоскостей отсекает отрезок a на h частей, b на k частей и c на l частей, т. е. отсекает на осях координат отрезки $a/h, b/k, l/c$. Значит, чтобы построить плоскость (hkl) , надо нанести на осях координат эти отрезки и провести через них плоскость. В общем виде уравнение плоскости (hkl) и всего семейства параллельных ей плоскостей будет

$$hx + ky + lz = N, \quad (1.3)$$

где N — всегда целое число, h, k, l — взаимно простые, целые числа. Для плоскости, проходящей через начало координат, $N=0$; для плоскости, ближайшей к началу координат, $N=1$.

Запишем уравнение плоскости ABC в параметрической форме:

$$Ax + By + Cz = N,$$



19.

К определению символов семейства параллельных плоскостей

или плоскости, проходящей через начало координат:

$$Ax + By + Cz = 0.$$

Здесь x, y, z — текущие координаты, которые можно выразить через параметры кристалла a, b, c как $x = ma, y = nb, z = pc$, где m, n, p — целые числа.

Подставим в это уравнение координаты двух любых точек, лежащих в плоскости:

$$Am_1a + Bn_1b + Cp_1c = 0,$$

$$Am_2a + Bn_2b + Cp_2c = 0,$$

и возьмем отношение

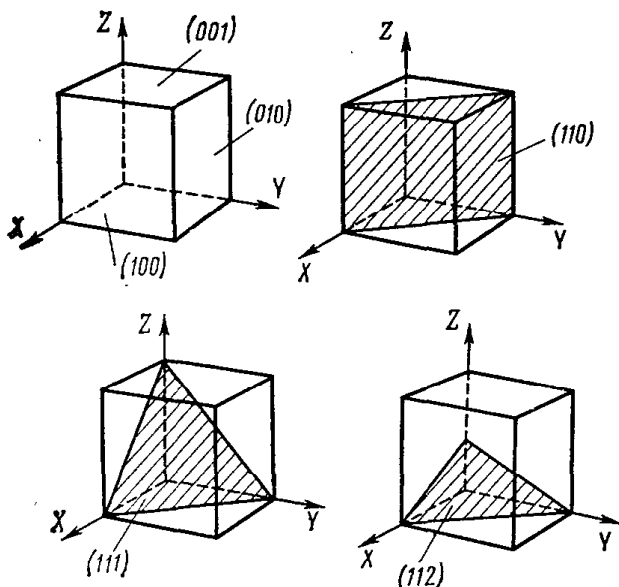
$$Aa : Bb : Cc = \begin{vmatrix} n_1 & p_1 \\ n_2 & p_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} p_1 & m_1 \\ p_2 & m_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} m_1 & n_1 \\ m_2 & n_2 \end{vmatrix}.$$

Определители, составленные из целых чисел, должны быть целыми числами, значит

$$Aa = hN, \quad Bb = kN, \quad Cc = lN,$$

где h, k, l — целые, взаимно простые числа, N — общий множитель.

Величины h, k, l обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых этой плоскостью на осях координат.



20.
Символы некоторых плоскостей в кубической ячейке

Таким образом, в общем виде уравнение плоскости можно записать как формулу (1.3).

Приведем несколько примеров определения символов плоскостей и направлений.

1. Найти символ плоскости, отсекающей на осях координат отрезки $4a$, $3b$, $2c$.

Запишем отношение $m : n : p = 4 : 3 : 2$; отсюда

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{4} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} = 3 : 4 : 6.$$

Значит, символ плоскости $(hkl) = (346)$.

2. Найти символ плоскости, параллельной осям X и Z и отсекающей три единицы на оси Y .

Имеем $m : n : p = \infty : 3 : \infty$; отсюда

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = 0 : \frac{1}{3} : 0 = 0 : 1 : 0.$$

Значит, $(hkl) = (010)$.

3. Определить символ направления, проходящего через начало координат O и точку с координатами $(a/8, 3b/8, 5c/8)$.

Найдем целочисленные значения отношений координат:

$$1/8 : 3/8 : 5/8 = 1 : 3 : 5.$$

Это соответствует переносу заданной точки вдоль заданного направления в ближайший к

началу координат узел кристаллической решетки с координатами $(1, 3, 5)$. Значит, символ заданного направления $[135]$.

4. Определить символ направления, проходящего через точки $A(0, b/2, c/2)$ и $B(a/2, 0, c/2)$.

Вычитая соответственно координаты одной точки из координат другой, что соответствует параллельному переносу вектора AB в начало координат O , получаем новые координаты конца вектора $(-a/2, b/2, 0)$. Таким образом, решение этой задачи сведено к предыдущей; заменим полученное отношение целочисленным:

$$-1/2 : 1/2 : 0 = -1 : 1 : 0.$$

Символ заданного направления $[\bar{1}10]$.

Из последнего примера видно, что если плоскость параллельна оси координат, т. е. пересекается с этой осью в бесконечности, то индекс плоскости по этой оси будет $1/\infty = 0$ (рис. 20).

Символы координатных плоскостей независимо от углов между осями всегда будут:

$$XOY = (001), YOZ = (010), VOZ = (100).$$

Метод описания граней и ребер кристалла с помощью индексов и символов был установлен задолго до того, как на опыте была доказана решетчатая структура кристалла. Он основывался на замечательном эмпирическом законе кристаллографии — законе целых чисел.

Закон целых чисел

Для пояснения закона за оси координат выберем направления трех непараллельных ребер кристаллического многогранника, а за единицы измерения (параметры) по этим осям — отрезки, отсекаемые на них какой-либо гранью кристалла, принятой за «единичную» (рис. 21). Пусть «единичная» грань отсекает на осях координат отрезки OA , OB , OC .

Закон целых чисел, установленный Гаюи (1819), утверждает:

для любых двух граней реального кристалла двойные отношения пара-

метров равны отношению малых целых чисел, т. е.

$$OA'/OA : OB'/OB : OC'/OC = p : q : r, (1.4)$$

где p, q, r — целые, взаимно простые и для реальных кристаллов малые числа.

Этот закон называется также законом рациональных отношений или законом рациональности параметров.

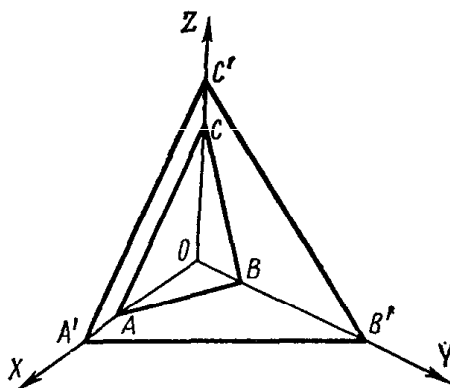
Плоскость $A'B'C'$ может быть гранью кристалла только если отрезки OA', OB', OC' , отсекаемые ею на осях координат, и «единичные» отрезки OA, OB, OC связаны соотношением (1.4). Именно поэтому на растущем кристалле появляются только грани определенного наклона, характерного для данного вещества.

Иначе говоря, на кристаллическом многограннике образуются лишь такие грани, для которых двойные отношения отрезков, отсекаемых данной гранью и «единичной» гранью на трех ребрах кристалла, принятых за оси координат, равны отношению небольших целых, взаимно простых чисел.

Грани, для которых отношение $p : q : r$ является иррациональным, невозможны в реальном кристалле. Как правило, p, q, r — числа, не превышающие 5. Если эти числа будут целые, но большие 5, то грань возможна, но ее появление маловероятно.

Таким образом, согласно закону Гаюи, *наклон всякой грани кристалла можно определить тремя целыми числами, если за оси координат выбрать направление трех ребер кристалла, а за параметры — отрезки, отсекаемые на этих осях одной из граней кристалла.*

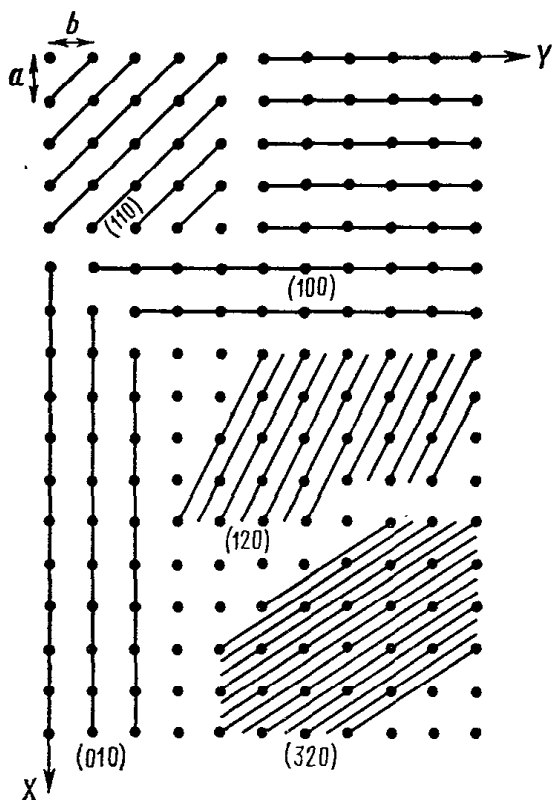
Закон Гаюи был установлен на основании изучения многогранных форм природных кристаллов, но в нем с замечательной интуицией были подчеркнуты закономерности кристаллической структуры. Нетрудно видеть, что закон целых чисел истолковывается



21.
К пояснению закона Гаюи

просто и наглядно, если знать (как это известно теперь), что ребра кристалла соответствуют рядам решетки, а грани — плоским сеткам. Если за оси координат выбраны те ребра кристалла, которые соответствуют трем элементарным трансляциям (ребрам элементарной ячейки), то двойные отношения отрезков определяют (с точностью до целого множителя) тот же символ Миллера грани (hkl), что и уравнение (1.3).

На рис. 22 показаны символы некоторых плоскостей в плоской сетке (индекс по оси Z равен нулю). Здесь нетрудно подметить характерную особенность, общую для любых структур: чем проще символ плоскости (т. е. чем меньше значения индексов), тем больше ретикулярная плотность этой плоскости. Плоскости с большими индексами обладают малой ретикулярной плотностью. Поскольку общее число узлов в единице объема для каждой данной структуры постоянно, расстояния между параллельными плоскостями должны быть тем больше, чем больше ретикулярная плотность этих плоскостей. Таким образом, плоскости с малыми индексами имеют большую ретикулярную плотность и большие межплоскостные расстояния. Именно эти плоскости чаще всего встречаются



22.

Следы плоскостей с разными символами в простой кубической решетке

на реальных кристаллах (закон Браве).

Итак, любую кристаллографическую плоскость и любую грань кристалла можно определить тремя целыми числами — *индексами Миллера*, которые представляют собой:

1) коэффициенты в уравнении плоскости, написанном в параметрической форме (при условии, что координаты выражены в относительных единицах x/a , y/b , z/c), или

2) величины, обратно пропорциональные отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях координат, или

3) величины, пропорциональные двойным отношениям осевых отрезков согласно закону прямых чисел.

Чтобы найти индексы Миллера любой кристаллографической плоскости,

надо прежде всего выбрать начало координат (но в данной плоскости); затем выразить отрезки, отсекаемые плоскостью на осях координат, через осевые отрезки a , b , c ; далее найти обратные значения этих величин, привести их к виду наименьших возможных рациональных дробей, имеющих общий знаменатель, и, наконец, отбросить общий знаменатель и заключить полученные три числа в круглые скобки.

Если известны углы, составляемые плоскостью с осями координат, то символы Миллера определяются по сетке Вульфа (см. § 5).

Чтобы построить плоскость (hkl) , нужно нанести на осях координат отрезки a/h , b/k , c/l ; через полученные таким образом точки проходит плоскость семейства (hkl) , ближайшая к началу координат.

Можно построить плоскость (hkl) также и по направляющим косинусам нормали к ней (см. § 13).

Основываясь на законе целых чисел, легко научиться определять на глаз символы граней на моделях идеальных кристаллических многогранников или на реальных многогранных кристаллах. Для этого сначала выбирают три ребра кристалла за оси координат, а грань ABC , пересекающую эти три оси и по возможности наклоненную к ним приблизительно одинаково, — за *единичную грань*. Символ этой грани (111) .

Чтобы определить символ любой другой грани, например $A'B'C'$, сравнивают на глаз отрезки, отсекаемые обеими гранями на осях координат, и берут двойные отношения в соответствии с формулой (1.3).

Для выбора осей координат и единичной грани кристалла имеются стандартные международные правила установки, которые изложены в § 9. Правила выбора единичной грани даны в табл. 1.10.

С помощью рентгеноструктурного анализа можно определять симметрию структуры, форму и параметры элементарной ячейки и соответственно символы плоскостей и направлений по

рентгенограммам и их проекциям. Символы граней и ребер кристаллических многогранников тоже удобно определять с помощью кристаллографических проекций.

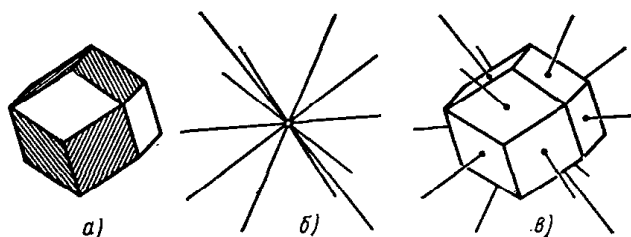
§ 5. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ

Согласно закону постоянства углов, характерными параметрами любого кристаллического вещества являются углы между гранями кристалла (т. е. между определенными плоскими сетками в структуре). При росте кристалла могут меняться размеры и форма граней, но углы между гранями остаются неизменными. Поэтому форму кристаллического многогранника, расположение его элементов симметрии, анизотропию свойств можно характеризовать набором углов между гранями.

В кристаллографии чаще пользуются углами между нормальными к граням; именно эти углы определяются по гониометрическим измерениям и рентгенограммам. Зная углы между нормальными к граням, можно мысленно заменить кристаллический многогранник его *полярным комплексом*, т. е. совокупностью полупрямых, перпендикулярных граням кристалла и проходящих через одну точку в центре комплекса (рис. 23). Если грань расположена так, что нормаль к ней не проходит через центр комплекса, то нормаль (или грань) следует перенести параллельно самой себе, что не нарушает угловых соотношений.

Сферическая проекция

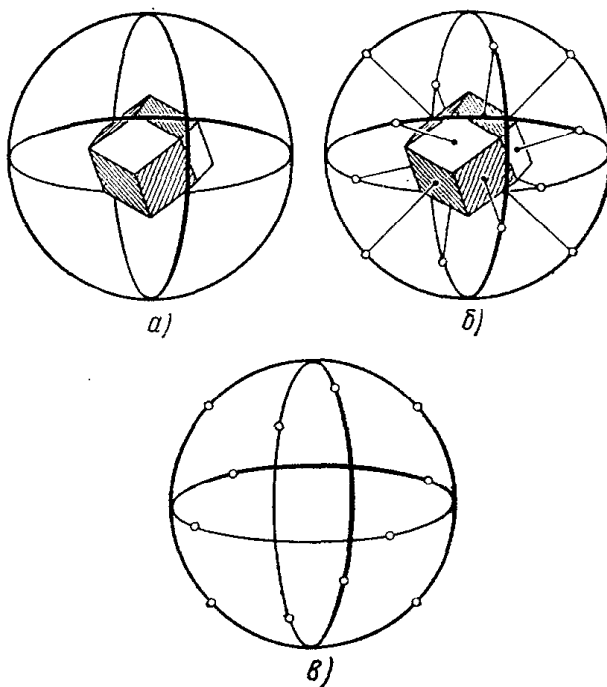
Из точки пересечения прямых на рис. 23, б опишем сферу (рис. 24, а). Пересечение нормалей к граням кристалла с поверхностью сферы представляет собой сферическую проекцию этих нормалей (рис. 24, б). Каждая



23.

Кристаллический многогранник:

а — ромбический додекаэдр; б — его полярный комплекс; в — нормали к его граням. Точка пересечения нормалей соответствует точке О на рис. 26

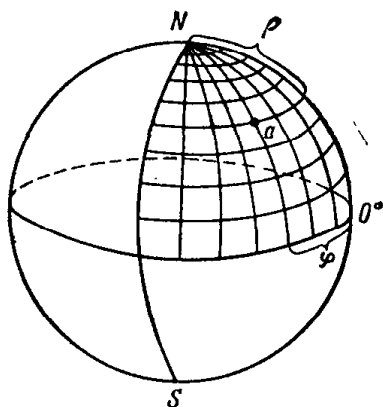


24.

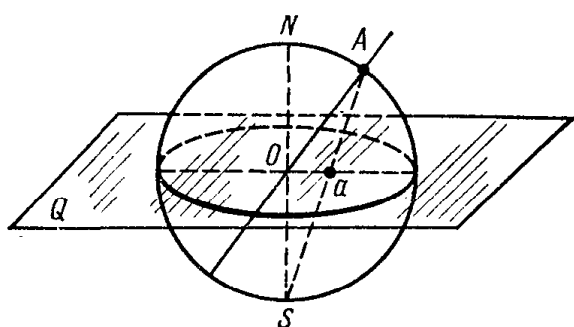
Построение сферы проекций (а) и сферической проекции (б); полная сферическая проекция ромбического додекаэдра (в)

нормаль (как и любое другое направление) проецируется на поверхность сферы проекций в виде точки. На рис. 24, в представлена отдельно полная сферическая проекция кристалла. Каждой из точек проекции отвечает одна из граней кристалла.

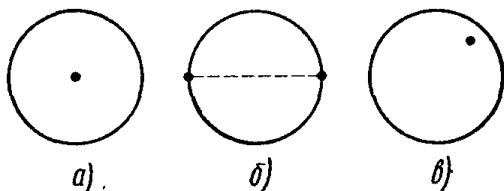
Сферическую проекцию можно строить без замены граней кристалла



25.
Сферические координаты на поверхности сферы проекций



26.
Построение стереографической проекции



27.
Стереографические проекции направлений (или гномостереографические проекции плоскостей), расположенных относительно плоскости проекции:
a — перпендикулярно; *б* — в самой плоскости; *в* — под косым углом к ней

их нормалью. В этом случае все грани кристалла путем параллельного переноса перемещают в центр сферы проекций (получают так называемый кристаллический комплекс) и строят следы пересечения этих граней со сферой проекций.

Положение любой точки на поверхности сферы проекций можно охарактеризовать двумя сферическими координатами: ρ — полярное расстояние, отсчитываемое по любому направлению от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс); φ — долгота, отсчитываемая по экватору от меридиана, принятого за нулевой меридиан (рис. 25).

Сферическая проекция кристалла наглядна, но для практического применения ее следует спроецировать на плоскость и пользоваться стереографическими, гномостереографическими и гномоническими проекциями.

Стереографическая проекция

За плоскость стереографической проекции Q выбирается экваториальная плоскость, на которую сфера проецируется в виде круга проекций (рис. 26). В одном из полюсов этой сферы помещается точка зрения («глазная точка») S .

Чтобы спроецировать прямую, например OA , проводим линию AS от полюсной точки A этого направления на сфере проекций до точки зрения S . Точка a пересечения линии AS с кругом проекций есть стереографическая проекция направления OA .

Стереографические проекции направлений изображаются точками внутри круга проекций (рис. 27). Очевидно, вертикальное направление проецируется как точка в центре круга проекций, горизонтальное — как две точки на экваторе. Плоскость, проходящая через точку O и пересекающая сферу, проецируется на стереографическую проекцию в виде соответствующей дуги большого круга. Чтобы не загружать чертежа, проецируют только пересечение плоскости с верхней полусферой, а нижнюю часть плоскости обычно не проецируют.

Стереографические проекции горизонтальных плоскостей (рис. 28) представляют собой окружности, совпадающие с границами круга проекций; проекции вертикальных плоскостей совпадают с диаметрами круга проекций, а проекции наклонных плоскостей изображаются дугами, опирающимися на концы диаметра круга проекций.

Для построения стереографической проекции особенно важны два ее свойства:

1) любая окружность, проведенная на сфере, изображается на стереографической проекции также окружностью (в частном случае прямой линией);

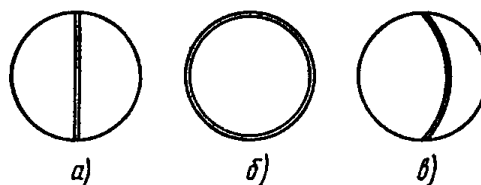
2) на этой проекции не искажаются угловые соотношения: угол между полюсами граней на сфере, измеренный по дугам больших углов, равен углу между стереографическими проекциями тех же дуг.

Стереографические проекции используются главным образом для отображения симметрии кристалла. В данной главе они применяются для изображения симметричных преобразований и внешней формы кристалла, в гл. 4 — для представления анизотропии физических свойств кристаллов и в гл. 5 — для рассмотрения пластической деформации и дефектов структуры кристаллов.

Гномостереографическая проекция

Эта проекция чаще всего применяется для изображения кристаллических многогранников. При этом проецируется не многогранник, а его полярный комплекс, т. е. не грань кристалла, а нормаль к грани.

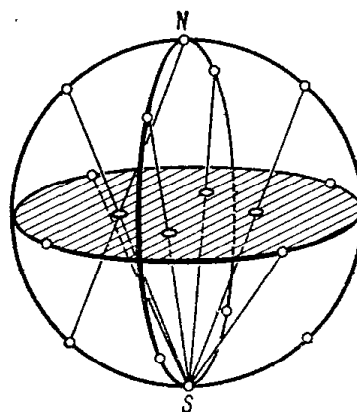
Плоскостью гномостереографической проекции, как и стереографической, служит экваториальная плоскость сферы проекций. Гномостереографическая проекция кристалла представляет собой совокупность сте-



28.

Стереографические проекции плоскостей (или гномостереографические проекции направлений), расположенных относительно плоскости проекции:

a — перпендикулярно; *б* — в самой плоскости; *в* — под косым углом к ней



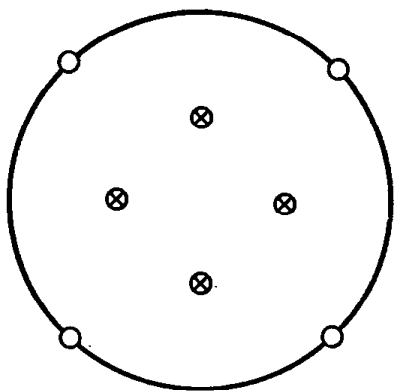
29.

Построение гномостереографической проекции

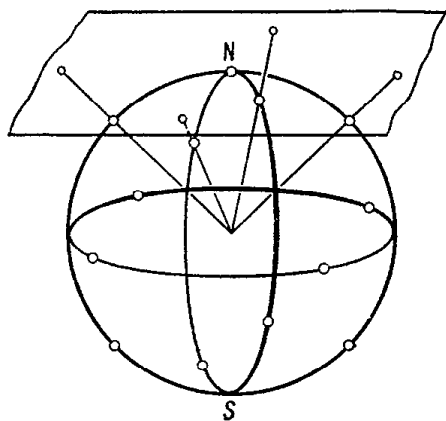
реографических проекций нормалей к граням кристалла.

Чтобы получить гномостереографическую проекцию плоскости, проводят нормаль к этой плоскости до пересечения со сферой проекций и далее линию, соединяющую полученную полюсную точку с точкой зрения *S* (см. рис. 26).

Чтобы построить гномостереографические проекции нормалей, пересекающих шар в нижней полусфере, переносят точку зрения в северный полюс сферы *N* (рис. 29), иначе нормали спроецировались бы вне круга проекций. Проекции граней, расположенных выше плоскости проекции, обозначают кружками, а ниже — крестиками. (Иногда верхнюю грань изображают пустым кружком, нижнюю — зачерненным.)



30.
Гномостереографическая проекция граней ромбического додекаэдра (ср. с рис. 23)



31.
Построение гномонической проекции

Горизонтальные грани проецируются в центре круга проекций (верхняя — кружком, нижняя — крестиком), вертикальные грани — на самом круге проекций, а косые грани — внутри него. Чем круче наклон косой грани, тем дальше от центра располагается проецирующая ее точка.

На рис. 30 приведена гномостереографическая проекция граней кристалла, показанного на рис. 23, а и 24. Гномостереографические проекции направлений (ребер кристалла) изображаются так же, как и нормали к граням (см. рис. 28).

Большой круг, центром которого является центр круга проекций, есть

геометрическое место полюсов всех вертикальных граней, а нормали к ним лежат в горизонтальной плоскости (и именно в плоскости большого круга). Комплекс граней, нормали к которым лежат в одной плоскости, образует *зону*, т. е. совокупность граней, параллельных одному ребру — так называемой *оси зоны*. Проекции граней, принадлежащих одной зоне (таутозональные грани), располагаются на одной дуге большого круга.

Гномоническая проекция

Этот вид проекции широко применяется в рентгеноструктурном анализе. Плоскость гномонической проекции параллельна плоскости стереографической и гномостереографической проекций, но она не экваториальная, а касательная к северному полюсу сферы проекций (рис. 31). Нормаль к грани кристалла, проведенная из центра сферы проекций, продолжается до пересечения с плоскостью проекции. Гномоническая проекция плоскости направления — прямую. Проекция граней одной зоны лежит на одной прямой. Полюсы граней, перпендикулярных плоскости проекции, отодвигаются в бесконечность. Их положения на проекции указываются стрелками (рис. 32).

Недостатком гномонической проекции является то, что в ней не сохранены угловые соотношения: углы между линиями зон на проекции не равны углам между соответствующими плоскостями одной зоны на кристалле. Большим же преимуществом этой проекции является то, что координаты точек прямо пропорциональны индексам Миллера.

Покажем это с помощью рис. 33, где ME — след плоскости гномонической проекции на плоскости чертежа, MA — след грани кристалла, отсекаю-

шей на осях координат отрезки pa и c (здесь p — целое число); $MP = d$ — расстояние точки P на гномонической проекции от центральной точки проекции M . Пусть $c \perp a$, т. е. нормаль к грани $OP \perp MA$ и $MP \parallel OA$. Очевидно, $\angle OMA = \angle AOP = \angle MPO$. Следовательно, $\triangle MOA \sim \triangle PMO$. Обозначая $OM = c$, имеем

$$\frac{d}{c} = \frac{c}{pa} = h \frac{c}{a},$$

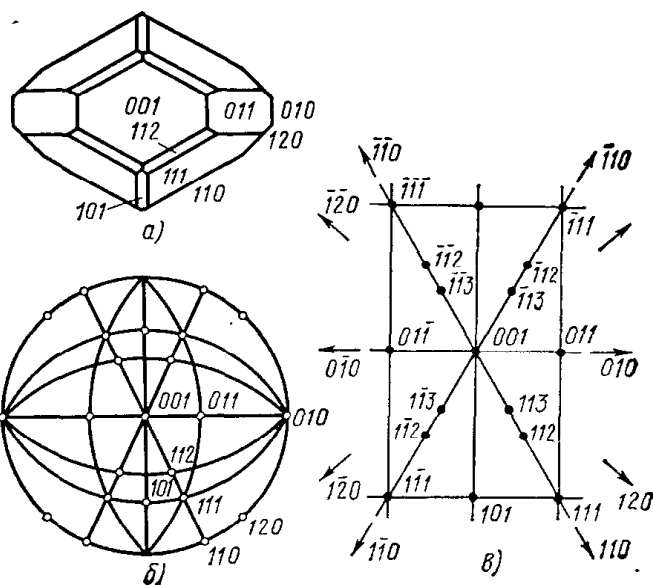
где h — целое число, определяемое формулой (1.2).

Последнее равенство показывает, что координата точки, изображающей грань кристалла на гномонической проекции, прямо пропорциональна миллеровским индексам этой грани. Числа h/k и k/l получаются на гномонической проекции непосредственно как координаты отдельных точек проекции. Этот важный результат дает возможность определять символы граней непосредственно по гномонической проекции.

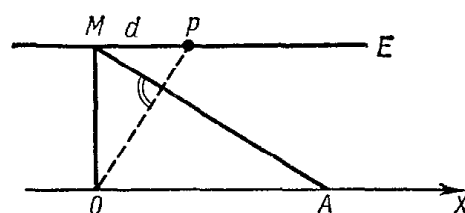
Соотношения между сферической, стереографической, гномостереографической и гномонической проекциями

Принцип построения стереографической и гномостереографической проекций одинаков; различие заключается в том, что стереографическая проекция строится по комплексу граней кристалла, гномостереографическая — по полярному комплексу. Практически их часто совмещают на одном чертеже, изображая элементы симметрии кристалла с помощью стереографической проекции, а грани и ребра — с помощью гномостереографической (см. рис. 27 и 28).

Соотношения между всеми вышеописанными типами проекций сведены в табл. 1.1 и показаны на рис. 34. Проекция направления Oa дает на сферической проекции точку a , на гно-



32. Кристалл топаза (а), его гномостереографическая (б) и гномоническая (в) проекции (ср. с рис. 2)

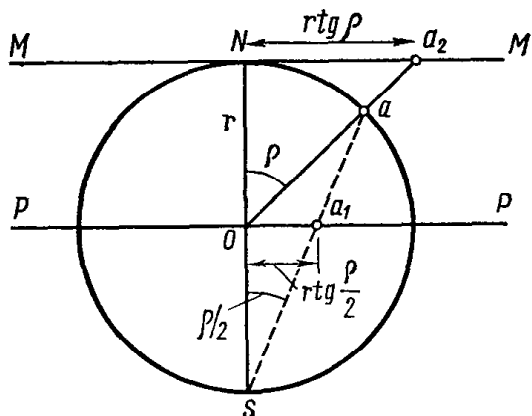


33. К определению индексов Миллера по гномонической проекции

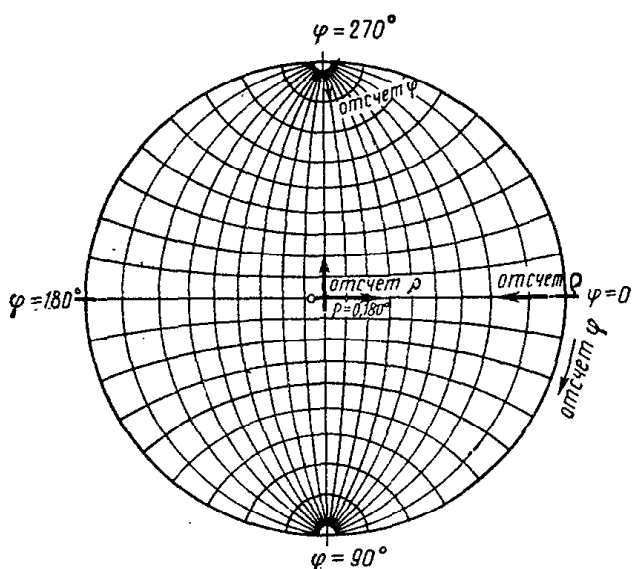
монической проекции (плоскость MM) — точку a_2 , на стереографиче-

Таблица 1.1

Тип проекции	Изображение	
	плоскости	прямой
Стереографическая	Дуга большого круга	Точка
Гномостереографическая	Точка	Дуга большого круга
Гномоническая	»	Прямая



34.
К выводу соотношений между гномонической, стереографической и гномостереографической проекциями



35.
Схема сетки Вульфа и отсчет углов по ней

ской проекции (плоскость PP) — точку a_1 . На гномостереографической проекции (плоскость PP) точка a_2 — это проекция плоскости, перпендикулярной направлению Oa . Угловые соотношения легко найти по рисунку.

Сетка Вульфа

Для решения количественных задач с помощью стереографической и гномостереографической проекций пользуются обычно градусными сетками.

Наиболее употребительна сетка Вульфа.

Сетка Вульфа (рис. 35 и форзац) — это стереографическая проекция всей системы меридианов и параллелей, нанесенных на поверхность сферы. Плоскостью проекций является плоскость одного из меридианов. Положение любой точки на сетке Вульфа определяется ее сферическими координатами φ и ρ .

Сетка Вульфа стандартно чертится на круге диаметром 20 см, линии параллелей и меридианов проводят через 2° . Расстояния между ними можно разделить на глаз еще на 4 части, т. е. работать с точностью до $0,5^\circ$.

Правила работы с сеткой Вульфа: 1) приготавливают наклеенную на картон сетку Вульфа (рис. 35), кальку, остро отточенный твердый карандаш;

2) сетку располагают так, чтобы ее экватор был горизонтален. На сетку кладут кальку, крестиком отмечают центр проекции, а горизонтальной черточкой на правом конце экватора сетки — нулевую точку. По этим двум отметкам всегда можно привести чертеж в исходное положение;

3) вся работа выполняется на кальке. Не допускаются никакие отметки на самой сетке;

4) все построения производятся путем концентрических вращений сетки. При поворотах чертежа нельзя фиксировать иглой ось поворота: от этого не только портится сетка, но и делается менее отчетливым центр чертежа, что очень существенно сказывается на точности решения задач.

Приведем примеры решения задач с помощью сетки Вульфа.

1. Построить стереографическую проекцию точки, заданной координатами φ и ρ .

Решение: 1) накладываем кальку на сетку, отмечаем крестиком центр проекции и черточкой — нулевую точку ($\varphi = 0^\circ$);

2) отсчитываем заданный угол φ от $\varphi_0 = 0^\circ$ по основному кругу проекций по часовой стрелке и отмечаем точку на круге;

3) поворачиваем кальку так, чтобы найденная точка попала на конец од-

ного из диаметров сетки (при вращении необходимо следить, чтобы центр кальки совпадал с центром сетки);

4) по данному диаметру отсчитываем ρ , ведя отсчет от центра сетки ($\rho_0=0$) по одному из ее диаметров. Для углов $0^\circ \leq \rho \leq 90^\circ$ проекции обозначают кружочками.

Если $90^\circ \leq \rho \leq 180^\circ$, отсчет продолжается за плоскость чертежа. Такую точку, находящуюся как бы под плоскостью чертежа, т. е. «невидимую» для наблюдателя, обозначают крестиком.

2 (обратная задача). Определить сферические координаты заданной точки на стереографической проекции.

Решение: 1) вращаем кальку так, чтобы заданная точка попала на один из диаметров сетки, и отсчитываем ρ по диаметру от центра проекции;

2) делаем отметку на конце диаметра сетки, по которому отсчитываем ρ ;

3) от этой отметки отсчитываем φ по основному кругу проекций против часовой стрелки до $\varphi=0^\circ$.

3. Измерить угловое расстояние между двумя заданными точками.

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

Решение: 1) если обе точки лежат на одной половине сферы (обе изображены кружками или обе крестиками), то вращая кальку, приводим обе точки на один меридиан и отсчитываем по нему угол;

2) если обе точки лежат в разных полусферах (кружок и крестик), то поворачиваем кальку так, чтобы они попали на меридианы, симметричные относительно центра сетки, и отсчитываем угол по одному меридиану от точки до полюса, а по другому — от полюса до точки.

Если две точки являются гномостереографическими проекциями граней, то найденный угол является углом

между нормальными к граням, а угол, дополнительный к нему до 180° , — углом между гранями. Если же эти точки являются стереографическими проекциями ребер, то найденный угол отвечает углу между этими ребрами.

4. Через две заданные точки провести дугу большого круга.

Решение: 1) вращая кальку, приводим обе точки на один меридиан (или на симметричные меридианы, как в предыдущей задаче). Этот меридиан (или эти два симметричных меридиана) и является искомой дугой большого круга;

2) часть дуги, проходящую по нижней полусфере, прочерчиваем пунктиром, по верхней полусфере — сплошной чертой.

Если заданные точки — гномостереографические проекции граней, то найденная дуга большого круга является гномостереографической проекцией ребра, по которому пересекаются эти грани; если же точки — стереографические проекции ребер, то найденная дуга — стереографическая проекция грани, в плоскости которой лежат эти ребра.

5. Построить точку, диаметрально противоположную данной.

Решение: вращая кальку, приводим данную точку на один из меридианов сетки и отсчитываем с помощью сетки по этому меридиану 180° . Диаметрально противоположные точки, конечно, окажутся на разных половинах сферы.

6. Найти полюс дуги большого круга, т. е. точку, отстоящую от всех точек дуги на 90° .

Решение: 1) совмещаем дугу с одним из меридианов;

2) отсчитываем 90° от точки пересечения дуги с экватором в сторону центра проекции.

Найденная точка отсчета и есть полюс.

Решение этой задачи дает возможность переходить от гномостереографической проекции к стереографической и обратно. Если заданная дуга является стереографической проекцией грани, то найденный полюс является стереографической проекцией нормали к грани, т. е. гномостереографической проекцией грани. Если заданная дуга есть гномостереографическая проекция ребра, то найденный полюс — гномостереографическая проекция грани, нормальной к этому ребру, или стереографическая проекция этого ребра.

7 (обратная задача). *По заданному полюсу найти соответствующую ему дугу большого круга (экватор к полюсу).*

Решение: 1) вращая кальку, выводим заданную точку на экватор сетки;

2) отсчитываем по экватору 90° в направлении центра сетки и отмечаем меридиан, проходящий через точку отсчета. Этот меридиан и является искомым.

Если заданный полюс является стереографической проекцией ребра, то найденная дуга — стереографическая проекция грани, нормальной к этому ребру, или гномостереографическая проекция самого ребра. Если же заданный полюс — это гномостереографическая проекция грани, то найденная дуга является гномостереографической проекцией ребра, нормального к данной грани, или стереографической проекцией данной грани.

Переход, показанный в задачах 5 и 6, значительно облегчает решение многих кристаллографических задач.

8. Найти угол между двумя ребрами или двумя гранями кристаллов.

Решение: искомый угол равен углу между полюсами двух дуг больших кругов. На гномостереографической проекции угол между дугами больших кругов — это угол между

двумя ребрами, на стереографической — угол между гранями. Находим полюсы дуг (см. задачу 5) и определяем угол (см. задачу 3).

9. Построить зону и найти ось зоны, если даны гномостереографические проекции двух граней, принадлежащих к этой зоне.

Решение: вращаем кальку так, чтобы точки проекций попали на один меридиан. От точки пересечения этого меридиана с экватором отсчитываем 90° к центру проекций. Полученная точка на экваторе есть проекция оси зоны.

10. Совместить путем поворота две заданные точки.

Решение: отметив одну из точек на кальке, вращаем кальку так, чтобы вторая точка попала на ту же параллель. Угол поворота равен углу между точками, измеренному по параллели. Осью поворота является вертикальный диаметр.

Решение этой задачи важно для отыскания осей симметрии в кристалле.

11. Совместить путем поворота две дуги большого круга.

Решение: дуги совместятся, если совместятся их полюсы. Находим полюсы дуг (см. задачу 5), а затем углы между ними (см. задачу 8).

12. Найти ось симметрии, связывающую данные точки — проекции граней.

Решение: поворотом кальки приводят заданные точки на одну параллель или на один меридиан, так чтобы они делили дугу на равные части. Находим ось поворота, как в задаче 10.

13. Найти плоскость симметрии, связывающую данные точки — проекции граней.

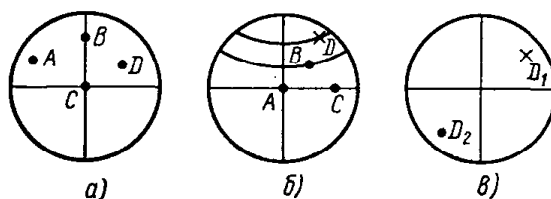
Решение: вращая кальку, приводим данные точки так, чтобы они размещались попарно на параллелях.

Плоскостью симметрии будет дуга меридиана, проходящего по серединам этих параллелей.

14. Заменить плоскость проекции новой плоскостью, полюсом которой будет точка A (рис. 36, а).

Решение: вращая кальку вокруг заданной оси C , приводим точку A на экватор и отсчитываем угловое расстояние AC (рис. 36, б). Далее переносим точку A в центр проекции, а все остальные точки (B , D) перемещаем из их новых положений в ту же сторону по широтным кругам на расстояние AC .

Точка D при этом может уйти за круг проекций, т. е. попасть на нижнюю половину сферы проекций (точка D_1). Отсчитав соответственно угол, отмечаем ее крестиком. На верхнюю полусферу в нижнем левом квадранте выйдет при повороте точка D_2 (рис. 36, в), изображающая другой конец этого направления.



36.

К задаче 14

Операции и элементы симметрии I рода

Отражения и вращения, приводящие многогранник в совмещение с самим собой, называются *преобразованиями симметрии* или *симметричными операциями*.

Воображаемые плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются эти отражения и вращения, называются *элементами симметрии*.

Для обозначения симметричных преобразований и соответствующих им элементов симметрии в кристаллографии пользуются условными символами. Наиболее распространены две системы обозначений, приведенные в табл. 1.2:

1) международная символика («интернациональная»), принятая Интернациональным союзом кристаллографов; 2) символика, основанная на формулах симметрии. В табл. 1.2 даны также международные условные изображения элементов симметрии на плоскости стереографической проекции.

Плоскости симметрии, оси симметрии, центр симметрии — характерные *элементы симметрии* кристаллических многогранников.

Плоскость симметрии — плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные друг относительно друга, как предмет и его зеркальное отражение, как правая и левая руки (рис. 37). Например, в кубе три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии делят пополам противополо-

§ 6. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

Симметрия форм кристаллов отражает симметрию их физических свойств, в первую очередь симметрию скоростей роста. Понятие симметрии знакомо каждому человеку с детства. Мы знаем, что куб, шар, круговой конус, равнобедренный треугольник, квадрат симметричны, а косоугольный треугольник, запятая, чернильная клякса несимметричны.

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

Таблица 1.2

**Элементы симметрии конечных фигур
и их обозначения на стереографической проекции**

Название	Обозначение		Изображение по отношению к плоскости чертежа	
	международный символ	по формуле симметрии	перпендикулярное	параллельное
Плоскость симметрии	m	P		
Центр симметрии	$\bar{1}$	C		
Поворотная ось симметрии:	n	L_n		
двойная	2	L_2		
тройная	3	L_3		
четверная	4	L_4		
шестерная	6	L_6		
Инверсионная ось симметрии:	$\bar{n}$	$L_n^- = L_n i$		
тройная	$\bar{3}$	$L_3^- = L_3 i$		
четверная	$\bar{4}$	$L_4^- = L_4 i$		
шестерная	$\bar{6}$	$L_6^- = L_6 i$		

ложные ребра куба как координатные плоскости прямоугольной системы координат (рис. 38, а), а шесть плоскостей симметрии проходят по диагоналям граней куба (рис. 38, б, в). Все девять плоскостей симметрии куба пересекаются в одной точке — в центре куба. Других плоскостей симметрии в кубе нет.

Плоскости симметрии располагаются в симметричной фигуре строго определено, и все пересекаются друг с другом.

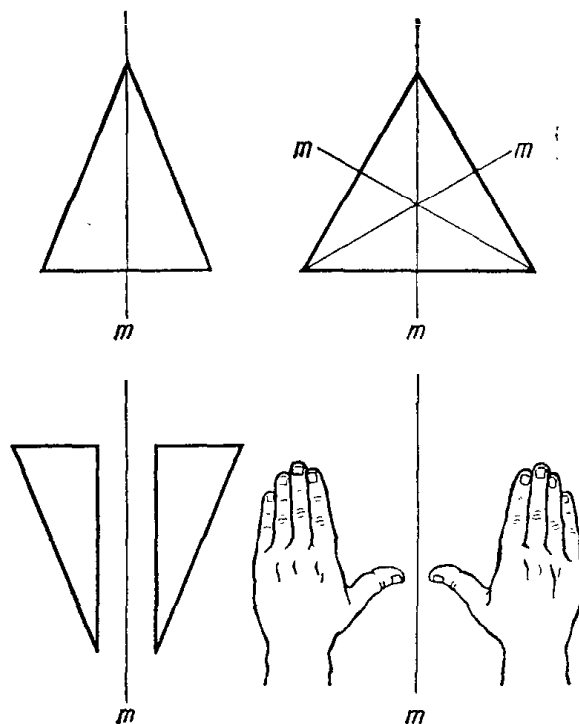
У шара мы найдем бесконечное число плоскостей симметрии, они прохо-

дят через диаметры и пересекаются в центре шара. Через плоский равносторонний треугольник проходят три плоскости симметрии, пересекающиеся в одной точке и перпендикулярные плоскости самого треугольника. У неравностороннего треугольника нет ни одной плоскости симметрии.

Осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол фигура совмещается сама с собой. Порядок оси симметрии n показывает, сколько раз фигура совмещается сама с собой при полном оборо-

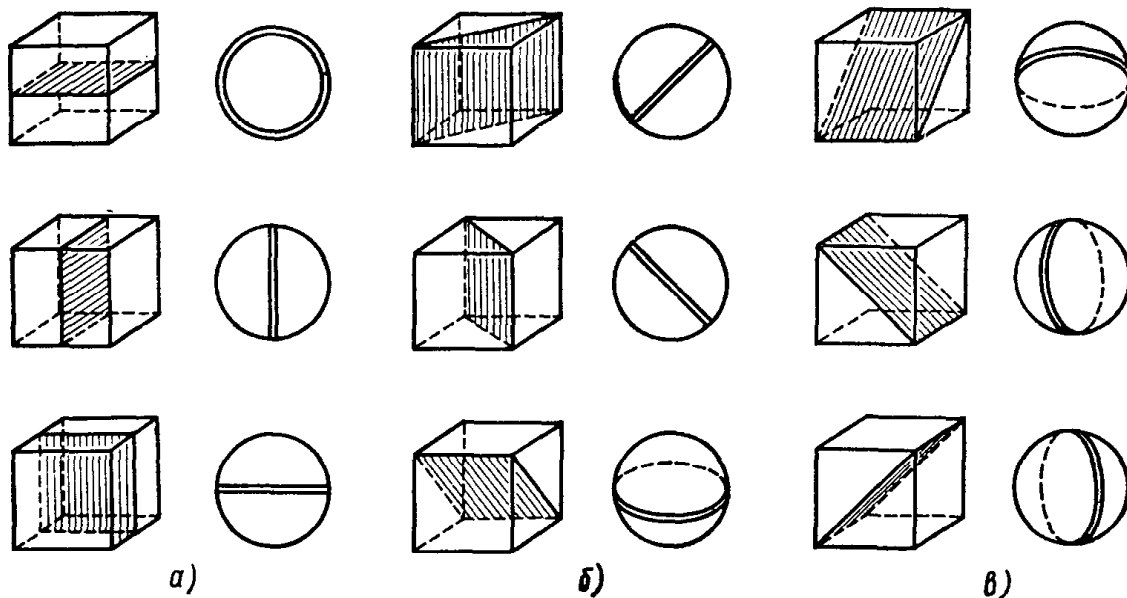
те вокруг этой оси. У куба есть три оси 4-го порядка ($4, L_4$), которые проходят через центры противоположных граней, четыре оси 3-го порядка ($3, L_3$), являющиеся пространственными диагоналями куба, и шесть осей 2-го порядка ($2, L_2$), проходящих через середины пар противоположных ребер (рис. 39). Соответственно углы поворота для них $2\pi/4, 2\pi/3, 2\pi/2$. Все оси симметрии куба пересекаются в одной точке в центре куба. Полный набор элементов симметрии куба см. на рис. 59—61.

Центр симметрии (центр инверсии, центр обратного равенства) — особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через центр симметрии, встречает одинаковые (соответственные) точки фигуры по обе стороны от центра на равных расстояниях. Симметричное преобразование в центре симметрии — это зеркальное отражение в точке (рис. 40, а): каждая точка фи-



37.

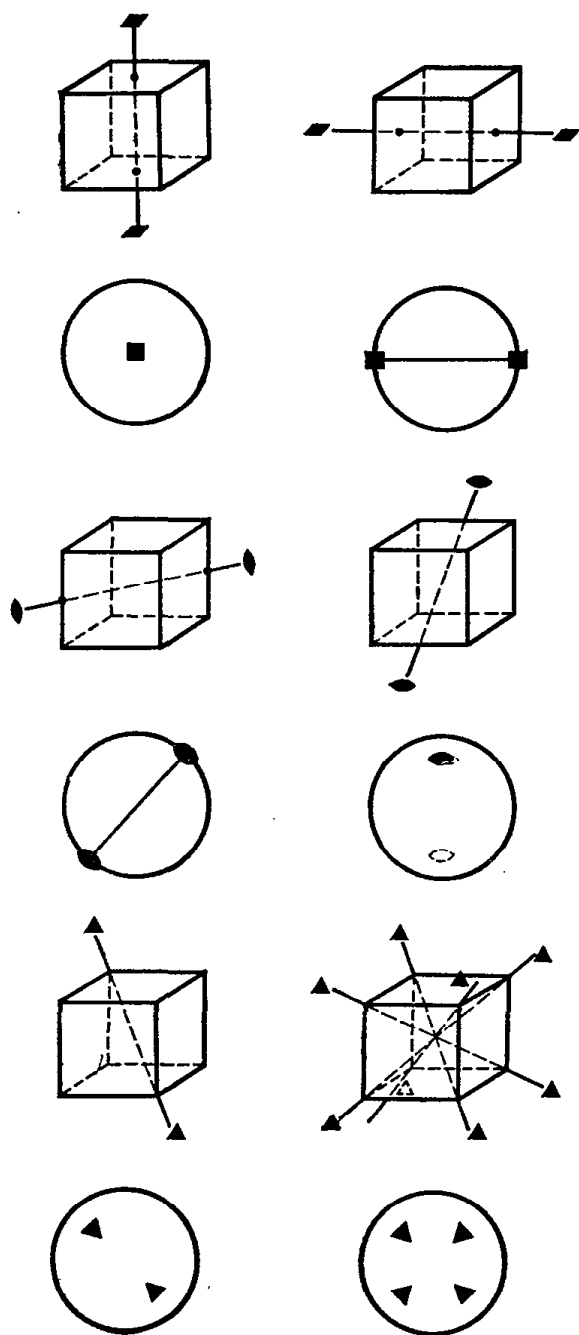
Примеры действия плоскостей симметрии m . Сплошными тонкими линиями показаны следы плоскостей симметрии, перпендикулярных плоскости чертежа



38.

Плоскости симметрии куба и их стереографические проекции (ср. с рис. 59—61):

а — три координатные плоскости симметрии; б, в — шесть диагональных плоскостей симметрии



39. Некоторые из осей симметрии куба и их стереографические проекции (ср. с рис. 59—61)

гурки отражается в центре так, что фигурка как бы поворачивается при этом «с лица наизнанку»*. Примеры

* Здесь и на других рисунках «лицевой» считается белая сторона, «изнанкой» — обратная.

фигур, обладающих центром симметрии, приведены на рис. 40, б, в, г. У параллелограмма есть центр симметрии (рис. 40, б). Два треугольника на рис. 40, в равны и обратно параллельны. Обратная параллельность прямых — характерное свойство фигур, обладающих центром симметрии. У кристалла на рис. 41 нет ни плоскостей, ни осей симметрии, есть только центр симметрии: каждой грани здесь соответствует грань параллельная и обратно расположенная. На рис. 40, г изображена гномостереографическая проекция двух граней кристалла, преобразующихся одна в другую с помощью инверсии в центре симметрии, как запятые на рис. 40, а: одна грань находится в верхней полусфере проекции (обозначена кружком), другая — в нижней (обозначена крестиком).

Две стрелки на рис. 42 отличаются друг от друга тем, что у левой есть центр симметрии, а у правой нет; правая стрелка полярна: два ее конца нельзя совместить друг с другом. Говоря о концах, мы представляем направление в виде отрезка прямой.

Полярным называется направление, концы которого геометрически и физически не эквивалентны; их нельзя совместить друг с другом никакими преобразованиями симметрии.

В кубе есть центр симметрии, совпадающий с геометрическим центром куба. Любая прямая, проведенная через центр симметрии, встретит одинаковые части куба на равных расстояниях от центра. Они отражаются в центре симметрии, как в точечном зеркале.

При всех симметричных преобразованиях все расстояния между точками фигуры остаются неизменными, т. е. фигура не испытывает растяжения, сжатия, изгиба.

Когда мы отражаем куб в плоскостях симметрии, зеркально отражаются

все его точки, кроме находящихся на самой плоскости симметрии. Когда куб поворачивается вокруг разных осей симметрии, поворачиваются все точки, кроме точек, лежащих на самой оси симметрии. Наконец, при отражении в центре симметрии остается одна точка, не отражающаяся, не смещающаяся, — сам центр.

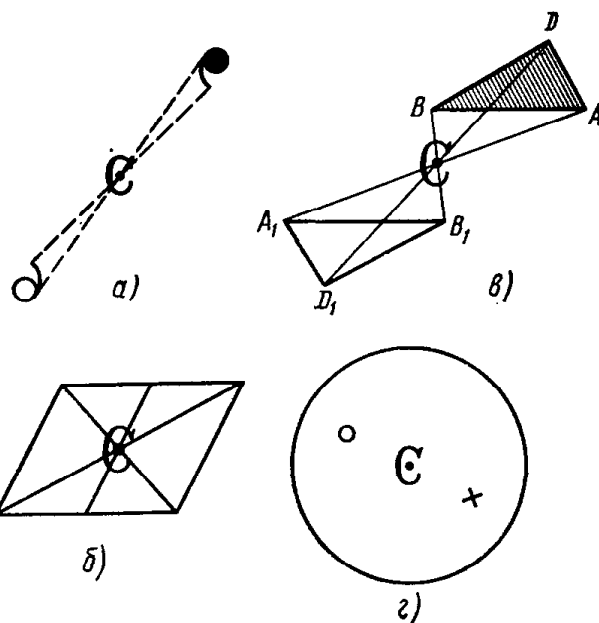
Отражение в плоскости, поворот вокруг оси симметрии, зеркальное отражение в центре симметрии представляют собой *конечные, или точечные, симметричные преобразования*. При этих преобразованиях фигура не перемещается как целое и хотя бы одна ее точка остается на месте.

В природе и в произведениях искусства можно найти примеры осей симметрии различного порядка; так, у пятиконечной звезды есть ось симметрии 5-го порядка (L_5); у ромашки или подсолнуха ось симметрии n -го порядка (L_n), где n — число лепестков цветка (полагаем, что все они одинаковы). У кругового конуса есть одна ось симметрии бесконечного порядка $\infty (L_\infty)$, через нее проходит бесконечное число плоскостей симметрии. У шара имеется бесконечное число осей симметрии бесконечного порядка: каждый диаметр шара является такой осью. В свою очередь через каждый диаметр шара проходит бесконечное число плоскостей симметрии.

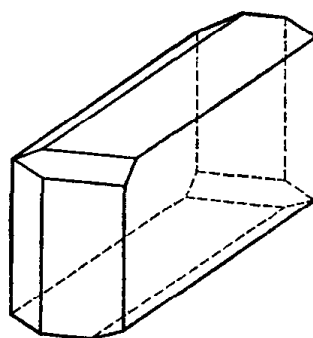
Формально можно говорить и об оси симметрии 1-го порядка: любая фигура, даже несимметричная, совместится сама с собой при полном обороте вокруг любой оси, проходящей через эту фигуру.

Невозможность осей 5-го порядка. Принцип Кюри

В кристаллах возможны только оси симметрии 1, 2, 3, 4, 6. В кристаллах невозможны оси симметрии 5-го по-



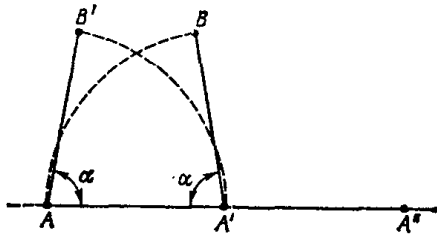
40. Действие центра симметрии



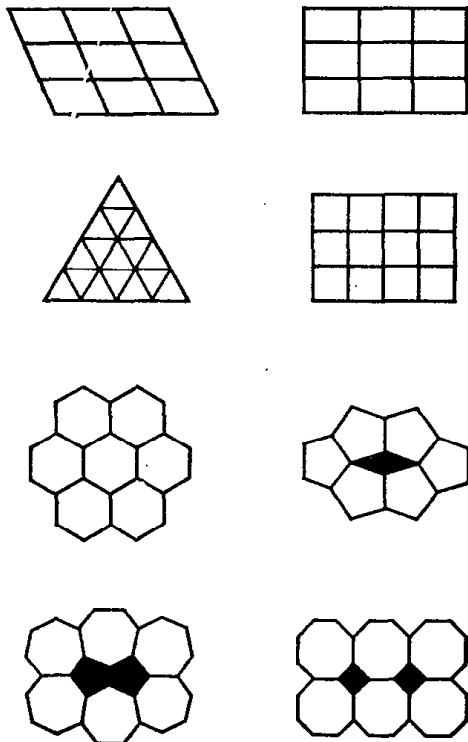
41. Кристаллический многогранник, имеющий только центр симметрии



42. Центральносимметричная (слева) и полярная (справа) прямые



43. К доказательству невозможности существования оси симметрии пятого порядка в кристаллах



44. Плоские узоры, составленные из многогранников с осями симметрии 1, ..., 8-го порядков

рядка и порядка, большего 6-и. Это ограничение обусловлено тем, что кристаллическое вещество — бесконечная система материальных частиц, симметрично повторяющихся в пространстве. Такие симметричные бесконечные ряды, сетки, решетки, непрерывно заполняющие пространство, несовместимы с осями 5, 7 и других порядков. Докажем это простым рассуждением.

Пусть ось симметрии n -го порядка с углом поворота $\alpha = 2\pi/n$ выходит перпендикулярно плоскости чертежа в точке A , являющейся узлом в симметричном, бесконечном ряду $A', A'', A''', \dots$ с трансляцией a , таком, как на рис. 8. Тогда, очевидно, в каждой из эквивалентных точек $A', A'', \dots$ тоже выходит такая же ось n (рис. 43). Если поворот в точке A вокруг оси n на угол α переведет точку A' в положение B' , то такой же поворот вокруг оси n , выходящей в точке A' , переведет точку A в положение B . Продолжая такие повороты, получим ряд точек $B, B', \dots$, параллельный ряду $AA', \dots$, причем расстояние $BB' = Na$, где N — целое число. Из рисунка видно, что $BB' = a - 2a \cos \alpha$, откуда $a - 2a \cos \alpha = Na$ и $\cos \alpha = (1 - N)/2$. Зная, что $-1 \leq \cos \alpha \leq +1$, находим все возможные значения:

N	-1	0	1	2	3
$\cos \alpha$	1	$1/2$	0	$-1/2$	-1
α	0°	60°	90°	120°	180°
Порядок оси симметрии	1	6	4	3	2

Таким образом, условию периодичности и непрерывности ряда симметричных точек удовлетворяют только оси симметрии порядка 1, 2, 3, 4, 6. Очевидно, в плоской сетке и трехмерной решетке тоже могут существовать только оси симметрии того же порядка.

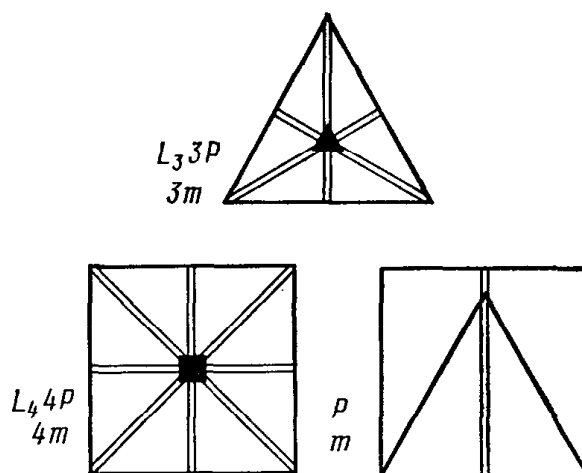
На рис. 44 показаны плоские сетки паркета или мозаики, составленные из одинаковых многоугольников. Видно, что ячейки с осями симметрии 2, 3, 4, 6 заполняют плоскость симметрично и непрерывно. Но непрерывно заполнить плоскость пяти- или семи-

угольниками не удастся — остаются дырки. На узоре паркета такие дырки заполняются другими фигурками, нарушающими симметрию, но в системе материальных частиц наличие таких «дырок» создавало бы возможности перемещения частиц, т. е. неустойчивость структуры.

Может показаться, что восьмиугольники все же заполняют плоскость, т. е. что ось 8 (L_8) в непрерывном узоре возможна. На самом деле дырки между восьмиугольниками (см. рис. 44) пришлось заполнить квадратами, а в результате изменилась симметрия: как ни странно, но в этом узоре у совершенно симметричного восьмиугольника нет оси 8; есть только ось 4, потому что восьмиугольник симметрично окружен лишь четырьмя квадратами. Рассматривая симметрию фигуры, нужно четко различать, говорим ли мы о симметрии только самой фигуры или же о симметрии фигуры и ее окружения. У отдельно взятого восьмиугольника, конечно, есть ось симметрии 8 (L_8), но в окружении других восьмиугольников его симметрия понизилась до оси 4 (L_4), что видно по четырем квадратам.

Ранее говорилось, что у куба есть три оси 4 ($3L_4$), четыре оси 3 ($4L_3$), шесть осей 2 ($6L_2$). Ось 4 выходит в центре грани куба, там же пересекаются четыре плоскости симметрии $4m$ (L_44P). Нарисуем на такой грани равносторонний треугольник. У самого треугольника есть ось 3 (L_3) и вдоль нее три плоскости симметрии $3m$ (L_33P). Но если треугольник находится на грани куба, то квадрат и треугольник «теряют» оси симметрии и часть плоскостей, а «выживает» только одна общая плоскость симметрии (рис. 45).

Это частные случаи принципа Кюри: если накладываются друг на друга два явления или явление и окружающая его среда, то сохраняется лишь



45.

К иллюстрации принципа Кюри

та симметрия, которая является общей для обеих (подробнее см. § 35).

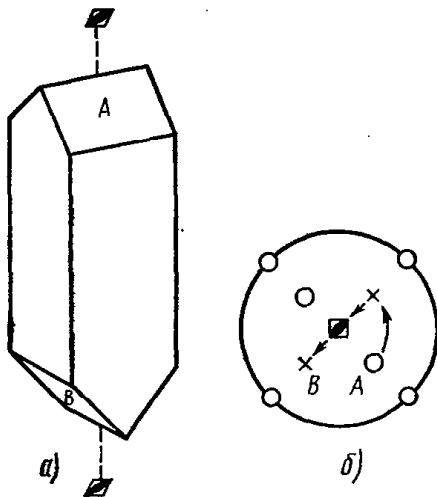
В реальных кристаллах постоянно приходится учитывать такое наложение и взаимодействие операций симметрии, но на первых порах мы будем рассматривать симметрию самой геометрической фигуры, не учитывая ее окружения.

Операции и элементы симметрии 2-го рода

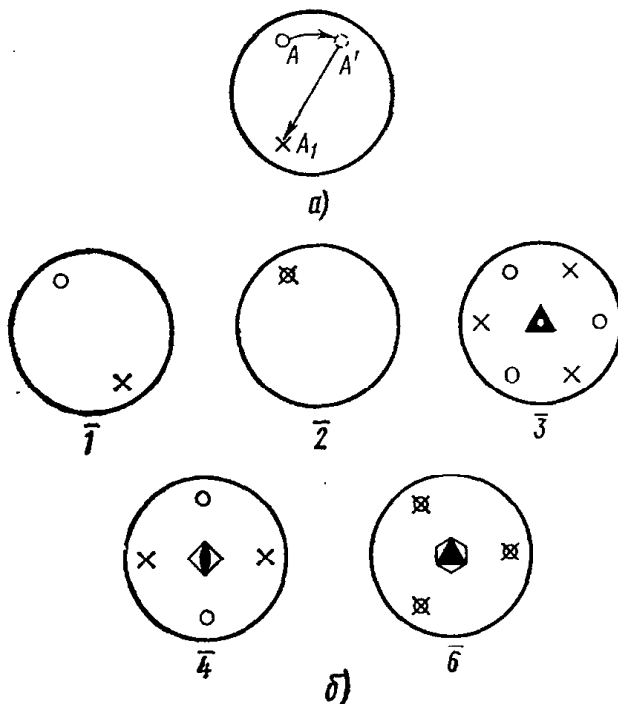
Инверсионная ось симметрии представляет собой совместное действие оси вращения и одновременного отражения (инверсии) в центре симметрии.

Инверсионных осей порядка 5 или большего, чем 6, в кристаллах не может быть. Инверсионные оси обозначаются $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, или $L_{\bar{1}}, L_{\bar{2}}, L_{\bar{3}}, L_{\bar{4}}, L_{\bar{6}}$ (или $L_{1i}, L_{2i}, L_{3i}, L_{4i}, L_{6i}$).

Рассмотрим многогранник и его гномостереографическую проекцию (рис. 46). Повернем мысленно этот многогранник на 90° : грани четырехгранной призмы могли бы при этом симметрично совместиться друг с другом, но не совместятся две «двухскатные крыши», повернутые под углом 90° друг



46. Многогранник с инверсионной осью $\bar{4}$ (a) и его гномостереографическая проекция (б)
Стрелками указана последовательность симметричного совмещения граней A и B



47. Начало симметричного преобразования инверсионной осью $\bar{6}$ (a); грани, симметричные относительно инверсионных осей $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ (б) (гномостереографическая проекция)

к другу. Значит, простой оси симметрии $4 (L_4)$ у этого многогранника нет. Можно совместить его грани друг с другом только путем более сложного преобразования: повернуть многогранник вокруг вертикальной оси на 90° и одновременно отразить его грани в центре симметрии. Это и есть симметричное преобразование инверсионной осью $\bar{4} (L_4^-)$. На рис. 46, б показано построение проекции граней, симметричных относительно оси $\bar{4}$; грань A поворачивается на 90° на верхней полусфере проекции и, отражаясь в центре симметрии, занимает положение B на нижней полусфере проекции.

Обратим внимание на то, что у этого многогранника нет ни оси 4 , ни центра симметрии. В самом деле, грань A не совместится с гранью B ни инверсией в центре симметрии, ни поворотом на 90° . Симметричное преобразование здесь включает в себя поворот на 90° и отражение в центре, действующие совместно, т. е. инверсионную ось $\bar{4}$.

На рис. 47, а показано начало симметричного преобразования инверсионной осью $\bar{6}$; грань A поворачивается на 60° , но не остается в положении A' , а, отражаясь в центре симметрии, попадает в положение A_1 . На рис. 47, б показаны гномостереографические проекции граней, симметричных относительно инверсионных осей $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Нетрудно видеть, что инверсионная ось $\bar{1}$ эквивалентна центру симметрии, а инверсионная ось 2-го порядка эквивалентна плоскости симметрии:

$$\bar{1} \equiv C; \quad \bar{2} \equiv P \equiv m.$$

Инверсионная ось $\bar{4}$ всегда является одновременно поворотной осью 2 , ось $\bar{6}$ — осью 3 (но не наоборот). Инверсионная ось $\bar{3}$ может рассматриваться

как совокупность отдельно действующих оси $\bar{3}$ и центра симметрии:

$$L_{\bar{3}} \equiv \bar{3} \equiv L_3 C.$$

Зеркально-поворотная ось симметрии представляет собой совместное действие поворота вокруг оси симметрии и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси. В учебной литературе зеркально-поворотные оси обозначаются $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$.

На рис. 48, а показано начало симметричного преобразования осью Λ_6 : грань A (кружок) на верхней полусфере проекций поворачивается на 60° и, отражаясь в горизонтальной плоскости симметрии, попадает на нижнюю полусферу проекции в положение A' (крестик). Окончательный результат преобразования осью Λ_6 можно видеть на рис. 48, б, где показаны действия осей $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$.

В международной символике зеркально-поворотные оси не указываются, потому что все эти оси, возможные в кристаллах, можно заменить инверсионными осями симметрии. Из сравнения рис. 48 с предыдущими видно, что

$$\Lambda_1 \equiv \bar{2} \equiv m; \quad \Lambda_2 \equiv \bar{1} \equiv C;$$

$$\Lambda_3 \equiv \bar{6} \equiv L_3 P; \quad \Lambda_4 \equiv \bar{4};$$

$$\Lambda_6 \equiv \bar{3} \equiv L_3 C.$$

Необходимо только обратить внимание на то, что Λ_6 тождественна не $\bar{6}$, а $\bar{3}$, а Λ_3 , в свою очередь, тождественна не $\bar{3}$, а $\bar{6}$; то же относится к осям $\Lambda_1 \equiv \bar{2}$ и $\Lambda_2 \equiv \bar{1}$.

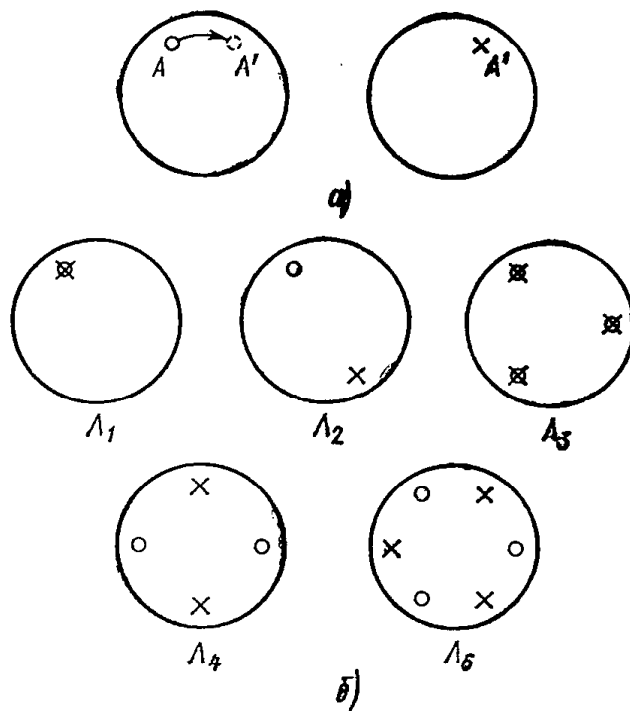
Итак, приходим к окончательному выводу: *внешняя, видимая симметрия кристаллов исчерпывающе описывается элементами симметрии*

$$m, \bar{1}, 2, 3, 4, 6, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$$

и их сочетаниями.

Все эти элементы симметрии сведены в табл. 1.2. Ими характеризуется симметрия физических свойств кристаллов.

Для изучения симметрии кристаллов пользуются моделями идеализированных кристаллических многогранников, на которых симметричные грани одинаковы. Все элементы симметрии многогранника пересекаются в одной точке.



48.

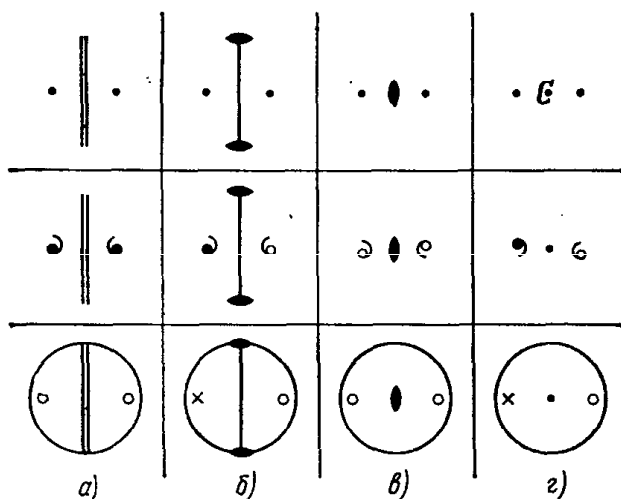
Начало симметричного преобразования зеркально-поворотной осью Λ_6 (а); грани, симметричные относительно зеркально-поворотных осей $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$ (б) (гномостереографическая проекция)

Если у многогранника есть центр симметрии, то он совпадает с этой точкой, но отождествлять эти два понятия не следует.

Плоскости-симметрии могут проходить только через середины граней и ребер идеализированного многогранника перпендикулярно им или же располагаются вдоль ребер, образуя равные углы с одинаковыми гранями и ребрами.

Оси симметрии проходят через центры граней перпендикулярно грани или через вершины многогранников. Симметрия грани должна отвечать порядку перпендикулярной ей оси, например ось $\bar{3}$ не может быть перпендикулярна квадратной грани. Число граней, сходящихся в вершине гранного угла, должно отвечать порядку оси. Оси симметрии 2-го порядка могут выходить и в серединах ребер.

Чтобы найти центр симметрии, надо положить многогранник на стол поочередно каждой гранью и проверить, есть ли наверху грань, расположенная горизонтально; обе грани — верхняя и нижняя — должны быть не только параллельными, но и антипараллельными, т. е. одинаковыми и обратно расположенными (см. рис. 40 и 41).



49.

Симметричное преобразование:

a — плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости чертежа; *b* — осью симметрии второго порядка, лежащей в плоскости чертежа; *в* — осью симметрии второго порядка, перпендикулярной плоскости чертежа; *г* — инверсией в центре симметрии. Нижний ряд — те же преобразования, показанные на гномостереографической проекции

Инверсионные оси следует искать лишь после того, как найдены простые оси, плоскости и центр симметрии (или проверено, что их нет).

Обратим внимание на то, что, например, действие оси 2 не всегда легко отличить от действия плоскости или центра симметрии. Две точки в верхнем ряду рис. 49 симметричны, но определить тип преобразования здесь нельзя: это могла быть и ось 2, и плоскость *m*, и центр симметрии. Если же симметрично преобразуются не точки, а, например, несимметричные двухцветные фигурки (средний ряд, рис. 49), имеющие белую «лицевую» сторону и черную «изнанку», то различие сразу выявляется. Плоскость симметрии поворачивает фигурку в зеркально равные положения, не переворачивая «с лица наизнанку». Ось 2, лежащая в плоскости чертежа, переворачивает ее «наизнанку». Преобразование в центре симметрии переворачивает фигурку «наизнанку» и в обратное положение.

40

Для того чтобы находить отдельные элементы симметрии на моделях идеальных кристаллов, нужно рассматривать не только симметричную грань, но и те грани, которыми она окружена. На реальных кристаллах следует учитывать все детали реальной структуры грани и особенности физических свойств кристаллов.

§ 7. МАТРИЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СИММЕТРИИ

Преобразование симметрии можно описать аналитически как соответствующие преобразования координат. Для этого выбираем в пространстве прямоугольную систему координат *XYZ*. За начало координат принимаем точку, остающуюся неподвижной при всех преобразованиях симметрии. Точка с координатами *x, y, z* после преобразования симметрии займет новое положение с координатами *x', y', z'*. Такую операцию можно описать как преобразование системы координат *XYZ* в новую систему *X'Y'Z'*. Уравнения преобразования имеют вид:

$$\begin{aligned} x' &= c_{11}x + c_{12}y + c_{13}z, \\ y' &= c_{21}x + c_{22}y + c_{23}z, \\ z' &= c_{31}x + c_{32}y + c_{33}z, \end{aligned} \quad (1.5)$$

где *c_{ij}* (*i, j* = 1, 2, 3) — косинусы углов между осями старой и новой систем координат; первый индекс относится к новым осям, второй — к старым, например *c₃₁* — косинус угла между осями *Z'* и *X*. Для девяти коэффициентов *c_{ij}* справедливы соотношения ортогональности

$$\begin{aligned} c_{ik}c_{jk} &= 1 \text{ при } i = j, \quad c_{ik}c_{jk} = \\ &= 0 \text{ при } i \neq j, \end{aligned}$$

или в общем виде

$$c_{ik}c_{jk} = \delta_{ij}, \quad (1.6)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, определяемый как

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases}$$

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

Любому преобразованию симметрии можно поставить в соответствие свою матрицу C_{ij} направляющих косинусов и свой определитель преобразования Δ_{ij} .

Рассмотрим, как изменяются координаты точки $M(x, y, z)$, если произвести отражение в зеркальной плоскости симметрии (100), нормальной к оси OX . После отражения точка $M(x, y, z)$ перейдет в положение $M'(x', y', z')$, причем координата по оси X изменит знак, а координаты по Y и Z не изменятся, т. е.

$$x' = -x, \quad y' = y, \quad z' = z.$$

В дальнейшем для удобства будем писать знак минус над буквой, т. е.

$$x' = \bar{x}, \quad y' = y, \quad z' = z.$$

Матрица направляющих косинусов отражения в плоскости симметрии (100), нормальной к оси X , и определитель преобразования соответственно будут

$$C_{m(100)} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_{m(100)} = -1.$$

Аналогично для плоскости симметрии (010), т. е. $m \perp OY$, новые координаты будут

$$x' = x, \quad y' = \bar{y}, \quad z' = z,$$

а матрица и определитель преобразо-

вания имеют вид

$$C_{m(010)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_{m(010)} = -1;$$

для плоскости симметрии (001), т. е. $m \perp OZ$,

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = \bar{z},$$

$$C_{m(001)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad \Delta_{m(001)} = -1.$$

Поворот на угол φ вокруг оси симметрии, совпадающей с осью OY , описывается уравнениями преобразования:

$$x' = x \cos \varphi + z \sin \varphi, \quad y' = y,$$

$$z' = -x \sin \varphi + z \cos \varphi.$$

Например, матрица поворота вокруг оси 2, параллельной OY ,

$$\begin{aligned} C_{2 \parallel Y} &= \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Определитель преобразования $\Delta = \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = +1$.

Для поворотов на угол φ вокруг осей OX и OZ соответственно:

$$x' = x, \quad y' = y \cos \varphi - z \sin \varphi,$$

$$z' = y \sin \varphi + z \cos \varphi,$$

или

$$x' = x \cos \varphi - y \sin \varphi,$$

$$y' = x \sin \varphi + y \cos \varphi, \quad z' = z.$$

Во всех случаях $\Delta = +1$.

Преобразование в центре симметрии

меняет знак всех трех координат любой точки:

$$x' = -x = \bar{x}, \quad y' = -y = \bar{y}, \\ z' = -z = \bar{z}.$$

Таким образом,

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad \Delta = -1.$$

Преобразование с помощью инверсионных осей симметрии можно рассчитать, произведя последовательно поворот вокруг оси симметрии и отражение в центре инверсии. Определители преобразования инверсионной оси n , параллельной координатным осям X, Y, Z , имеют вид

оси X

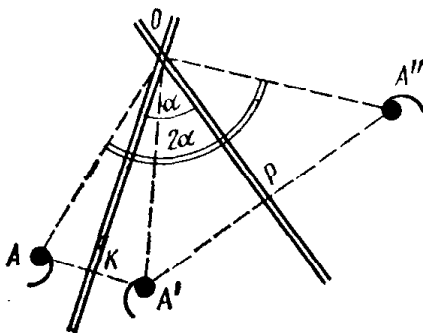
$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{vmatrix}$$

оси Y

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & -1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{vmatrix}$$

оси Z

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$



50.

К теоремам 1 и 1а

42

Таким образом, для конечных преобразований симметрии определитель преобразования может принимать лишь два значения: $\Delta = \pm 1$. При этом $\Delta = +1$ соответствует вращениям, а $\Delta = -1$ — отражениям в плоскости и точке. Вращения переводят геометрическую фигуру в совместимо равные положения, отражения — в зеркально равные.

В табл. 1.3 приведены матрицы направляющих косинусов основных конечных преобразований симметрии для случаев, когда элемент симметрии проходит вдоль одной из ортогональных координатных осей X, Y, Z .

§ 8. ТЕОРЕМЫ О СОЧЕТАНИИ ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

В симметричных многогранниках операции симметрии сочетаются друг с другом. Не все сочетания элементов симметрии возможны: так, например, ось 4 (L_4) не может быть перпендикулярна оси 3 (L_3) или оси 6 (L_6). Два последовательно выполненных симметричных преобразования всегда могут быть заменены эквивалентным третьим преобразованием.

Все возможные сочетания элементов симметрии четко ограничены несколькими теоремами о сочетании операций (или элементов) симметрии.

Ниже приводятся нестрогие доказательства этих теорем или поясняющие их иллюстративные примеры.

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

Доказательство этой теоремы (очевидной каждому, кому доводилось рассматривать себя в двух поставленных под углом зеркалах) ясно из равенства $\triangle AKO$ и $\triangle A'KO$, а также $\triangle A'OP$ и $\triangle A''OP$ на рис. 50. После-

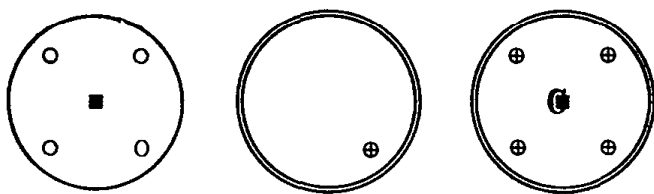
Матрицы симметричных преобразований

Таблица 1.3

Элемент симметрии	Ось X	Ось Y	Ось Z
Ось 2, параллельная оси	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Ось 3, параллельная оси	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Ось 4, параллельная оси	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Ось 6, параллельная оси	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Плоскость m вдоль оси	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Инверсионная ось $\bar{1}$ вдоль оси (центр симметрии)	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Инверсионная ось $\bar{3}$, параллельная оси	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & -1 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Инверсионная ось $\bar{4}$, параллельная оси	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Инверсионная ось $\bar{6}$, параллельная оси	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & -1 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Поворотная ось симметрии под углом φ к оси	$\begin{pmatrix} \cos 2\varphi & \sin 2\varphi & 0 \\ \sin 2\varphi & \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos 2\varphi & 0 & \sin 2\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin 2\varphi & 0 & \cos 2\varphi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\varphi & \sin 2\varphi \\ 0 & \sin 2\varphi & \cos 2\varphi \end{pmatrix}$

довательные отражения фигурки (запятой) в двух зеркалах, поставленных под углом α , эквивалентны повороту на угол 2α вокруг оси, перпендикулярной плоскости чертежа в точке O .

Теорема 1а (обратная). Поворот вокруг оси симметрии на угол α эквивалентен отражениям в двух плоскостях симметрии, проходящих вдоль оси; угол между плоскостями равен



51.

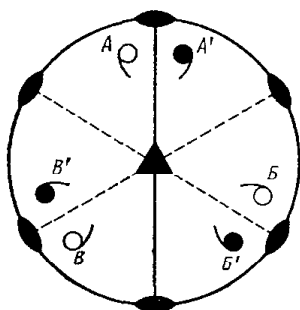
К теоремам 2, 2а и 2б

$\alpha/2$, причем отсчет угла производится в направлении поворота.

Доказательство теоремы очевидно из того же рис. 50.

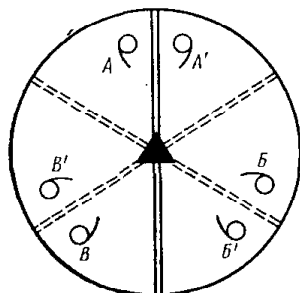
Теорема 2. Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии.

На первой проекции рис. 51 показано действие оси 4, перпендикулярной плоскости чертежа, на второй — действие плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью чертежа. Очевидно, сочетание этих двух преобразований даст картину, показанную на рис. 51 справа, где для каждой грани имеется парная, связанная с ней центром сим-



52.

К теореме 3



53.

К теореме 4

метрии. В международных символах такое сочетание обозначается $4/m$, или $\frac{4}{m}$, в общем случае n/m , где n — порядок оси. Черта в символе означает, что плоскость перпендикулярна оси.

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

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

Действие теорем 2а и 2б видно на рис. 51.

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

Покажем это на проекции для случая, когда ось 2, лежащая в плоскости чертежа, перпендикулярна оси 3 (рис. 52). Поворот вокруг оси 2 переведет фигуру A в положение A' , поворот вокруг оси 3 переведет A в B и B , A' — в B' и B' . Но, очевидно, каждая пара фигур, B и B' или B и B' , связана между собой также и поворотами вокруг оси 2, проходящей между ними в плоскости чертежа, т.е. имеется не одна ось 2, а три такие оси.

Эту теорему легко понять также и по самому определению оси симметрии: вокруг оси n любой объект симметрично повторяется n раз. Обозначения такого сочетания: $n2$ ($L_n n L_2$).

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

Иллюстрацией теоремы служит рис. 53. Плоскость m , проходящая вдоль оси 3, преобразует фигуру A в A' . Поворот вокруг оси 3 преобразует A в B и B , A' в B' и B' . Но каждая па-

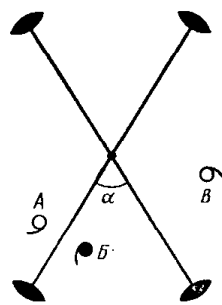
ра, B и B' или B и B' , связана между собой и отражением в плоскости симметрии, т. е. всего имеется три продольные плоскости m . Обозначения: nm ($L_n n P$).

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

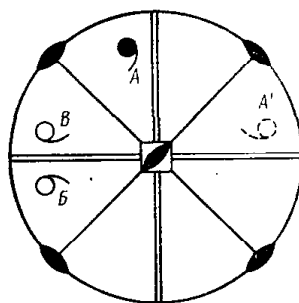
Рис. 54 иллюстрирует эту теорему для случая, когда две оси 2 лежат в плоскости чертежа, пересекаясь под углом α : поворот вокруг первой оси приводит фигуру A в положение B , поворачивая ее с лицевой стороны «наизнанку», а поворот вокруг второй оси — в положение B , снова поворачивая фигуру «с изнанки на лицо». Конечный результат оказывается таким же, как и в случае пересечения двух плоскостей (см. рис. 50), хотя промежуточные операции различны. Очевидно, фигуру B можно было бы получить также и поворотом фигуры A в плоскости чертежа на угол 2α вокруг оси симметрии, проходящей через точку пересечения заданных осей.

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

Рис. 55 иллюстрирует эту теорему для случая оси $\bar{4}$. Прежде всего заметим, что инверсионная ось $\bar{4}$ является одновременно простой осью симметрии 2, а по теореме 4, если задана одна плоскость симметрии вдоль оси 2, значит, неизбежно появляется и вторая плоскость симметрии. С помощью оси $\bar{4}$ переводим фигуру из положения A через положение A' в положение B (ср. с рис. 47), а с помощью второй плоскости — из B в положение B . Можно видеть, что фигура A связана с фигурой B также и поворотом во-



54.
К теореме 5



55.
К теореме 6

круг оси 2-го порядка, проходящей по биссектрисе угла между плоскостями симметрии. Действительно, это ось 2, а не плоскость m : фигура B повернута белой стороной, а фигура A — черной, т. е. произошел поворот с «лица наизнанку». Таким образом, от добавления продольной плоскости симметрии к оси $\bar{4}$ появились вторая продольная плоскость m и две оси 2. Полное сочетание элементов симметрии записывается как $L_4 \bar{2} L_2 2 P$, или $L_4 2 L_2 2 P C$, международный символ $\bar{4} 2 m$.

Аналогично, если добавить плоскость вдоль оси $\bar{6}$, получим сочетание $L_6 \bar{3} L_2 3 P$, или, что то же самое, $L_3 3 L_2 4 P$ (или $\bar{6} m 2$).

Полное сочетание элементов симметрии кристаллического многогранника называется его *классом симметрии*, или *точечной группой симметрии*.

Сложение элементов симметрии, которое выше производилось графичес-

ки, можно производить и матричным методом. Сочетание элементов симметрии получается путем перемножения соответствующих матриц. Умножение двух матриц определяется как

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

где $d_{ki} = \sum a_{kl} b_{li}$.

Докажем, например, теорему 2. Перемножая матрицы оси симметрии 2, параллельной OY , и нормальной к ней плоскости симметрии $m_{(010)}$:

$$2_{[010]} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \\ m_{(010)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

получаем матрицу центра симметрии

$$I = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Таким образом, вывод теоремы 2 в матричной форме записывается так:

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \bar{I}.$$

Аналогично можно доказать все теоремы о сложении элементов симметрии

и вывести 32 класса симметрии кристаллов. Прежде чем перейти к их выводу, введем еще несколько основных понятий.

§ 9. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ, СИНГОНИИ И СИСТЕМЫ КООРДИНАТ

Плоскости симметрии, оси симметрии простые и инверсионные, центр симметрии обнаруживаются в кристаллах в различных сочетаниях. Например, обычная поваренная соль (хлористый натрий) кристаллизуется в форме кубов, алмаз, квасцы — в форме октаэдров (восьмигранников). Полный набор элементов симметрии у этих разных многогранников один и тот же: девять плоскостей $m(P)$ — (три координатные и шесть диагональных), три оси 4 (L_4), четыре оси 3 (L_3), шесть осей 2 (L_2) и центр симметрии $\bar{1}$ (C). В звездочках снежинок или иголочках иная, как и в шестигранном карандаше, отчетливо проявляется иная симметрия, в которой ось симметрии 6 (L_6) является единственной и ее нельзя повторить никакими другими операциями симметрии, свойственными этим кристаллам. Единственное, не повторяющееся в многограннике направление называется *особым* или *единичным*. Единичным направлением является ось 6 в шестигранной призме или пирамиде, в шестигранном карандаше, ось 4 — в четырехгранной призме или пирамиде. Но ось 4 в кубе или в октаэдре — уже не единичная. Этим осей здесь три, и каждая из них может совместиться с другой такой же осью, например путем отражения в плоскости симметрии. В кубе и октаэдре вообще нет единичных направлений, для любого направления в них можно найти *симметрично эквивалентные* направления.

Категории

По симметрии и числу единичных направлений кристаллы делятся на *три категории: высшую, среднюю и низшую.*

Симметрия куба и октаэдра характерна для кристаллов высшей категории.

Кристаллы высшей категории не имеют единичных направлений. У них обязательно есть несколько осей порядка выше, чем 2, в частности четыре оси 3, расположенные как пространственные диагонали куба. Это высокосимметричные кристаллы. Любому направлению в кристалле высшей категории соответствуют другие симметрично эквивалентные направления. Свойства кристалла в направлениях симметрично эквивалентных должны быть одинаковыми, поэтому анизотропия свойств в кристаллах высшей категории выражена слабее всего. Многие физические свойства (электропроводность, теплопроводность, показатель преломления) в этих кристаллах изотропны, как в аморфных веществах, а анизотропия других свойств (упругость, электрооптический эффект) гораздо слабее, чем у кристаллов других категорий (см. гл. 4). Внешняя форма кристаллов высшей категории, как правило, изометрична, т. е. развита примерно одинаково во все стороны, как куб, октаэдр, тетраэдр.

Кристаллы средней категории имеют одно особое направление, а именно: одна ось симметрии порядка выше, чем 2 (ось 3, 4 или 6-го порядка, простая или инверсионная). Анизотропия физических свойств у этих кристаллов гораздо сильнее, чем кристаллов высшей категории. Особенно заметно различие свойств вдоль и поперек главной оси симметрии. Характерные формы кристаллов средней категории — призмы, пирамиды и др.

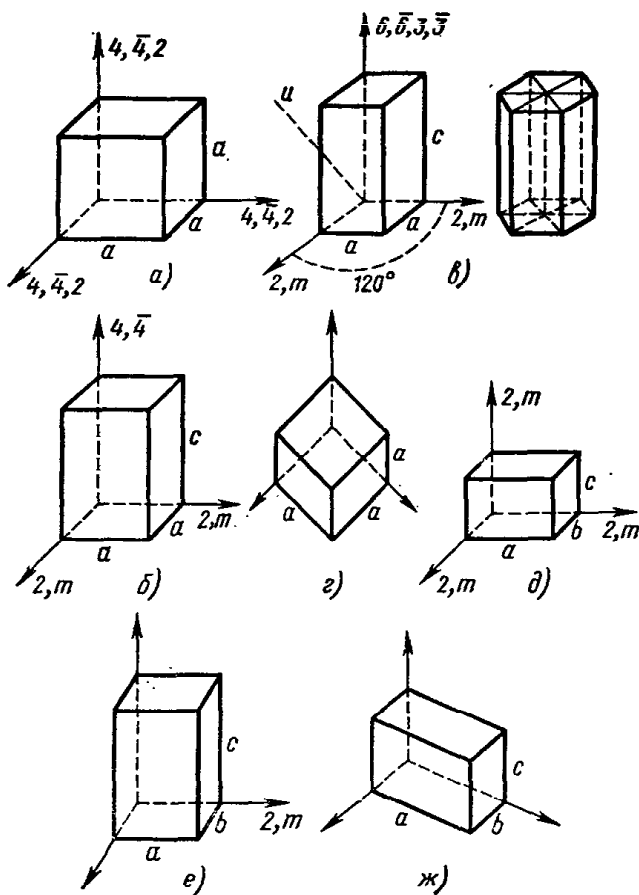
К низшей категории относятся кристаллы, у которых нет осей симметрии порядка выше чем 2, а единичных направлений несколько. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств.

Три категории, в свою очередь, делятся на *7 сингоний*. В сингонию* объединяются те кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек их структур и одинакова система координат.

Трехмерная система координат в анизотропной кристаллической среде выбирается в соответствии с симметрией среды. В общем случае — это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям. Выбор их согласуется с симметрией кристалла и существенно упрощает его аналитическое описание. В частности, именно в кристаллографических системах координат можно описать любую грань и любое ребро кристалла тремя простыми целыми числами (закон рациональности параметров, см. § 4). Это описание будет однозначным, если известны правила кристаллографической установки, определяющие положение осей координат (см. табл. 1.4).

В кристаллографии пользуются всегда правой системой координат. Оси координат выбираются по осям симметрии или по нормальям к плоскостям симметрии, а если нет ни тех, ни других (в низшей категории), то по ребрам кристаллического многогранника

*Сингония (греч.) — сходноугольность. В образовании большинства кристаллографических терминов используется несколько греческих слов: моно — один; ди — два; три — три; тетра — четыре; пента — пять; гекса — шесть; окта — восемь; дека — десять; додека — двенадцать; эдра — грань; гоניה — угол; клино — наклоняю; пинакс — доска; скалена — косой; иероний; трапеца — четырехугольник; гемия — половина; энантио — противоположный, обратный; морфо — форма, образ, вид.



56.

Кристаллографические системы координат, правила установки и формы примитивных ячеек семи сингоний:

a — кубическая ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); *б* — тетрагональная ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$); *в* — тригональная и гексагональная (три примитивные ячейки вместе составляют гексагональную призму, вводится четвертая координатная ось *U* в плоскости *XU*; $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$); *г* — тригональная (ромбоэдрическая) ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$); *д* — ромбическая ($a \neq b \neq c$; $c < a < b$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); *е* — моноклинная ($a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$); *ж* — триклинная ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Линии со значком *m* означают нормаль к плоскости симметрии: 2, 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ — оси симметрии

(или рядом кристаллической решетки).

Левая система координат вводится только для энантиоморфных классов, в которых есть правые и левые формы (см. § 11).

Сингонии. Системы координат

Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором кристаллографической системы координат.

нат, или, иначе говоря, элементарной ячейки кристалла (ее так называемой метрики — $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$; рис. 12). В табл. 1.4 дано разделение кристаллов на категории и сингонии, а на рис. 56 приведены формы примитивных элементарных ячеек, соответствующих 7 сингониям. На рис. 56 и в табл. 1.4 показаны также правила установки в кристаллах 7 сингоний.

В высшей категории имеется одна сингония — *кубическая*. Это единственная сингония, симметрии которой отвечает обычная декартова система координат: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, элементарная ячейка — куб. У кристаллов кубической сингонии обязательно есть четыре оси $\bar{3}$, расположенные как пространственные диагонали куба.

К средней категории относятся три сингонии:

тригональная — главная ось симметрии $\bar{3}$ или $\bar{3}$; $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$;

тетрагональная — главная ось симметрии $\bar{4}$ или $\bar{4}$; $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;

гексагональная — главная ось симметрии $\bar{6}$ или $\bar{6}$; $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

Главная ось симметрии в этих трех сингониях всегда принимается за ось *Z*, а оси *X, Y* расположены в плоскости, перпендикулярной главной оси. Отрезки по осям *X, Y* здесь одинаковы ($a=b$), поэтому метрика кристаллов средней категории характеризуется отношением c/a , являющимся материальной константой вещества.

Заметим, что для гексагональной и тригональной сингоний обычно применяют одинаковую систему координат: единственная ось $\bar{3}$ или $\bar{3}$ (тригональная), $\bar{6}$ или $\bar{6}$ (гексагональная) принимается за ось *Z*. Оси *X* и *Y*, перпендикулярные оси *Z*, составляют между собой угол $\gamma=120^\circ$. По симметрии,

Таблица 1.4

Кристаллографические категории и сингонии и их характеристики

Количество единичных направлений	Сингония	Оси координат	Характерная симметрия	Принятое расположение осей	Форма элементарной ячейки	Характерные параметры вещества
--	----------	---------------	--------------------------	----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------

НИЗШАЯ КАТЕГОРИЯ

Несколько	Триклин- ная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Ось 1 или $\overline{1}$	По ребрам кристалла	Косоуголь- ный паралле- лелепипед	a, b, c α, β, γ
	Моноклин- ная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2 или плоскость m	Ось $Y \parallel$ оси 2 или перпендикуляр- на m	Прямая призма (в ее ос- новании — параллелограмм)	a, b, c, β
	Ромбичес- кая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или три плоско- сти m	Оси $X, Y, Z \parallel$ оси 2 или перпендикулярны m	Прямо- угольный параллеле- пипед	a, b, c

СРЕДНЯЯ КАТЕГОРИЯ

Одно	Тригональ- ная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Ось 3 или $\overline{3}$	Главная ось вдоль Z , остальные — в плоско- сти XY	Призма (в ее осно- вании — ромб с углом 120°)	c/a
	Гексаго- нальная		Ось 6 или $\overline{6}$			
	Тетраго- нальная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или $\overline{4}$		Призма с квадрат- ным ос- нованием	

Количество единичных направлений	Сингония	Оси координат	Характерная симметрия	Принятое расположение осей	Форма элементарной ячейки	Характерные параметры вещества
ВЫСШАЯ КАТЕГОРИЯ						
Нет	Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3	Оси X, Y, Z $\parallel$ трем взаимно перпендикулярным осям 4 или $\bar{4}$, или 2	Куб	a

* Во второй моноклинной установке ось 2 $\parallel Z$.

** В ромбоэдрической установке основная ось 3 расположена вдоль $\langle 111 \rangle$, оси 2 или плоскости M — вдоль трех направлений $\langle \bar{1}10 \rangle$ и трех $\langle 1\bar{1}2 \rangle$.

удобно добавлять к ним четвертую координатную ось U , тоже расположенную в плоскости, перпендикулярной оси Z и под углом 120° к X и Y . Прimitивная ячейка в такой системе координат — прямоугольная призма; ее основание — ромб с углами 120° . Три такие призмы вместе составляют шестигранную призму, уже не примитивную.

Для кристаллов тригональной сингонии можно также выбирать элементарную ячейку в форме ромбоэдра (см. рис. 56, *г*), который удобно представить как куб, равномерно растянутый или сжатый вдоль одной из его пространственных диагоналей, так что $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Такая система координат называется ромбоэдрической. Эта же пространственная диагональ, которая оказывается единственной осью симметрии 3 или $\bar{3}$, принимается за ось Z .

К низшей категории относятся три сингонии: *ромбическая*, *моноклинная* и *триклинная*.

Ромбической (орторомбической) сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

соответствует прямоугольная система координат, но осевые отрезки неодинаковы; для структурной установки принято $c < a < b$. Элементарная ячейка — «кирпичик». Оси координат проходят вдоль осей 2 или нормальны к плоскостям симметрии.

В моноклинной сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) примитивная ячейка — параллелепипед с одним косым углом. Ось Y расположена вдоль оси 2 или перпендикулярна m , оси X, Z в плоскости, перпендикулярной оси Y , но их взаимное расположение и угол между ними не заданы симметрией кристалла. Они выбираются по ребрам кристалла.

Иногда принимается другое расположение осей, так называемая вторая установка моноклинной сингонии: ось 2 или нормаль к m — вдоль Z ; соответственно меняются расположения остальных осей и индексы граней и ребер.

В триклинной сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) примитивная ячейка самая несимметричная. Все оси координат не заданы элементами симметрии.

рин, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии $c < a < b$.

Для каждой сингонии надо знать установленный условный порядок расположения осей координат — так называемые **правила кристаллографической установки** (см. табл. 1.4 и рис. 56), потому что от расположения осей зависят кристаллографические индексы. Если изменить установку, придется менять индексы всех плоскостей и направлений кристалла. Для того чтобы разные исследователи могли описывать кристалл одинаковыми символами, введены правила кристаллографической установки.

§ 10. КЛАССЫ СИММЕТРИИ. ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СИСТЕМЫ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Классом, или видом, симметрии какого-либо объекта называют полную совокупность операций симметрии (иначе говоря, возможных симметричных преобразований) этого объекта.

Все многообразие симметрии кристаллических многогранников и их физических свойств описывается 32 классами симметрии (см. табл. 1.5 и 1.6). В табл. 1.7 приведена сводка обозначений и названий классов симметрии.

Каждый из 32 классов симметрии обозначается специальным символом. Все символы основаны на теоремах о сочетании операций симметрии.

Формула симметрии

Формула симметрии состоит из записанных подряд всех элементов симметрии данного объекта. На первом месте принято писать оси симметрии от высших к низшим, на втором — плоскости симметрии, затем центр. Так, формула симметрии куба $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. Хотя в этой громозд-

Таблица 1.5

Правила записи международного символа точечной группы

Сингония	Позиция в символе		
	1-я	2-я	3-я
Триклинная	Только один символ, соответствующий любому направлению в кристалле		
Моноклинная	Единственная ось 2 или плоскость m по оси Y (1-я установка) или по оси Z (2-я установка)		
Ромбическая	Ось 2 или плоскость m вдоль X	Ось 2 или плоскость m вдоль Y	Ось 2 или плоскость m вдоль Z
Тригональная и гексагональная	Главная ось симметрии	Оси 2 или m вдоль X, Y, U	Диагональные оси 2 или плоскости m
Тетрагональная	То же	Оси 2 или m вдоль X, Y	
Кубическая	Координатные элементы симметрии	Оси 3	Диагональные элементы симметрии

Таблица 1.6
32 класса симметрии

Сингония	Международные символы и названия классов						
	примитивный	центральный	плоскостной	аксиальный	плоскостной-аксиальный	инверсионно-примитивный	инверсионно-плоскостной
Триклинная	1	$\bar{1}$					
Моноклинная			m	2	$2/m$		
Ромбическая			$mm2$	222	mmm		
Тригональная	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
Тетрагональная	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
Гексагональная	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
Кубическая	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$		

кой записи перечислены все элементы симметрии, однако, чтобы ее полностью расшифровать, установив их взаимное расположение, необходимо знать теоремы о сочетании операций симметрии (см. § 8). Так, например, символ $L_4 4L_2 5PC$ означает, что есть пять плоскостей симметрии. По теореме 4 вдоль оси 4 (L_4) может проходить лишь четыре плоскости симметрии, а значит, пятая из наличных пяти плоскостей должна отличаться по расположению от остальных четырех; наличие центра симметрии показывает (см. теорему 2а), что эта плоскость перпендикулярна оси 4, а значит, и остальным четырем плоскостям.

Международные (интернациональные) символы классов симметрии

Они гораздо компактнее и по написанию символа можно установить взаимное расположение элементов симметрии, если знать теоремы о сочетании операций симметрии и правила уста-

новки каждой системы. В международном символе каждого класса пишутся не все, а только основные, или так называемые порождающие элементы симметрии, а «порожденные» элементы симметрии, которые можно вывести из сочетаний порождающих элементов, не пишутся. В качестве порождающих элементов симметрии предпочтение отдается плоскостям.

В литературе по кристаллографии приняты следующие международные символы (символы Германа — Моге-на):

n — ось симметрии n -го порядка;

$\bar{n}$ — инверсионная ось симметрии n -го порядка;

m — плоскость симметрии;

nm — ось симметрии n -го порядка и $\bar{n}$ плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;

$\frac{n}{m}$; n/m — ось симметрии n -го поряд-

ка и перпендикулярная ей плоскость симметрии;

$n2$ — ось симметрии n -го порядка и n осей 2-го порядка, ей перпендикулярных;

$\frac{n}{m}m$; $n/m\bar{m}$ — ось симметрии n -го по-

рядка и плоскости m , параллельные и перпендикулярные ей

(n и $\bar{n}$ могут иметь значения 1, 2, 3, 4, 6).

При пользовании международной символикой необходимо всегда иметь в виду теоремы о сочетании операций симметрии. Так, в символе nm , где буква m , не отделенная чертой от n , означает, что плоскость m проходит вдоль оси n -го порядка, согласно теореме 4 подразумевается, что общее число продольных плоскостей должно быть n . В символе n/m , где m под чертой означает, что единственная плоскость m перпендикулярна оси n , по теореме 2 подразумевается, что если n четное, то кроме оси и плоскости име-

ется еще и центр симметрии. Символ $n2$ означает, что имеется ось 2, перпендикулярная оси n , а из теоремы 3 следует, что число этих осей равно n , где n — порядок оси.

При записи или чтении международного символа чрезвычайно важно соблюдать правила кристаллографической установки и порядок записи: смысл цифры или буквы, означающей элемент симметрии, зависит от того, на какой позиции в символе она поставлена. Правила записи международных символов точечных групп и правила кристаллографической установки сведены в табл. 1.5.

В международной символике различают «координатные» элементы симметрии, проходящие вдоль координатных плоскостей, и «диагональные» — по биссектрисам углов между ними.

В символах всех классов средней категории на первой позиции стоит главная ось симметрии, на второй — координатные элементы симметрии, на третьей — диагональные. Например, символ $4mm$ означает: имеется ось 4-го порядка (ось Z), две координатные плоскости симметрии (XOZ и YOZ) и две плоскости симметрии, проходящие тоже через ось Z и через биссектрисы углов между осями X и Y . Этот символ можно записать и сокращенно: $4mm \equiv 4m$, потому что из теоремы 4 ясно, что если есть плоскость вдоль оси 4, то таких плоскостей четыре.

Разделение на координатные и диагональные элементы симметрии оказывается очень полезным при записи символов пространственных групп (гл. II).

В символе точечной группы для кристаллов высшей категории (кубической сингонии) (см. табл. 1.5) цифра 3 на второй позиции условно символизирует четыре оси 3-го порядка, проходящие по биссектрисам

координатных углов, в отличие от цифры 3 на первом месте, символизирующей одну, единичную ось 3-го порядка в кристаллах тригональной сингонии (см. табл. 1.4). Оси симметрии 4 в кубической сингонии всегда совпадают с осями координат. Оси симметрии 2 и плоскости m могут быть координатными или диагональными. Если число осей 2 или плоскостей m равно трем, то это элементы координатные, если их шесть, то они диагональные. Наконец, если их девять, то из них три являются координатными элементами, а шесть — диагональными. В качестве координатных и диагональных элементов симметрии пишутся преимущественно плоскости, а оси симметрии включаются в символ только в случаях, если нет плоскостей.

Например, символ $m\bar{3}$ расшифровывается так: четыре оси 3 по биссектрисам координатных углов и три координатные плоскости симметрии; по теореме 1, на пересечениях плоскостей появляются три оси 2, а по теореме 2 — на их пересечении добавляется центр. Таким образом, $m\bar{3} \equiv 3L_2 4L_3 \ 3PC$. Сравним с символом $m\bar{3}$ символ $3m$; цифра 3, стоящая на первой позиции, означает единственную главную ось симметрии 3-го порядка, т. е. принадлежность к тригональной сингонии. Буква m , стоящая вслед за этой цифрой, означает три плоскости симметрии, проходящие вдоль оси: $3m \equiv L_3 3P$.

На этом примере видно, что перестановка буквы или цифры в символе с одной позиции на другую полностью меняет смысл символа.

Символы Шенфлиса

Символы Шенфлиса часто используются в физике твердого тела, в оптике, в рентгеноструктурном анализе. Символика Шенфлиса для обозначения 32 классов очень проста и логич-

на (однако менее удобна для обозначения пространственных групп, см. § 18). Применяются следующие обозначения:

C — одна ось симметрии;

D — ось симметрии и оси 2, перпендикулярные ей;

единственная ось всегда считается осью Z . Если осей несколько, то вертикальной считается ось высшего порядка;

добавленные к вертикальной оси плоскости симметрии обозначаются соответственно индексами: v — вертикальные, h — горизонтальные, d — диагональные;

T , O — набор осей симметрии кубических тетраэдра и октаэдра.

Пользуясь этими обозначениями и теоремами о сочетании операций симметрии, записываем:

C_n — одна вертикальная полярная ось порядка n ;

C_{nv} — одна вертикальная полярная ось порядка n и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;

C_{nh} — одна ось порядка n (неполярная) и плоскость симметрии, ей перпендикулярная;

D_n — одна вертикальная ось порядка n и n осей 2-го порядка, перпендикулярных ей;

D_{nh} — одна вертикальная ось n -го порядка, n плоскостей вдоль нее и плоскость симметрии, ей перпендикулярная;

S_n — одна вертикальная зеркально-поворотная ось порядка n (иногда применяют знак C_{ni} , где i — знак инверсионной оси):

$$S_1 = (\bar{2}); S_2 = C_i = (\bar{1});$$

$$S_3 = C_{6i} = (\bar{6});$$

$$S_4 = (\bar{4}); S_6 = C_{3i} = (\bar{3});$$

$V = D_2$ — сочетание трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка;

$V_h = D_{2h}$ — три взаимно перпендику-

лярные оси 2-го порядка и плоскости, перпендикулярные каждой из этих осей;

$V_d = D_{2d}$ — три взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка и диагональные плоскости;

T_d — оси симметрии тетраэдра и диагональные плоскости;

T_h — оси симметрии тетраэдра и координатные плоскости;

O_h — оси симметрии октаэдра и координатные плоскости.

Символы А. В. Шубникова

Система кристаллографических обозначений, предложенная академиком А. В. Шубниковым (1887—1970) и применявшаяся в некоторых советских книгах и журналах, имеет внутреннюю логику, подобную международной системе, но немного отличается от нее по обозначениям.

По А. В. Шубникову, оси n и плоскости m обозначаются так же, как в международной символике. Перпендикулярность обозначается не чертой, а двоеточием, параллельность — точкой. Косая черта, разделяющая два наименования осей, обозначает, что эти оси образуют между собой косой угол. Кроме того, черта над символом оси означает, что эта ось является зеркально-поворотной осью (в отличие от международного символа, где такая же черта означает инверсионную ось). Поэтому символ $\bar{3}$, по Шубникову, имеет то же значение, что и международный символ $\bar{6}$, и, наоборот, шубниковскому символу $\bar{6}$ соответствует международный символ $\bar{3}$. Иногда, чтобы избежать недоразумений, зеркально-поворотные оси в символике Шубникова отмечают волнистой чертой. Остальные значения символики Шубникова можно уяснить из табл. 1.7.

§ 11. ВЫВОД И ОПИСАНИЕ 32 КЛАССОВ СИММЕТРИИ

Для вывода всех возможных классов симметрии кристаллов примем ось симметрии за основной порождающий элемент симметрии. Добавляя поочередно другие порождающие элементы, образуем все возможные их сочетания.

Сначала рассмотрим случаи, когда выбранная ось симметрии является

единичным направлением и остается единичной при добавлении других элементов симметрии. Поскольку в высшей категории нет единичных направлений, отложим пока ее рассмотрение.

Плоскость симметрии может проходить вдоль единичного направления или нормально к нему, но не может располагаться косо, так как, отразившись в косої плоскости, единичное направление повторилось бы, а значит, перестало бы быть единичным. По этой же причине ось 2 может быть перпендикулярна единичному направлению, но не может составлять с ним косої угол; другие оси симметрии вообще не могут сочетаться с единичной осью. Центр симметрии, если он находится на единичном направлении, оставит это направление единичным. Итак, в кристаллах с единичными направлениями, т. е. в низшей и средней категориях, возможны сочетания, приведенные на рис. 57.

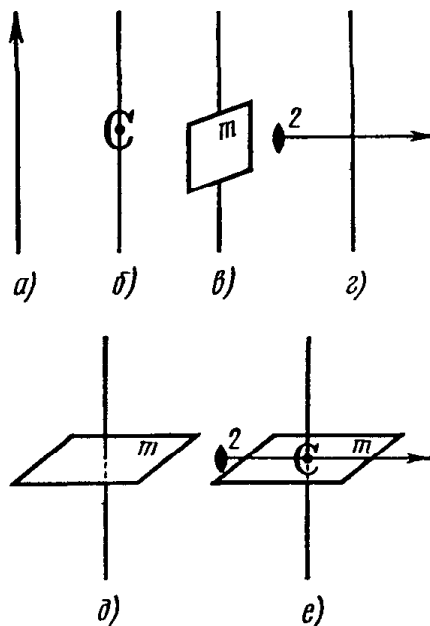
Простейшие, или примитивные, классы симметрии. Имеется только одна ось симметрии n -го порядка вдоль единичного направления (рис. 57, а); все сочетания симметрии приведены в таблице:

Элемент симметрии	Формула симметрии	Символ Шенфлиса	Сингония
1	L_1	C_1	Триклинная
2	L_2	C_2	Моноклинная
3	L_3	C_3	Тригональная
4	L_4	C_4	Тетрагональная
6	L_6	C_6	Гексагональная

Во всех этих классах ось симметрии полярна.

В классе 1 (L_1) вообще нет макроскопической симметрии, все направления не эквивалентны и полярны.

В структуре кристаллов, принадлежащих к этому классу симметрии, имеется единствен-



57.

К выводу классов симметрии средней и низшей категорий

ный элемент симметрии — трансляция (микроскопическая симметрия, см. гл. 11).

Центральные классы симметрии. К единственной оси добавляется центр симметрии (рис. 57, б). При этом ось остается единственной, однако не только эта ось, но и никакое другое направление в кристалле уже не может быть полярным:

Элемент симметрии	Класс симметрии				Сингония
	порождающий	порожденный по теореме 2	международный символ	формула симметрии	символ Шенфлиса
1	—	$\bar{1}$	C	C_1	Триклинная
2	m	$2/m$	$L_2 PC$	C_{2h}	Моноклинная
3	$\bar{3}$	$\bar{3}$	L_3	$C_{3i} = S_6$	Тригональная
4	m	$4/m$	$L_4 PC$	C_{4h}	Тетрагональная
6	m	$6/m$	$L_6 PC$	C_{6h}	Гексагональная

Хотя мы ограничивались сначала простыми осями симметрии, но сочетание $3 + \bar{1}$ уже привело к инверсионной

оси. Класс $\bar{3}$ относят обычно не к центральному, а к инверсионно-примитивным (см. табл. 1.7).

Планальные классы симметрии.

Вдоль порождающей оси симметрии проводится плоскость симметрии (рис. 57, в). По теореме 4, таких плоскостей окажется n :

Элемент симметрии		Класс симметрии			Сингония	
порождающий	порожденный	международный символ	формула симметрии	символ Шенфлиса		
1 2 3 4 6	Плоскость m вдоль оси	n плоскостей вдоль оси	m $mm2$ $3m$ $4mm$ $6mm$	P $L_2 2P$ $L_3 3P$ $L_4 4P$ $L_6 6P$	$C_S = C_{1h}$ C_{2v} C_{3v} C_{4v} C_{6v}	Моноклинная Ромбическая Тригональная Тетрагональная Гексагональная

Во всех планальных классах единственная ось симметрии полярна. В классе m , кроме того, любое направление, лежащее в самой плоскости симметрии, будет единичным и полярным.

Любое направление, не лежащее в плоскости симметрии, может отразиться в ней, а значит, оно уже не будет ни единичным, ни полярным.

Международный символ планального класса ромбической сингонии записывается как $mm2$, потому что по правилам установки в этом случае ось 2 параллельна оси Z , а по правилам записи символа (см. табл. 1.4) элемент симметрии, параллельной оси Z , должен стоять на 3-й позиции.

Символы $4mm$ и $6mm$ можно было

бы записывать и сокращенно, т. е. $4m$ и $6m$, но в символе принято выделять координатные (2-я позиция) и диагональные (3-я позиция) элементы симметрии; причина такого разделения поясняется в § 18. Символ $4mm$ расшифровывается так: ось 4 — главная, единственная ось симметрии $[001]$, вдоль нее проходят две координатные плоскости симметрии (100) и (010) ; между ними проходят две диагональные плоскости симметрии. Аналогично читается символ $6mm$.

Аксиальные классы симметрии получаются, если добавить ось 2 перпендикулярно единственной оси симметрии (рис. 57, г). По теореме 3, таких осей окажется n :

Элемент симметрии		Класс симметрии			Сингония	
порождающий	порожденный	международный символ	формула симметрии	символ Шенфлиса		
1 2 3 4 6	Ось 2, перпендикулярная основной оси	n осей 2	2 222 32 422 622	L_2 $3L_2$ $L_3 3L_2$ $L_4 4L_2$ $L_6 6L_2$	C_2 $D_2=V$ D_3 D_4 D_6	Моноклинная Ромбическая Тригональная Тетрагональная Гексагональная

Класс 2 уже был выведен выше. Напомним, что в основной установке моноклинной сингонии ось 2 параллельна оси Y . Полные символы классов 422 и 622 расшифровываются так же, как полные символы планальных классов: на 2-й позиции стоят координатные, на 3-й — диагональные элементы симметрии.

В аксиальных классах симметрии единственная ось неполярна, потому что ее концы могут совместиться друг с другом поворотом вокруг оси 2. Однако полярные направления в этих кристаллах есть. Так, в классе 32 (класс симметрии кварца) ось 3 не-

полярна, а оси 2 — полярные.

Добавляя к порождающей оси симметрии поперечную плоскость m (рис. 57, д), получим лишь одно новое сочетание — *инверсионно-примитивный* класс $\bar{6}$; для остальных осей новых сочетаний не получится, потому что, по теоремам 2 и 2а, безразлично, что именно добавлять к четной оси симметрии — центр или поперечную плоскость симметрии.

Класс $\bar{6}$ не пишут как $3/m$, потому что этот класс нельзя описать ромбоэдрической решеткой, его относят к гексагональной сингонии:

Элемент симметрии		Класс симметрии			Сингония
порождающий	порожденный	международный символ	формула симметрии	символ Шенфлса	
1	Плоскость m , перпендикулярная единственной оси симметрии	m	P	$C_S = C_{1h}$	Моноклинная
2		$2/m$	L_2PC	C_{2h}	»
3		$\bar{6}$	L_3P	C_{3h}	Гексагональная
4		$4/m$	L_4PC	C_{4h}	Тетрагональная
6		$6/m$	L_6PC	C_{6h}	Гексагональная

Планаксиальные классы симметрии получаются, если к порождающей оси симметрии n -го порядка добавить центры симметрии, параллельные

плоскости симметрии и перпендикулярные оси 2 (рис. 57, е). Для четных осей при этом появятся еще и поперечные плоскости m :

Элемент симметрии		Класс симметрии			Сингония	
порождающий	порожденный	международный символ	формула симметрии	символ Шеффлеса		
1	$\left. \begin{array}{l} \overline{1}, n2 \\ nm \end{array} \right\}$	m	$2/m$	L_2PC	C_{2h}	Моноклинная
2		$—$	mmm	$3L_23PC$	$D_{2h}=Vh$	Ромбическая
3		m	$\overline{3}m$	L_33L_23PC	D_{3d}	Тригональная
4		m	$4/mmm$	L_44L_25PC	D_{4h}	Тетрагональная
6		m	$6/mmm$	L_66L_7PC	D_{6h}	Гексагональная

В планаксиальных классах нет полярных направлений. Символ класса $4/mmm$ можно записывать более подробно: $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, т. е. имеется единственная ось 4, параллельная оси Z ,

и плоскость m , нормальная к ней ($4_{[001]}m_{[001]}$): оси 2 в координатных направлениях $[100]$ и $[010]$ и плоскости m , нормальные к этим осям; оси 2 в диагональных направлениях и плоскости m , нормальные к ним.

Таблица 1.7

Сводка различных обозначений и названий 32 классов симметрии

Международный символ		Формула симметрии	Символ Шенфлиса	Символ Шубникова	Название класса		
сокращенный	полный				по номенклатуре Федоровского института	по Шенфлису	по Гроту
ТРИКЛИННАЯ СИНГОНИЯ							
1	1	L_1	C_1	1	Примитивный	Гемиедрия	Моноэдрический
$\overline{1}$	$\overline{1}$	C	$C_i=S_2$	$\overline{2}$	Центральный	Голоэдрия	Пинакоидальный
МОНОКЛИННАЯ СИНГОНИЯ							
2		L_2	C_2	2	Аксиальный	Гемиедрия	Диедрический осевой
m		P	$C_S=C_{1h}$	m	Планальный	Гемиморфия	Доматический
2/m	$\frac{2}{m}$	L_2PC	C_{2h}	2:m	Планаксиальный	Голоэдрия	Призматический
РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ							
222		$3L_2$	$D_2=V$	2:2	Аксиальный	Энантиоморфная гемиедрия	Ромбо-тетраэдрический
mm2	$2mm=\overline{mm}2$	L_22P	C_{2v}	2·m	Планальный	Гемиморфия	Ромбо-пирамидальный
mmm	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$3L_23PC$	$D_{2h}=V_h$	m·2·m	Планаксиальный	Голоэдрия	Ромбо-дипирамидальный
ТРИГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ							
3		L_3	C_3	3	Примитивный	Ромбоэдрическая тетраэдриа	Тригонально-пирамидальный
$\overline{3}$		$L_3C=L_{3i}$	$C_{3i}=S_6$	$\overline{6}$	Центральный	Гексагональная тетраэдриа	Ромбоэдрический
32		L_33L_2	D_3	3:2	Аксиальный	Энантиоморфная гемиедрия	Тригонально-трапецеэдрический

Продолжение табл. 1.7

Международный символ		Формула симметрии	Символ Шенфлиса	Символ Шубникова	Название класса		
сокращенный	полный				по номенклатуре Федоровского института	По Шенфлису	по Гроту
$3m$		$L_3 3P$	C_{3v}	$3 \cdot m$	Планальный	Гемиморфная гемиэдриа	Дитригонально-пирамидальный
$\overline{3}m$	$\frac{2}{3} \frac{2}{m}$	$L_3 3L_2 3PC$	D_{3d}	$\overline{6} \cdot m$	Планаксиальный	Ромбоэдрическая голоэдриа	Дитригонально-скаленоэдрический

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ

6		L_6	C_6	6	Примитивный	Гексагональная тетартоэдриа	Гексагонально-пирамидальный
$\overline{6}$		$L_3 P$	C_{3h}	$3:m$	Инверсионно-примитивный	Тригонально-параморфная гемиэдриа	Тригонально-дипирамидальный
$6/m$	$\frac{6}{m}$	$L_6 PC$	C_{6h}	$6:m$	Центральный	Пароморфная гемиэдриа	Гексагонально-дипирамидальный
622		$L_6 6L_2$	D_6	$6:2$	Аксиальный	Энантиоморфная гемиэдриа	Гексагонально-трапецоэдрический
$6mm$		$L_6 6P$	C_{6v}	$6 \cdot m$	Планальный	Гемиморфная гемиэдриа	Дигексагонально-дипирамидальный
$\overline{6}m2$		$L_6 i 3L_2 3P$ ($L_3 3L_2 4P$)	D_{3h}	$m \cdot 3:m$	Инверсионно-планальный	Тригональная голоэдриа	Дитригонально-дипирамидальный
$6/mmm$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$L_6 6L_2 7PC$	D_{6h}	$m \cdot 6 \cdot m$	Планаксиальный	Голоэдриа	Дигексагонально-дипирамидальный

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ

4		L_4	C_4	4	Примитивный	Тетартоэдриа	Тетрагонально-дипирамидальный
-----	--	-------	-------	-----	-------------	--------------	-------------------------------

Международный символ		Формула симметрии	Символ Шенфлиса	Символ Шубникова	Название класса		
сокращенный	полный				по номенклатуре Федоровского института	по Шенфлису	по Гроту
$\overline{4}$		L_4 или L_{4i}	$\overline{S}_4$	$\overline{4}$	Иверсионно-примитивный	Тетартоэдри-2-го рода	Тетрагонально-тетраэдрический
$4/m$	$\frac{4}{m}$	L_4PC	C_{4h}	$4:m$	Центральный	Параморфная гемизедрия	Тетрагонально-дипирамидальный
422		L_44L_2	D_4	$4:2$	Аксиальный	Энантиоморфная гемизедрия	Тетрагонально-трапецоэдрический
$4mm$		L_44P	C_{4v}	$4m$	Планальный	Гемиморфная гемизедрия	Дитетрагонально-пирамидальный
$\overline{4}2m$		$L_4\overline{2}L_22P$	$D_{2d}=V_d$	$\overline{4}m$	Иверсионно-планальный	Гемизедрия 2-го рода	Тетрагонально-скаленоэдрический
$4/mmm$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	L_44L_25PC	D_{4h}	$m4:m$	Плантаксиальный	Голоэдриа	Дитетрагонально-дипирамидальный
КУБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ							
23		$3L_24L_3$	T	$3/2$	Примитивный	Параморфная тетартоэдриа	Тритетраэдрический
$m\overline{3}$	$\frac{2}{m} \overline{3}$	$3L_24L_33PC$	T_h	$\overline{6}/2$	Центральный	Гемизедрия	Дидодекаэдрический
432		$3L_44L_36L_2$	O	$\overline{3}/4$	Аксиальный	Энантиоморфная гемизедрия	Триоктаэдрический
$\overline{4}3m$		$3L_44L_36P$	T_d	$3/\overline{4}$	Планальный	Гемиморфная гемизедрия	Гексатетраэдрический
$m\overline{3}m$	$\frac{4}{m} \overline{3} \frac{2}{m}$	$3L_44L_36L_29PC$	O_h	$\overline{6}/4$	Плантаксиальный	Голоэдриа	Гексоктаэдрический

Аналогично, символ $6/mmm$ в полном виде записывается как $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

Мы рассмотрели все возможные сочетания, в которых порождающей бы-

ла простая ось симметрии. Обратимся к инверсионным осям симметрии.

Инверсионно-примитивные классы симметрии:

Международный символ	Формула симметрии	Символ Шенфлиса	Сингония
$\bar{3}$	L_3C	$C_{3i}=S_6$	Тригональная
$\bar{4}$	L_4	S_4	Тетрагональная
$\bar{6}$	L_3P	C_{3h}	Гексагональная

Из этих классов уже были выведены классы $\bar{3}$ и $\bar{6}^*$.

* См. замечание в § 6 о зеркально-поворотных и инверсионных осях.

Два инверсионно-планальных класса были выведены при доказательстве теоремы 6:

Международный символ	Формула симметрии	Символ Шенфлиса	Сингония
$\bar{4}2m$	$L_4^-2L_22P$	$D_{2d}=V_d$	Тетрагональная
$\bar{6}m2$	$L_6^-3L_33P=$ $=L_33L_24P$	D_{3h}	Гексагональная

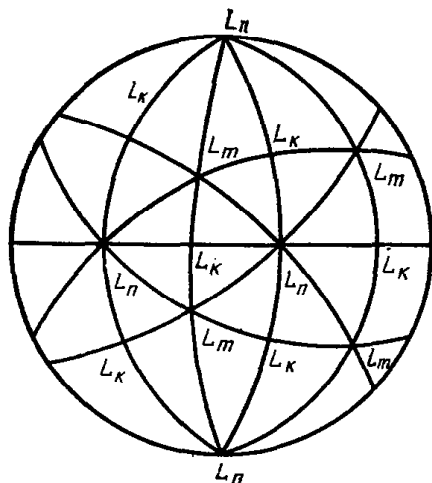
Для кристаллов низшей и средней категорий получилось 27 классов симметрии; все они перечислены в табл. 1.6, 1.7, 1.8.

Таблица 1.8

Разделение 32 классов симметрии по признакам центросимметрии, энантиоморфизма и Лауэ-симметрии

Сингония	Классы симметрии.				
	Энантиоморфные	Неэнантиоморфные		Энантиоморфные	Неэнантиоморфные
Триклинная	1		$\bar{1}$		
Моноклинная	2	m	$2/m$		
Ромбическая				222	$mm2$ $m\bar{m}m$
Тригональная	3		$\bar{3}$	32	$3m$ $\bar{3}m$
Гексагональная	6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$
Тетрагональная	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$
Кубическая	23	$m\bar{3}$		432	$\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$
	Нецентросимметричные		Центросимметричные	Нецентросимметричные	Центросимметричные

Примечание. Классы, объединенные в прямоугольную рамку, принадлежат к одному Лауэ-классу.



58. Выходы пересекающихся осей симметрии L_m , L_n , L_k на сферу проекций

Выведем теперь классы симметрии кристаллов высшей категории, где нет единичных направлений и обязательно есть несколько осей симметрии порядка больше 2. В многограннике все эти оси пересекаются в одной точке.

Пусть имеются две порождающие оси симметрии L_n и L_m . Проведем сферу из точки пересечения этих осей, как из центра. По теореме Эйлера (§ 8), две оси симметрии порождают третью ось симметрии L_k . Проведя все симметричные повороты вокруг всех трех осей симметрии, получим пучок эквивалентных прямых, которые на поверхности сферы дадут n выходов оси L_n , m выходов оси L_m и k выходов оси L_k (рис. 58). Соединив точки выхода осей дугами, получим на поверхности сферы систему сферических треугольников. Возможные сочетания углов этих треугольников ограничены следующими условиями:

1) поскольку оси могут быть только 2, 3, 4, 6, углы треугольников принимают только значения 90, 60, 45 и 30°. Но поскольку у двух осей порядок должен быть больше 2 (высшая категория), лишь одна вершина треугольника может быть выходом оси 2;

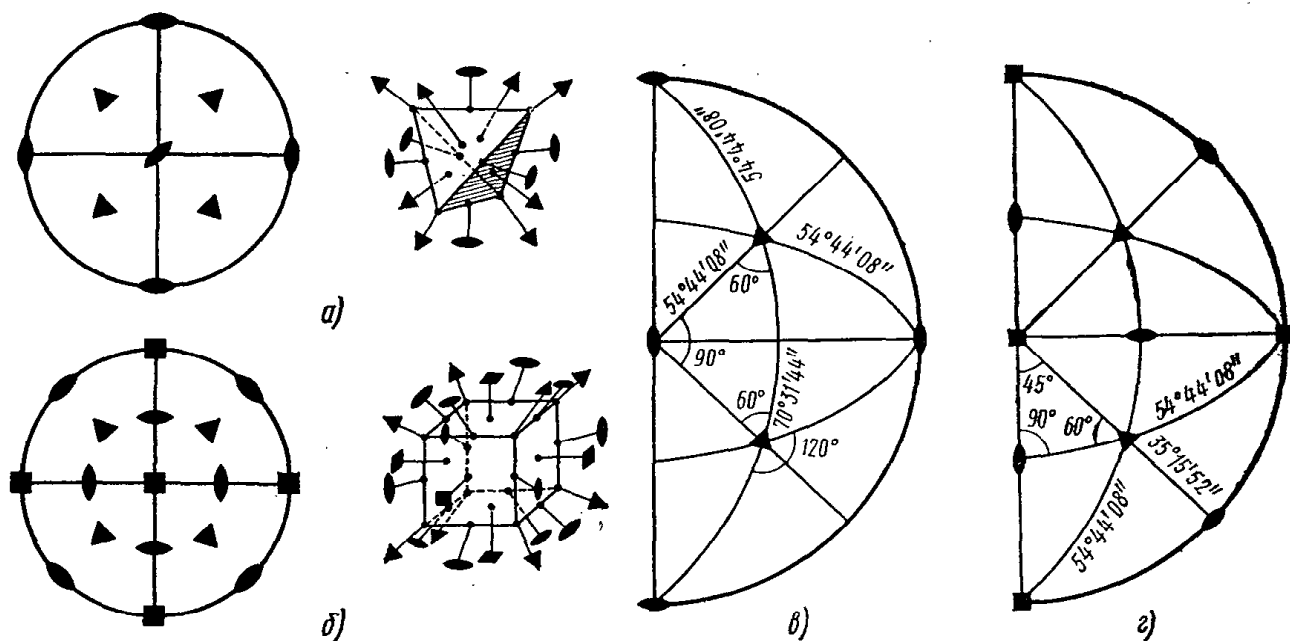
2) из сферической геометрии известно, что сумма углов сферического треугольника должна быть больше $2d$ и меньше $6d$. Ни одна из осей не может быть осью 6, потому что если один из углов треугольника равен 30°, то даже при максимальных значениях остальных углов сумма углов треугольника окажется меньше 180°, что невозможно.

Всем этим ограничениям удовлетворяют только два сочетания, соответствующие осям симметрии тетраэдра и октаэдра (рис. 59):

Углы	Оси	Многогранник	Класс симметрии	
			международный символ	символ Шенфлиса
$60^\circ + 60^\circ + 90^\circ$	3, 3, 2	Тетраэдр	23	T
$45^\circ + 60^\circ + 90^\circ$	4, 3, 2	Октаэдр	432	O

С осями координат у тетраэдра совпадают три оси 2, у октаэдра, так же как и у куба, — три оси 4. Цифра 3 на второй позиции в символе 23 или 432 означает наличие четырех осей 3, проходящих через вершины куба или центры граней октаэдра или через вершину и центр противоположной грани тетраэдра. Цифра 2 на третьей позиции означает шесть диагональных осей 2 октаэдра или куба.

Остальные классы кубической сингонии можно вывести так же, как это сделано для низшей и средней категорий, т.е. добавлением поочередно центра симметрии или плоскостей симметрии. Плоскости можно добавлять лишь двумя способами: три координатные плоскости или шесть диагональных. Расположить плоскости иначе нельзя, потому что на пересечениях плоскостей



тей появились бы новые оси. Оси 2 добавлять нельзя, так как все возможные сочетания осей уже исчерпаны. Плоскости, нормальные к осям 2 или 4, дадут центр симметрии (теорема 2).

Приведем все сочетания:

59.

Два возможных сочетания осей симметрии кубической сингонии для кристаллического многогранника:

a — тетраэдра ($23 = T = 3L_2 4L_3$); b — куба или октаэдра ($432 = O = 3L_4 4L_3 6L_2$).

Углы между выходами осей симметрии тетраэдра (a) и куба (b) на стереографической проекции. Изображена только половина верхней части проекции (вторая половина ей симметрична).

Элементы симметрии			Класс симметрии		
порождающий	порожденный		международный символ	формула симметрии	символ Шенфлиса
23	$\bar{4}$	Три координатные плоскости	$m\bar{3}$	$3L_2 4L_3 PC$	T_h
	Плоскость m вдоль оси 2	$\bar{4}$	$m\bar{3}$	»	»
	Плоскость m вдоль оси 3	Шесть диагональных плоскостей; вместо осей 2 оси 4	$\bar{4}3m$	$3L_4 4L_3 6P$	T_d
432	$\bar{4}$	Три координатные плоскости; шесть диагональных плоскостей	$m\bar{3}m$	$3L_4 4L_3 6L_2 9PC$	O_h
	Плоскость m вдоль оси 4	Центр симметрии	$m\bar{3}m$	»	»
	Плоскость m вдоль оси 3	Три координатные плоскости; центр симметрии	$m\bar{3}m$	»	»

Окончательно для кубической сингонии получаем пять классов симметрии, которые классифицируются так:

Есть плоскости m			Нет плоскостей m	
Есть ось 4	Нет оси 4		Есть ось 4	Нет оси 4
	Есть центр симметрии	Нет центра симметрии		
$m\bar{3}m$	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	23

Класс $m\bar{3}m$ — наиболее симметричный. Классы 23 , 432 и $\bar{4}3m$ — ацентрические, т. е. в них могут быть полярные направления.

Выведенные 32 класса исчерпывают все возможные сочетания элементов симметрии кристаллографических многогранников.

В табл. 1.6, 1.7 и 1.8 даны полные сводки 32 классов симметрии и их распределения по сингониям, а на рис. 60 и 61 приведены схематические изображения и стереографические проекции комплексов элементов симметрии каждого класса. Названия классов симметрии по номенклатуре Федоровского института, приведенные в табл. 1.7, пояснены при выводе, в системе Грота — даются по общей простой форме, рассмотренной в § 12. Система названий по Шенфлису поясняется на с. 53, 54.

Классификация и номенклатура 32 классов и простых форм кристаллов были даны в 1891 г. в курсе кристаллографии русского кристаллографа Евграфа Степановича Федорова (1853—1919). Эту номенклатуру принял, несколько видоизменив ее, немецкий кристаллограф П. Грот (1843—1927), автор первой пятитомной сводки по кристаллографии и ряда учебников, широко распространенных в конце XIX и начале XX в. Номенклатура, употребляющаяся в сводке Грота, была при-

нята в большинстве руководств по кристаллографии до середины XX в. В 1924 г. в Федоровском Институте кристаллографии, минералогии и учении о полезных ископаемых при Ленинградском горном институте под руководством проф. А. К. Болдырева (1883—1946) была разработана новая, более рациональная кристаллографическая номенклатура, которая в настоящее время является наиболее распространенной.

Кроме деления на сингонии 32 класса симметрии можно группировать по более крупным подразделениям, как показано в табл. 1.8.

Наличие или отсутствие центра симметрии. В классах с центром симметрии не может быть полярных направлений, а значит, не может быть и физических свойств, характеризующих полярной симметрией (пироэлектричество, пьезоэлектричество, электрооптический эффект и др., см. гл. IV).

В классах без центра симметрии полярными являются все направления, кроме перпендикулярных осям четного порядка и плоскостям симметрии и кроме совпадающих с инверсионными осями.

Энантиоморфизм. Энантиоморфными называются многогранники, у которых симметрия и форма совершенно одинаковы, но совместить их друг с другом можно только путем отражения в плоскости симметрии: один из многогранников правый, другой — левый (см. рис. 82). Энантиоморфные формы могут существовать лишь в примитивных и аксиальных классах всех сингоний, т. е. в классах, в которых есть оси симметрии, но нет плоскостей симметрии. Правые и левые кристаллы одного и того же вещества совершенно одинаковы по физическим свойствам, за исключением свойств, связанных с вращением; так, например, энантиоморфные вещества вращают плоскость поляризации: правые кристаллы — вправо, левые — влево.

Лауэвские классы симметрии. Симметрия рентгенограммы складывается

Категория	Сингония	К Л А С С						
		Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксиальный	Планальный	Инверсионно-планальный	Аксиально-центральный
Низшая	Триклинная	1		$\bar{1}$				
	Моноклинная				2 	m		$\frac{2}{m}$
	Ромбическая				222 	mm2		mmm
Средняя	Тригональная	3 		$\bar{3}$ 	32 	3m		$\frac{3}{m}$
	Гексагональная	6 	$\bar{6}$ 	$\frac{6}{m}$ 	622 	6mm	$\frac{6}{m}2$	$\frac{6}{m}mm$
	Тетрагональная	4 	$\bar{4}$ 	$\frac{4}{m}$ 	422 	4mm	$\frac{4}{2}m$	$\frac{4}{m}mm$
Высшая	Кубическая	23 		$m\bar{3}$ 	432 	$\frac{4}{3}m$		$m\bar{3}m$

из симметрии кристалла и симметрии фотографической пластинки. По лауэграмме нельзя определить наличие или отсутствие центра симметрии. В один лауэвский класс симметрии объединяются классы, отличающиеся друг от друга только наличием или отсутствием центра симметрии.

Точечные группы симметрии

Понятие класса симметрии кристалла эквивалентно понятию *точечной груп-*

60.

Комплексы элементов симметрии 32 классов

ны симметрии. Понятие группы дается в математике следующим образом.

Множество различных элементов $a, b, c, \dots$ составляет математическую группу, если оно удовлетворяет следующим условиям:

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

К Л А С С						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксиальный	Планальный	Инверсионно-планальный	Аксиально-центральный
1 	$\bar{1}$ 					
			2 	m 		$\frac{2}{m}$
			222 	$mm2$ 		mmm
3 	$\bar{3}$ 		32 	$3m$ 		$\bar{3}m$
6 	$\bar{6}$ 	$\frac{6}{m}$ 	622 	$6mm$ 	$\bar{6}m2$ 	$6/mmm$
4 	$\bar{4}$ 	$\frac{4}{m}$ 	422 	$4mm$ 	$\bar{4}2m$ 	$4/mmm$
23 		$m\bar{3}$ 	432 	$\bar{4}3m$ 		$m\bar{3}m$

61.

Стереографические проекции элементов симметрии 32 классов

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

3) в множестве существует единич-

ный (нейтральный) элемент e такой, что $ae = ea = a$;

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

Всем этим условиям удовлетворяет любой из 32 классов симметрии. Эле-

ментами множества здесь являются симметричные преобразования, а операцией умножения* элементов группы — последовательное применение этих преобразований.

В самом деле:

1) два последовательно проведенных симметричных преобразования эквивалентны третьему симметричному преобразованию (см., например, теорему 1 или 5, § 8);

2) конечный результат этих преобразований не зависит от очередности их проведения (см., например, теоремы 2, 2а, 2б, § 8);

3) единичным элементом для любого класса симметрии можно считать поворот вокруг оси симметрии I ;

4) если a — правый поворот вокруг оси симметрии на угол $2\pi/n$, то a^{-1} — такой же левый поворот. Сумма правого и левого одинаковых поворотов эквивалентна полному повороту вокруг оси I , так что $aa^{-1} = a^{-1}a = e$.

Таким образом, преобразования симметрии кристаллографического класса образуют *математическую группу*. Эта группа называется точечной, потому что симметричные преобразования кристаллического многогранника оставляют на месте по крайней мере одну его точку, в которой пересекаются все элементы симметрии. При этом, конечно, предполагается, что многогранник не перемещается параллельно самому себе.

Кратность (порядок) точечной группы симметрии определяет максимальное количество эквивалентных точек, которое можно получить из одной точки, преобразуя ее всеми операциями симметрии, входящими в группу. Кратность соответствует числу граней общей простой формы, характеризующей группу (см. § 12).

* Умножение в теории групп не эквивалентно алгебраическому или арифметическому умножению.

Большую роль в кристаллографии играет также понятие подгруппы. Группа является подгруппой другой группы, если все элементы симметрии первой группы входят в состав элементов симметрии второй группы и если их множество само образует группу (при одинаковом выборе правил сочетания).

В каждой сингонии есть одна группа высшего порядка, так называемая *голоэдрия* (голоэдрический класс симметрии).

Все остальные классы симметрии, так называемые *мероздрические*, в каждой сингонии являются подгруппами голоэдрического класса.

У *гемиздрических* классов кратность вдвое меньше, чем у голоэдрических, у *тетартоэдрических* — в 4 раза, у *огдоэдрических* — в 8 раз меньше. Так, для кубической сингонии классификация групп такова:

	Группа	Кратность	Общая простая форма (в скобках число граней)
Голоэдрия	$m\bar{3}m$	48	Сорокавосьмигранник (48)
Гемиздрия	$m\bar{3}$	24	Дододекаэдр (24)
	$4\bar{3}2$	24	Пентагонтриоктаэдр (24)
Тетартоэдрия	$\bar{4}3m$	24	Гексатетраэдр (24)
	$2\bar{3}$	12	Пентагондододекаэдр (12)

Для средней и низшей категорий вводится еще понятие *гемиморфии*, т. е. уменьшения кратности вдвое, причем в многограннике сокращается поперечная плоскость симметрии, а главная ось становится полярной. Так, класс 4 (тетрагональная пирамида) является гемиморфным по отношению к классу $4/m\bar{3}m$ (тетрагональная дипирамида).

Эти понятия нашли отражение в

названиях классов симметрии, приведенных в табл. 1.7.

32 кристаллографические точечные группы симметрии, в свою очередь, являются подгруппами предельных групп симметрии (см. § 34), т. е. точечных групп, в которые входят оси симметрии бесконечного порядка.

Примеры распределения кристаллов по классам симметрии

В настоящее время изучены структуры примерно двадцати тысяч кристаллических веществ. Распределение их по сингониям и классам симметрии очень неравномерно. Как правило, чем проще структура кристалла, тем выше его симметрия. Металлы кристаллизуются почти исключительно в кубической и гексагональной сингониях, ионные и полупроводниковые кристаллы — преимущественно в этих же двух сингониях. Органические вещества с их сложными структурами, наоборот, имеют тенденцию к низко-симметричным сингониям.

В пределах каждой сингонии распределение по классам симметрии тоже неравномерно*. Самый богатый из 32 классов — класс $2/m$, включающий более 20% всех изученных веществ. Второй по распространенности класс $m\bar{3}m$, ему почти не уступает класс mmm .

Класс $m\bar{3}m$ (19%) охватывает все металлы кубической симметрии: медь, серебро, золото, алюминий, торий, палладий, свинец, γ -железо и др.; многие интерметаллиды, полупроводники со структурой алмаза, т. е. германий, кремний, алмаз, серое олово; многие полупроводниковые соединения; ионные кристаллы — NaCl , KCl , LiF , AgCl , NaI и др.; гранаты, шпинели,

квасцы, магнетит, флюорит и др.; сегнетоэлектрики со структурой перовскита.

Класс $\bar{4}3m$ (2,5%) — полупроводники со структурой сфалерита, в том числе ZnS , GaAs , InSb , CaP , ZnTe и др.; уротропин, тетраэдрит.

Класс 23 ($\sim 1\%$) — германат висмута.

Класс $6/mmm$ (4%) — все гексагональные металлы: бериллий, кобальт, магний, тантал, цинк, кадмий, висмут, титан и другие и их соединения; некоторые интерметаллиды; графит, тридимит, борнитрид, никельарсенид.

Класс $6mm$ (1%) — полупроводники со структурой вюрцита: CdS , ZnS и др.; карбид кремния; иодистое серебро.

Класс $\bar{3}m$ (5%) — корунд, кальцит, гематит, мышьяк, сурьма, висмут, теллуриды и селениды Bi и Sb и их твердые растворы; селитра; тетрадимит Bi_2Te_3 .

Класс $3m$ (1%) — турмалин, метаниобат лития, танталат лития, прустит, пираргирит; молибденит MoS_2 .

Класс 32 (1%) — кварц, киноварь, теллур, селен, уран.

Класс $4/mmm$ (7%) — рутил и анатаз TiO_2 , циркон, HgCl_2 , MgF_2 , белое олово.

Класс $\bar{4}2m$ (1%) — дигидрофосфат калия (КДП), дигидрофосфат аммония (АДП) и ряд изоморфных им электрооптических и сегнетоэлектрических кристаллов; тройные полупроводниковые соединения типа CuFeS_2 .

Класс $4mm$ ($< 0,5\%$) — тетрагональная фаза титаната бария и сходных с ним сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Класс $4/m$ (1,5%) — бор, вольфрамат кальция (шеелит), молибдат гадолиния.

Класс mmm (13%) — арагонит, топаз, бензол, уксусная кислота, под- α -сера.

*Перечисление кристаллов здесь не исчерпывающее, а процентные соотношения приближительные.

Класс $mm2$ (3%) — резорцин, пикриновая кислота, каламин; параэлектрическая фаза кристаллов типа KDP; $SbSI$, KIO_3 .

Класс 222 (7%) — сегнетова соль в параэлектрической фазе; полупроводниковые соединения $CdSb$ и $CdZn$ и их сплавы; эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; бензофенон.

Класс $2/m$ (22%) — гипс, ортоклаз, тальк, слюды, нафталин, антрацен, бура.

Класс 2 (4%) — сегнетова соль в сегнетоэлектрической фазе; триглицинсульфат (TГС), триглицинселенат (TГСе) и изоморфные им кристаллы; винная кислота, сахар, сульфат лития, этилендиаминтартрат (ЭДТ); аскорбиновая кислота.

Класс 1 (3%) — медный купорос, плагиоклазы, кианит.

Классы 432, 6, 3, 4 чрезвычайно бедны представителями, а в классе 6 кристаллизуется лишь одно вещество, но его структура недостоверна.

§ 12. ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

Простой идеальной формой кристалла называется многогранник, все грани которого можно получить из одной грани с помощью преобразований симметрии, свойственных точечной группе симметрии данного кристалла. Для всех граней простой формы идеального кристалла скорости роста одинаковы, все грани кристаллографически равны.

В понятие кристаллографического равенства включается случай, когда грани равны по величине, но антипараллельны, т. е. симметрично преобразуются друг в друга с помощью отражения в центре инверсии (см. рис. 41).

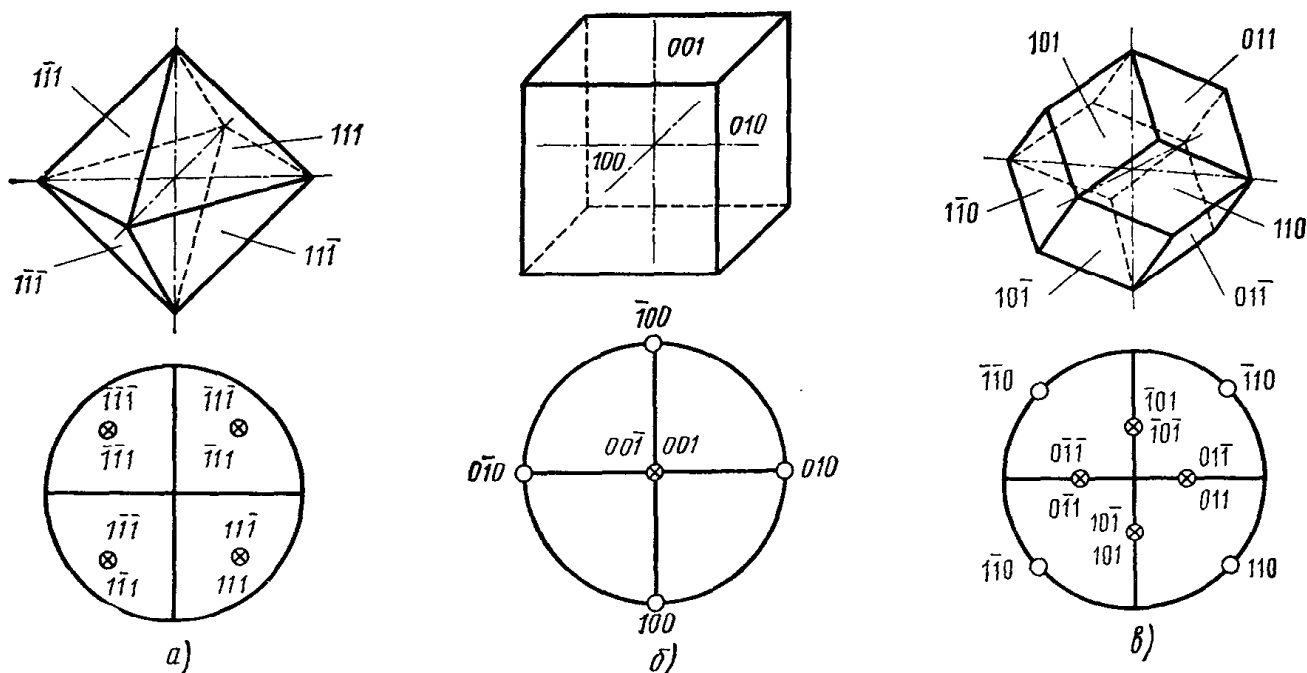
Простую форму определяют также как совокупность симметрично эквивалентных плоскостей, получаемых из одной плоскости, если размножить ее с помощью операций симметрии, свойственных данному классу симметрии.

В § 5 говорилось, что угловые соотношения в кристалле не изменятся, если мысленно перенести грань параллельно самой себе. Мысленно перенеся грани простой формы так, чтобы они пересеклись, получим пучок симметрично эквивалентных плоскостей.

Для вывода симметрично эквивалентных граней воспользуемся гномостереографической проекцией.

Рассмотрим, например, кристалл, принадлежащий к классу $m\bar{3}m$ (рис. 62*). Выберем грань (111) в качестве исходной и размножим ее всеми операциями симметрии этого класса, т. е. $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ (см. рис. 59, 61). Повороты вокруг оси 4_z , т. е. $[001]$, дадут грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ (кружки), отражения в плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью чертежа, — грани $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (крестики). Размножив эти грани с помощью любого из остальных отражений или поворотов, можно убедиться в том, что все дальнейшие преобразования приведут лишь к повторению этих же граней, и мы не получим новых граней. Таким образом, из грани (111), проводя все преобразования симметрии класса $m\bar{3}m$, получим восемь граней, которые все одинаково наклонены к осям координат и в совокупности образуют октаэдр (рис. 62, а). Знакомая в § 11 с этим многогранником, мы уже убедились, что в нем существуют все элементы симметрии класса $m\bar{3}m$. Символы всех восьми граней октаэдра (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ можно объединить одним символом, записав его не в круглых, а в фигурных скобках: $\{111\}$. Символ в фигурных скобках означает совокупность всех симметрично эквивалентных гра-

* На рис. 62 и следующих для простоты чертежа кристаллографические символы даются без скобок.



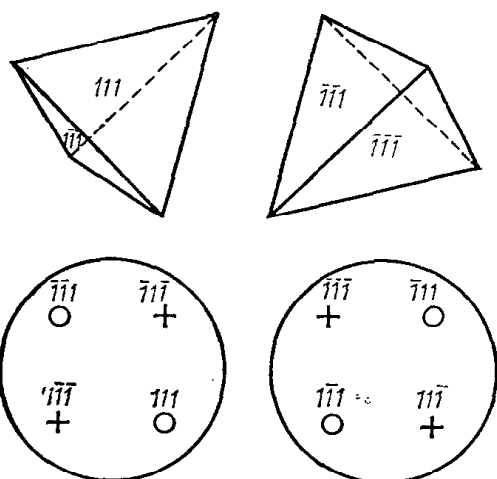
62. Три простые формы для класса $m\bar{3}m$ и их гномостереографические проекции

(100), $(0\bar{0}1)$, $(0\bar{1}0)$, $(\bar{1}00)$. Символ совокупности граней куба $\{100\}$ (рис. 62, б).

Расположив исходную грань на выходе оси 2 и размножив ее с помощью всех операций симметрии класса $m\bar{3}m$, получим 12 граней ромбического додекаэдра $\{110\}$ (рис. 62, в).

Итак, куб, октаэдр, ромбический додекаэдр — простые формы, свойственные кристаллам, принадлежащим классу $m\bar{3}m$. Ниже мы увидим, что есть и другие простые формы, свойственные этому классу; число граней у них 12, 24 и 48 (соответственно кратностям подгрупп) (см. рис. 69).

Посмотрим теперь, совместима ли с симметрией класса $m\bar{3}m$ симметрия кубического тетраэдра. Изобразим на стереографической проекции четыре грани: (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$; две грани попадают на верхнюю полусферу проекции, а две — на нижнюю (рис. 63). Нетрудно видеть, что если мы отразим эти грани, например, в плоскости симметрии (001) , совпадающей с плоскостью чертежа, или повернем вокруг оси 4 (все эти элементы симметрии есть в классе $m\bar{3}m$), то



63. Тетраэдр и его гномостереографическая проекция

ней, принадлежащих данной простой форме.

Размножив таким же образом с помощью всех преобразований симметрии класса $m\bar{3}m$ грань (001) , расположенную на выходе оси 4, получим шесть граней куба: (001) , (010) ,

кроме этих четырех граней сразу появятся еще четыре грани: $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$. Но это означает, что получится не тетраэдр, а октаэдр. Симметрия тетраэдра не соответствует классу $m\bar{3}m$, значит, в этом классе тетраэдр существовать не может. Симметрия тетраэдра отвечает классу 23 : размножив грань (111) всеми операциями класса 23 , мы получим только четыре грани (см. рис. 63; ср. с рис. 59).

Таким образом, каждый класс симметрии характеризуется соответствующими ему простыми формами.

Вид простой формы и число ее граней зависят от того, как расположены эти грани по отношению к элементам симметрии. Так, в классе $m\bar{3}m$, задав исходную грань на круге проекции в точке, где выходит ось 4 и пересекаются четыре плоскости симметрии, мы получили простейшую форму — куб $\{100\}$ с наименьшим числом граней (6). Исходная грань октаэдра $\{111\}$ (8 граней) расположена на выходе оси симметрии 3 , в этой же точке пересекаются три плоскости симметрии. Задав исходную грань на выходе оси 2 и пересечении двух плоскостей симметрии, получим ромбический додекаэдр $\{110\}$ (12 граней). Нетрудно видеть, что чем меньшее число элементов симметрии проходит через исходную грань, тем больше число симметрично повторяемых граней получающегося многогранника. Если задать грань в самом общем положении, где нет выходов никаких элементов симметрии, то в классе $m\bar{3}m$ получим 48-гранник $\{hkl\}$ (рис. 69).

На этом примере можно пояснить различие между общей и частной простыми формами кристалла. Частная простая форма получается, если исходная грань располагается параллельно или перпендикулярно осям или плоскостям симметрии кри-

сталла или если она образует одинаковые углы с двумя равными элементами симметрии.

Общая простая форма получается, если исходная грань задана в общем положении, т. е. не на элементах симметрии.

В каждом классе симметрии может быть одна общая форма и несколько частных форм. Одна и та же простая форма может встретиться в нескольких классах симметрии; например, куб — частная простая форма для всех классов кубической сингонии (подробнее об этом см. в § 14).

Чем сложнее форма, чем больше у нее симметрично эквивалентных граней, тем сложнее ее символ. Простым формам и с малым числом граней отвечают самые простые символы.

Число граней общей простой формы соответствует кратности точечной группы, а число граней частных простых форм — кратностям ее подгрупп (см. § 11).

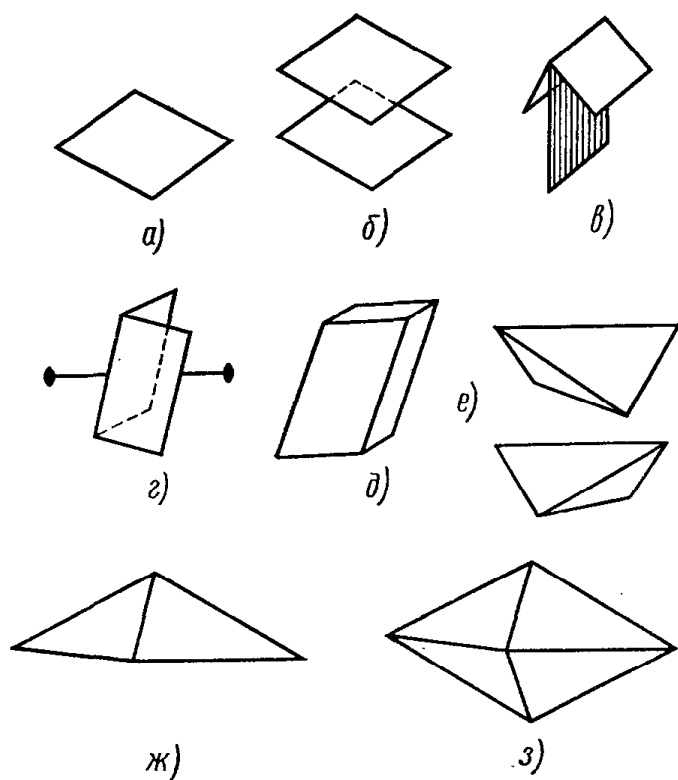
Всего существует 47 простых форм кристаллов*. Приведем их описания.

Для кристаллов низшей и средней категории возможны 22 простые формы (рис. 64—69).

Моноэдр — форма, состоящая всего из одной грани. *Пинакоид* состоит из двух параллельных граней. *Диэдр* состоит из двух граней. Различают диэдр осевой (сфеноид), в котором две грани пересекаются друг с другом по оси симметрии 2-го порядка, и диэдр плоскостной (дóма), в котором две грани связаны между собой плоскостью симметрии.

Следующие формы — пирамиды,

* В начале изучения кристаллографии одним из наиболее запугивающих и отталкивающих обстоятельств считают названия простых форм, но их устрашающая громоздкость оказывается элементарно простой, если знать перевод двух десятков греческих слов, большую часть которых учащиеся усваивают еще в средней школе (см. сноску на с. 47).



64.

Простые формы низшей категории:

a — моноэдр; *б* — пинакоид; *в*, *г* — диэдры плоскостной (дбма) и осевой (сфеноид); *д* — ромбическая призма; *е* — ромбические тетраэдры, правый и левый; *ж*, *з* — ромбические пирамида и дипирамида

призмы, дипирамиды и дипризмы (рис. 65) — различаются по сингониям в зависимости от порядка оси и формы сечения, перпендикулярного главной оси: тригональные — в сечении равносторонний треугольник (*тригон*), тетрагональные — в сечении квадрат (*тетрагон*), гексагональные — в сечении правильный шестиугольник (*гексагон*).

Грани призм пересекаются по ребрам, параллельным главной оси, пирамид — по ребрам, сходящимся в одной точке на главной оси.

В планальных классах симметрии, в которых кроме главной оси есть еще и плоскости, проходящие вдоль этой оси, возможны также *дипризмы* и *дипирамиды*: каждая грань призмы или пирамиды удвоена, сечения, нормальные к главной оси, представля-

ют собой *дитригон*, *дитетрагон* и *дигексагон* (см. рис. 65). Удвоение сторон здесь не повышает симметрии многоугольника: шесть сторон дитригона связаны между собой не осью 6, а осью 3; то же можно сказать о дитетрагоне и дигексагоне: у них равны друг другу углы не соседние, а чередующиеся через один. Соответственно получаются дитригональные, дитетрагональные и дигексагональные призмы и пирамиды.

В ромбической сингонии форма, у которой грани параллельны оси 2, — это уже описанный диэдр («дигональная призма»). Удвоение граней диэдра дает *ромбическую призму*, сечение которой имеет форму ромба. Сечение ромбической пирамиды также имеет форму ромба.

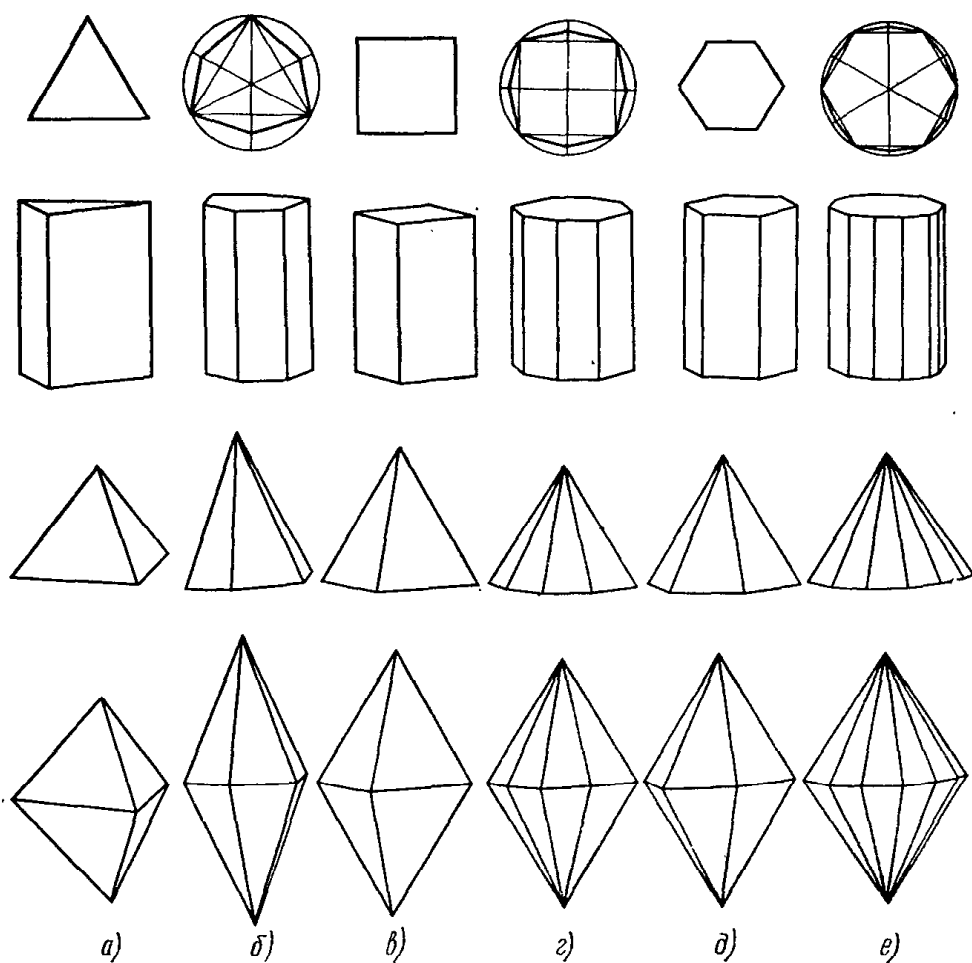
Добавление плоскости, нормальной к главной оси, превращает пирамиды в дипирамиды — ромбическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную (см. рис. 65).

В зависимости от положения граней относительно осей *X* и *Y* различают призмы и пирамиды *первого, второго и третьего родов* (рис. 66).

Возможны еще четыре простые формы: *тетраэдр* (рис. 63), *трапецоэдр* (рис. 67), *ромбоэдр* и *скаленоэдр* (рис. 68).

Тетраэдр — это замкнутый четырехгранник. Грани тетрагонального тетраэдра — равнобедренные треугольники, а сечение, нормальное к оси 4, — квадрат (тетрагон). Грани ромбического тетраэдра — косоугольные треугольники, а сечение, нормальное к оси 2, — ромб. На рис. 64, *е* изображены два ромбических тетраэдра; их симметрия и форма совершенно одинаковы, но совместить их друг с другом можно только путем отражения в плоскости симметрии: один из тетраэдров — левый, другой — правый.

Такие две зеркально равные формы называются *энантиоморфными*.



Энантиоморфные формы могут существовать лишь в примитивных и аксиальных видах симметрии всех сингоний, не имеющих продольных плоскостей симметрии (см. табл. 1.8).

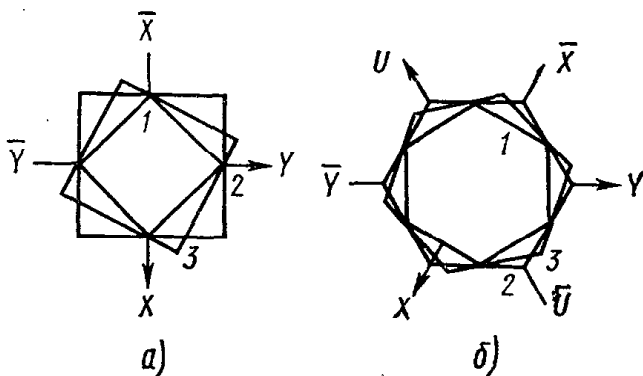
Трапецоэдры — тригональный, гексагональный и тетрагональный — также могут быть правыми и левыми (см. рис. 67). Грани трапецоэдра — четырехугольники с двумя равными смежными сторонами. Эти грани расположены под косыми углами к главной оси и составляют неравные углы с осями 2, перпендикулярными главной оси. Верхняя и нижняя «пирамидки» трапецоэдров, связанные друг с другом поворотом вокруг оси 2, повернуты друг относительно друга на угол, не фиксированный операциями симметрии кристалла. В этом состоит отличие трапецоэдров от дипирамид, с которыми их легко спутать.

Трапецоэдры разных сингоний, так же как призмы и пирамиды, различаются по форме сечения.

65.

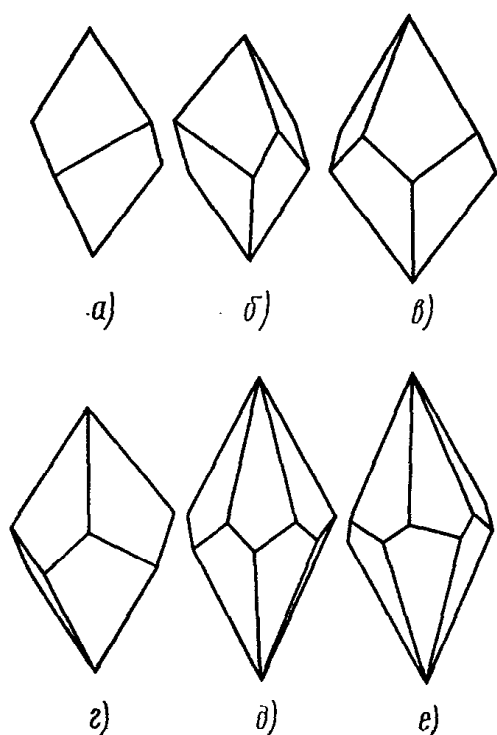
Призмы, пирамиды и дипирамиды средней категории (верхний ряд — их сечения):

a — тригональная; *б* — дитригональная; *в* — тетрагональная; *г* — дитетрагональная; *д* — гексагональная; *е* — дигексагональная



66.

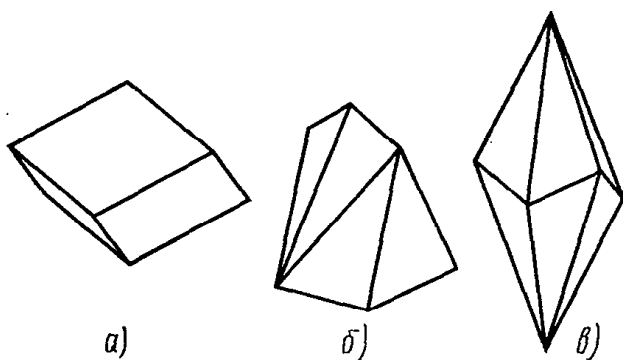
Сечения тетрагональных (*a*) и гексагональных (*б*) форм первого, второго и третьего родов



67.

Трапецоэдры:

a, б — тригональный, правый и левый; *в, г* — тетрагональный, правый и левый; *д, е* — гексагональный, правый и левый



68.

Ромбоэдр (*a*); скаленоэдры: тригональный (*б*) и дитригональный (*в*)

Ромбоэдр (рис. 68, *a*) — это как бы куб, вытянутый или сжатый по одной из осей 3. Его шесть граней имеют форму ромбов, причем верхняя тройка ромбов повернута относительно нижней тройки ромбов на 60° вокруг главной оси.

Скаленоэдры — тетрагональный и тригональный — образованы гранями, имеющими форму неравносторонних треугольников (рис. 68, *б, в*).

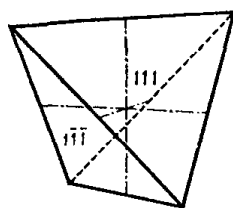
Тетрагональный скаленоэдр можно описать как дитетрагональный тетраэдр («преломленный тетрагональный тетраэдр»), т. е. как форму, полученную удвоением граней тетрагонального тетраэдра. Аналогично, тригональный скаленоэдр («дитригональный скаленоэдр», «преломленный ромбоэдр») образуется при удвоении граней ромбоэдра. При этом удвоение граней тетраэдра и ромбоэдра происходит так, что грань делится пополам вдоль нормальной к ней плоскости симметрии. Поэтому в скаленоэдрах верхняя и нижняя пирамиды повернуты друг относительно друга на угол, равный половине элементарного угла поворота вокруг главной оси, пара верхних граней расположена симметрично между двумя парами нижних граней. В этом состоит характерное отличие скаленоэдров от трапецоэдров и дипирамид.

Мы перечислили 22 простые формы кристаллов низших и средних сингоний. Моноэдр, диэдр, пинакоид, призмы, дипризмы, пирамиды являются незамкнутыми, *открытыми формами*, а тетраэдры, дипирамиды, трапецоэдры, скаленоэдры и ромбоэдр — *закрытыми*. Закрытые формы полностью замыкают пространство, а открытые не замыкают его и могут появиться лишь в комбинации с другими простыми формами.

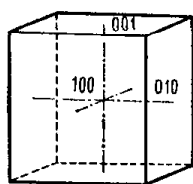
В высшей категории все простые формы закрытые. Основные из них — куб (гексаэдр), октаэдр, тетраэдр. Остальные простые формы кубической сингонии можно получить из этих, удваивая, утраивая, учетверяя и даже ушестеряя число их граней (рис. 69).

У тетраэдра кубической сингонии грани — равносторонние треугольники.

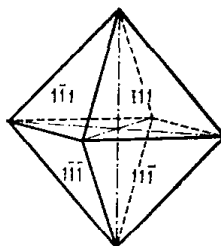
«Надстраивая» на гранях тетраэдра по три треугольника, четырехугольника, пятиугольника, получаем тригонтритетраэдр, тетрагонтритетраэдр, пентагонтритетраэдр. Еще одна форма — гексатетраэдр — образуется, если над-



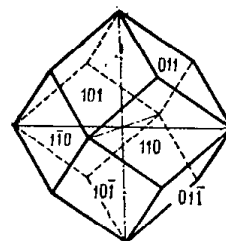
Тетраэдр



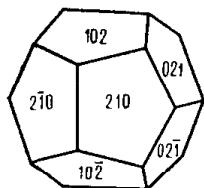
Куб



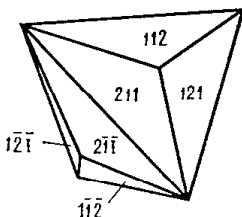
Октаэдр



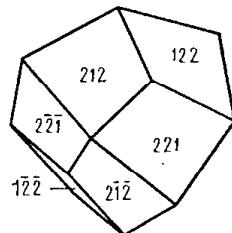
Ромбический додекаэдр



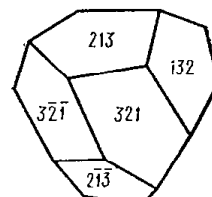
Пентагондодекаэдр



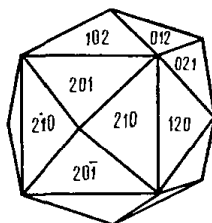
Тригонтритетраэдр



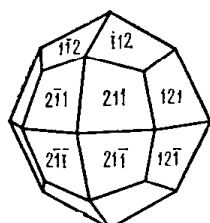
Тетрагонтритетраэдр



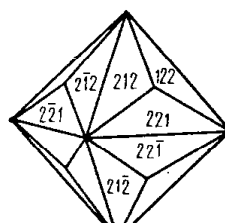
Пентагонтритетраэдр



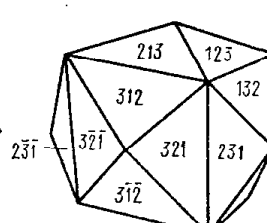
Тетрагексаэдр



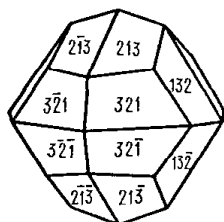
Тетрагонтриоктаэдр



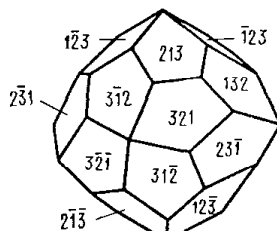
Тригонтриоктаэдр



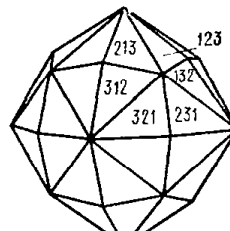
Гексатетраэдр



Дододекаэдр



Пентагонтриоктаэдр



Гексоктаэдр

строить на каждой грани тетраэдра по шесть треугольников.

Аналогично из октаэдра получают тригонтриоктаэдр (по три треугольника на каждой грани октаэдра), тетрагонтриоктаэдр (по три четырехугольника), пентагонтриоктаэдр (по три пятиугольника) и 48-гранник, или гексаоктаэдр (по шесть треугольников на каждой грани октаэдра). Пентагонтритетраэдры и пентагонтриоктаэдры могут быть правыми и левыми.

Надстраивая на гранях куба пра-

69.

Простые формы высшей категории
Символы граней даны без скобок

вильные четырехскатные крыши, получаем пирамидальный куб (тетрагексаэдр). Притупляя ребра куба гранями, одинаково наклоненными к координатным осям, получаем ромбический додекаэдр, 12 граней которого имеют форму ромбов. Надстраивая на гранях куба двухскатные «крыши», получаем пентагондодекаэдр, 12 гра-

Таблица 1.9

Символы простых форм
в различных классах симметрииПримечание. Цифрой в скобках указано число
граней простой формы

Символ	Классы и простые формы			
ТРИКЛИННАЯ СИНГОНИЯ				
$h\ k\ l$	1 Моно- эдр (1)	$\bar{1}$ Пина- коид (2)		
МОНОКЛИННАЯ СИНГОНИЯ				
	2	m	$2/m$	Символ во 2-й ус- танов- ке: ось 2 вдоль Z
hkl	Диэдр (2)		Ромбиче- ская призма (4)	$h\ k\ l$
hOl	Пина- коид (2)	Моно- эдр (1)	Пина- коид (2)	$h\ k\ O$
010	Моно- эдр (1)	Пинакоид (2)		001
РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ				
	222	$mm2$	mmm	
hkl	Тетра- эдр (4)	Пира- мида (4)	Дипира- мида (8)	
hkO	Призма (4)			
OkI hOl	Призма (4)	Диэдр (2)	Призма (4)	
100	a -пинакоид (2)			
010	b -пинакоид (2)			
001	c -пина- коид(2)	Моноэдр (1)		

ней которого имеют форму пятиуголь-
ников. Наконец, удваивая каждую
грань пентагондодекаэдра, получаем
дидодекаэдр.

Итак, мы перечислили 47 простых
форм, возможных в кристаллах. В
табл. 1.9 приведены простые формы
для каждого класса симметрии, их
названия, символы и число симмет-
рично эквивалентных граней (указано
в скобках). В приложении (табл. П1)
даны дополнительные сведения о про-
стых формах кристаллов.

Обратим внимание на то, что символ
зависит от класса симметрии и при-
нятой кристаллографической уста-
новки. Например, символ (001) в ку-
бической сингонии — одна из шести
граней куба, а в тетрагональной — од-
на из двух граней пинакоида или
единственная грань моноэдра. Символ {111} в классе $m\bar{3}m$ означает окта-
эдр, а в классе 23 — тетраэдр.

Однозначный смысл символа полу-
чается, только если соблюдаются еди-
ные правила кристаллографической ус-
тановки (см. табл. 1.4) или выбора
единичной грани. Эти правила сведе-
ны в табл. 1.10.

При росте кристалла чаще образу-
ются не простые формы, а их соче-
тания, так называемые комбинации,
т. е. многогранники, составленные из
нескольких простых форм (рис.
70, 71).

Любой природный кристаллический
многогранник — простая форма или
комбинация простых форм данной то-
чевой группы.

Преимущественное развитие той
или иной простой формы или сочета-
ния простых форм в комбинациях за-
висит от условий роста. Наиболее раз-
витыми на кристалле оказываются
обычно грани тех простых форм, у ко-
торых скорости роста наименьшие.
Выше было показано, что этим гра-
ням соответствуют самые простые сим-
волы, т. е. наименьшие индексы. Чем

Символ	Классы и простые формы				
ТРИГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ					
	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$
$hki\bar{l}$	Триго- нальная пирами- да (3)	Ромбоэдр (6)	Дитригональная пирамида (6)	Тригональный трапецоэдр (6)	Тригональный скаленоэдр (12)
$hO\bar{h}l$			Тригональная пирамида (3)	Ромбоэдр (6)	
$hh2\bar{h}l$			Гексагональная пирамида (6)	Тригональная пирамида (6)	Гексагональная дипирамида (12)
$hkiO$	Тригональ- ная призма (3)	Гексаго- нальная призма (6)	Дитригональная призма (6)		Дигексагональная призма (12)
$10\bar{1}0$			Тригональная призма (3)	Гексагональная призма (6)	
$11\bar{2}0$			Гексагональная призма (6)	Тригональная призма (3)	Гексагональная призма (6)
0001	Моноэдр (1)	Пинакоид(2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ

	6	6/m	6mm	622	6mmm	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
$hki\bar{l}$	Гексагональная пирамида (6)	Гексагональная дипирамида (12)	Дигексагональная пирамида (12)	Гексагональный трапецоэдр (12)	Дигексагональная дипирамида (24)	Тригональная дипирамида (24)	Дитригональная дипирамид (24)
$hO\bar{h}l$							Тригональная дипирамида (12)
$hh\bar{2}hl$			Гексагональная дипирамида (12)				
			Гексагональная пирамида (6)	Гексагональная дипирамида (12)			

Продолжение табл. 1.9

Символ	Классы и простые формы			
$hkiO$	Гексагональная призма (6)	Дигексагональная призма (12)		Дитригональная призма (6)
$10\bar{1}0$		Гексагональная призма (6)		Гексагональная призма (6)
$11\bar{2}0$				Тригональная призма (3)
0001	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)

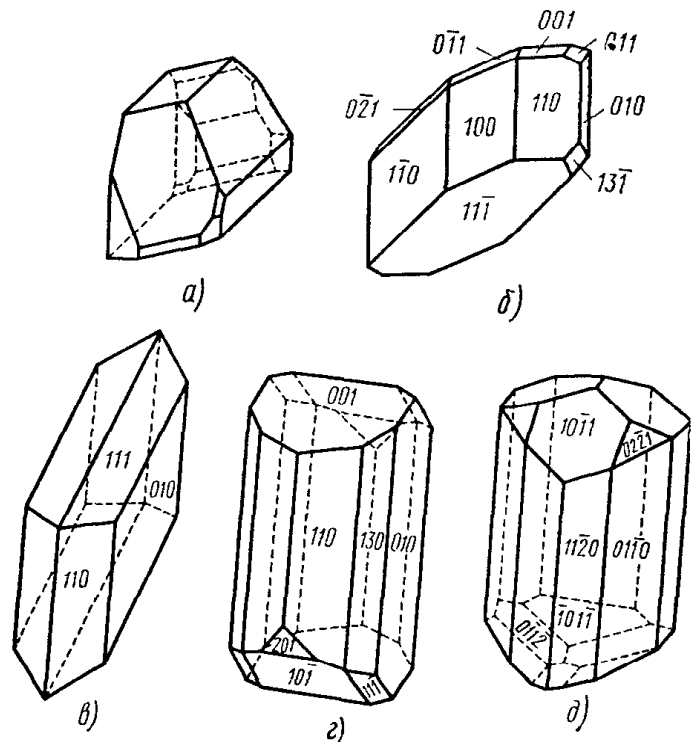
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ

	4	4/m	4mm	422	4/mmm	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
hkl	Тетрагональная пирамида (4)	Тетрагональная дипирамида (8)	Дитетрагональная пирамида (8)	Тетрагональный трапецоэдр (8)	Дитетрагональная дипирамида (16)	Тетрагональный тетраэдр (4)	Тетрагональный скаленоэдр (8)
hhl							Тетрагональный тетраэдр (4)
hOl			Тетрагональная пирамида (4)	Тетрагональная дипирамида (8)	Тетрагональная дипирамида (8)		Тетрагональная дипирамида (8)
hkO	Тетрагональная призма (4)		Дитетрагональная призма (8)			Тетрагональная призма (4)	Дитетрагональная призма (8)
110	Тетрагональная призма (4)						
100							
001	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)	Моноэдр (1)	Пинакоид (2)			

Символ	Классы и простые формы				
КУБИЧЕСКАЯ СИМГОНИЯ					
hkl	23	$m\bar{3}$	$43m$	432	$m\bar{3}m$
	Пентагонтритетра- эдр (12)	Дидодекаэдр (24)	Гексатетраэдр (24)	Пентагонтриок- таэдр (24)	Гексокта- эдр (48)
hhl ($h>l$)	Тетрагонтритет- раэдр (12)	Тригонтриокта- эдр (24)	Тетрагонтритет- раэдр (12)	Тригонтриоктаэдр (24)	
hhl ($h<l$)	Тригонтритетра- эдр (12)	Тетрагонтриок- таэдр (24)	Тригонтритетра- эдр (12)	Тетрагонтриоктаэдр (24)	
hko	Пентагондодекаэдр (12)		Тетрагексаэдр (24)		
111	Тетраэдр (4)	Октаэдр (8)	Тетраэдр (4)	Октаэдр (8)	
110	Ромбододекаэдр (12)				
110	Куб (6)				

Таблица 1.10
Правила выбора единичной грани

Сингония	Выбор единичной грани
Триклинная	Грани линакоида или моноэдра
Моноклиная	Грани ромбической призмы или диэдра
Ромбическая	Грани ромбической пирамиды, дипирамиды или тетраэдра
Тригональная и гексагональная	Грани пирамиды, дипирамиды или ромбоэдра
Тетрагональная	Грани пирамиды, дипирамиды или тетраэдра
Кубическая	Грань октаэдра или тетраэдра



70.

Формы кристаллов:

a — тиосульфат кальция, 1 ; b — медный хлорид, $\bar{1}$; c — гипс, $2/m$; d — ортоклаз, $2/m$; e — турмалин, $3/m$

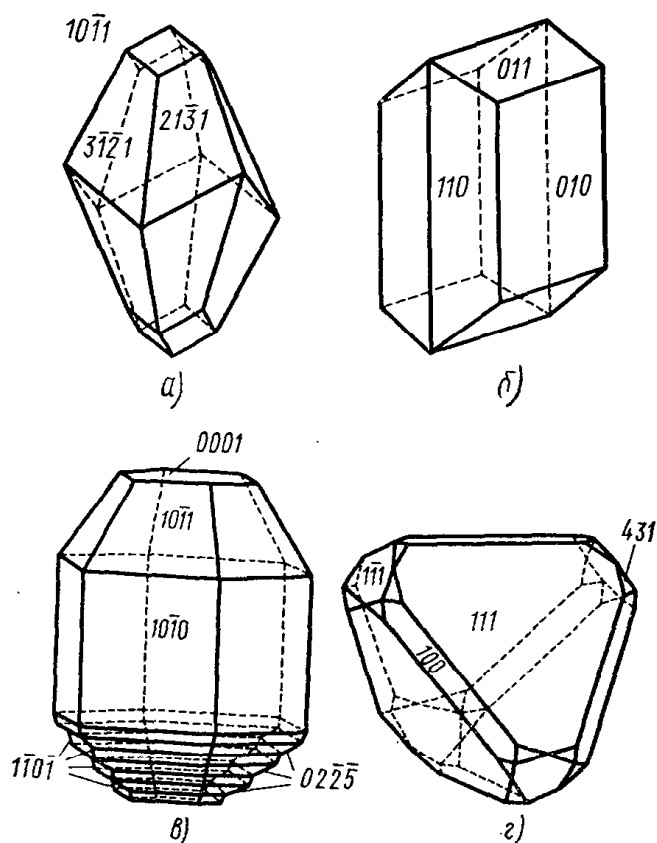
§ 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИМВОЛОВ ГРАНЕЙ И РЕБЕР. ЗАКОН ЗОН

В задачах кристаллографии и кристаллофизики часто требуется установить число и расположение симметрично эквивалентных плоскостей и направлений, вдоль которых одинаковы физические свойства. Число эквивалентных плоскостей показано в табл. 1.9 и П1. Например, символу $\{hkl\}$ в классе $m\bar{3}m$ кубической сингонии отвечают 48 симметрично эквивалентных плоскостей, а в классе $2\bar{3}$ или $m\bar{3}$ —24 плоскости. По виду соответствующего многогранника (см. рис. 69) можно наглядно представить себе взаимную ориентировку этих плоскостей в пространстве. Напомним, что свойства плоскости не изменятся, если перенести ее параллельно самой себе, поэтому симметрично эквивалентные плоскости можно представить в виде многогранника или набора плоскостей, проходящих через начало координат. Углы между плоскостями легко определяются по стереографической проекции с помощью сетки Вульфа (см. § 5).

В решетках, кристаллических структурах и кристаллических многогранниках существуют также системы симметрично эквивалентных направлений. Так, например, положительные и отрицательные концы осей X , Y , Z в кубической координатной системе меняются местами при повороте вокруг оси 4. Поэтому их можно описать как семейство

$$[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}],$$

что выражается общим символом $\langle 100 \rangle$ (см. рис. 18). Символ в угловых скобках обозначает всю совокупность симметрично эквивалентных направлений, получаемую при всех возможных перестановках индексов и изменениях знаков, а также всю сово-



71. Природные формы кристаллов CaCO_3 (а — кальцит, $3m$; б — арагонит, mmm) и ZnS (в — вюрцит, $6mm$; г — сфалерит, $43m$)

больше число симметрично эквивалентных граней простой формы, тем сложнее ее символ, тем больше индексы, но тем реже встречаются такие формы. Согласно закону Гаюи, грани кристалла характеризуются тремя целыми, малыми числами: чем больше эти числа, тем меньше ретикулярная плотность грани и тем реже встречается эта грань на реальных кристаллах. Как правило, при росте образуются простые формы с малым числом граней и малыми индексами. Однако различные сочетания простых форм дают причудливое многообразие природных форм кристаллов.

Чтобы различать все эти формы в комбинациях или на рентгенограммах, нужно научиться представлять себе их положения на проекциях и их символы.

купность ребер одной простой формы.

Так, направления $[100]$, $[001]$, $[010]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$ — симметрично эквивалентные ребра куба. Обозначим всю их совокупность символом $\langle 100 \rangle$. Совокупность ребер, получающихся друг из друга с помощью преобразований симметрии данного класса, называется *простой реберной формой*.

Как и для совокупности плоскостей $\{hkl\}$, возможность перестановки индексов в символе направлений $\langle hkl \rangle$ зависит от класса симметрии и установки осей координат.

В кристаллах кубической сингонии в классе $m\bar{3}m$ оси 4 имеют символ $\langle 100 \rangle$, оси 3 (пространственные диагонали куба) — $\langle 111 \rangle$, оси 2 (диагонали граней куба) — $\langle 110 \rangle$. В классе 23 символ $\langle 111 \rangle$ тоже отвечает осям 3, но $\langle 100 \rangle$ — символ осей 2. Заметим, что в кристаллах кубической сингонии направление $[hkl]$ всегда нормально к плоскости $\{hkl\}$.

Итак, повторим обозначения символов:

$[[mnp]]$ — узел в решетке, вершина кристалла (многогранника);

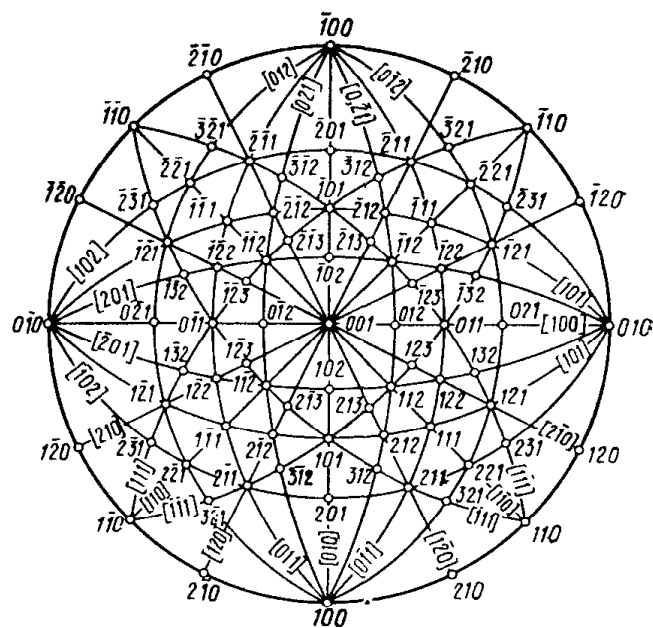
(hkl) — плоскость в решетке, грань кристалла;

$\{hkl\}$ — комплекс симметрично эквивалентных плоскостей, совокупность граней простой формы кристалла;

$[rst]$ — направление в решетке, ребро кристалла;

$\langle rst \rangle$ — комплекс симметрично эквивалентных направлений, совокупность ребер простой формы кристалла, реберная простая форма*.

При определении символов граней и ребер кристалла удобно пользоваться



72.

Стандартная стереографическая проекция кубического кристалла

Плоскость проекции (001)

ся стандартными проекциями, на которых изображено взаимное расположение важнейших плоскостей кристалла по отношению друг к другу и к координатным осям при заданной ориентировке (рис. 72).

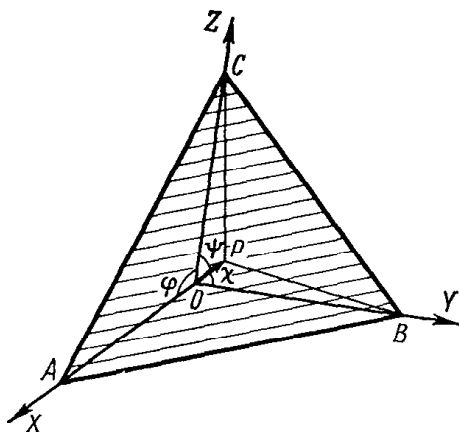
Определение символов граней по методу косинусов

Положение любой грани кристалла (hkl) (или плоскости в решетке) вполне определяется углами λ , μ , ν , которые составляют нормаль к этой грани с осями координат. Согласно закону рациональности параметров (см. § 4),

$$h : k : l = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_0} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_0} : \frac{\cos \nu}{\cos \nu_0}, \quad (1.8)$$

где λ_0 , μ_0 , ν_0 — углы, составляемые нормалью к единичной грани с теми же осями координат. Если на стереографическую проекцию нанесено положение грани, определенное из гониометрических измерений или по

* В американской литературе по кристаллографии иногда применяют другие обозначения: вместо $\{hkl\}$, $\langle rst \rangle$, $[[mnp]]$ соответственно пишут $[[hkl]]$, $[rst]$, $\cdot mnp \cdot$.



73.

К выводу соотношения между индексами и направляющими косинусами грани

рентгенограмме, то углы измеряются по сетке Вульфа.

Для кристаллов кубической сингонии характерна особенно простая связь между индексами и направляющими косинусами нормали грани кристалла. Плоскость ABC отсекает на осях координат отрезки OA , OB и OC (рис. 73). Из начала координат опущен перпендикуляр OP на плоскость ABC . Нормаль OP образует с осями координат углы φ , χ и ψ . Из чертежа имеем:

$$OA = \frac{OP}{\cos \varphi}, \quad OB = \frac{OP}{\cos \chi},$$

$$OC = \frac{OP}{\cos \psi}.$$

Отрезки $OA = ma$, $OB = nb$, $OC = pc$. Поскольку для кубической сингонии $a = b = c$, отношение обратных величин отрезков равно отношению индексов:

$$\frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} = \frac{1}{ma} : \frac{1}{nb} : \frac{1}{pc} =$$

$$= \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = h : k : l.$$

С другой стороны,

$$\frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} = \frac{\cos \varphi}{OP} : \frac{\cos \chi}{OP} : \frac{\cos \psi}{OP} =$$

$$= \cos \varphi : \cos \chi : \cos \psi.$$

В результате получаем для кубических кристаллов

$$h : k : l = \cos \varphi : \cos \chi : \cos \psi. \quad (1.9)$$

Это соотношение можно использовать для численного индирования по стереографической проекции с помощью сетки Вульфа либо непосредственно по результатам гониометрических измерений.

Пример. Грань кубического кристалла составляет с координатными направлениями углы $\alpha = 74^\circ 30'$, $\beta = 57^\circ$, $\gamma = 36^\circ$.

Составляя отношение направляющих косинусов:

$$0,267 : 0,545 : 0,809 = 1 : 2 : 3,$$

получаем символ грани (123).

Из соотношения (1.9) получаем связь между индексами, осевыми единицами и направляющими косинусами:

$$h/a : k/b : l/c = \cos \varphi : \cos \chi : \cos \psi. \quad (1.10)$$

Для кристаллов некубической сингонии связь символов грани с направляющими косинусами тем сложнее, чем ниже симметрия кристалла. Соответствующие формулы даются в § 21.

Для определения символов грани обычно пользуются стереографическими проекциями. Для этого наносят на них проекции грани, выбранной за единичную, и определяемой грани. Далее измеряют углы и по формуле (1.8) вычисляют индексы Миллера $h : k : l$. Числа h , k , l не обязательно получаются целыми, но их отношение должно быть равно отношению целых и обычно небольших чисел.

Для индирования рентгенограмм обычно используют представление об обратной решетке, чрезвычайно упрощающей расчеты (см. § 20).

О символах кристаллов гексагональной и тригональной сингоний.

Символы Миллера — Бравэ

Для описания гексагональных и тригональных кристаллов к трехосной системе координат ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) добавляют четвертую координатную ось U , которая составляет равные углы (120°) с осями X и Y и перпендикулярна оси Z (см. рис. 56).

В такой четырехосной координатной системе используется четверка параметров a, b, e, c , причем $a=b=e \neq c$, а в символ плоскости или направления добавляется соответствующий четвертый индекс $\bar{i}$, определяемый из соотношения

$$h:k:i:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{e} : \frac{1}{c} \quad (1.11)$$

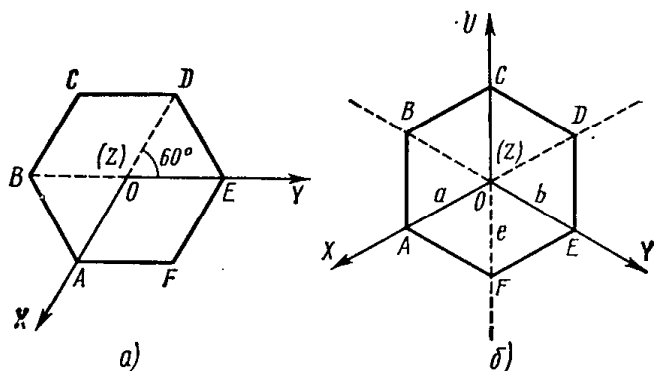
Преимущества введения четвертой оси можно увидеть на рис. 74, где показано сечение гексагональной призмы $ABCDEF$ в трехосной (а) и четырехосной (б) системах координат. В трехосной системе (рис. 74, а) грани AF, BC, CD, EF параллельны одной из координатных осей X или Y и пересекают другую, а грани AB и DE пересекают по две координатных оси. Отрезки, отсекаемые гранями на каждой из осей координат, равны a . Поэтому символы граней AF, BC, CD, EF будут

$$h:k:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1:0:0 \text{ или } \{100\},$$

а символы граней AB и DE

$$h:k:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{-a} : \frac{1}{\infty} = 1:\bar{1}:0 \text{ или } \{1\bar{1}0\}.$$

Отсюда видно, что грани одной и той же простой формы имеют разно-



74.

Индексирование граней гексагонального кристалла в системе координат:

a — трехосной; b — четырехосной

типные символы. Чтобы избежать этого неудобства, вводится четвертая ось U (рис. 74, б). В этом случае каждая из граней той же призмы пересекает по две координатных оси, отсекая на них одинаковые отрезки a . Например, грань AB имеет символ

$$h:k:i:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{-a} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1:\bar{1}:0:0 \text{ или } (1\bar{1}00).$$

Для других граней призмы получим

$$BC (0\bar{1}10), \quad CD (\bar{1}010), \quad DE (\bar{1}100), \\ EF (01\bar{1}0), \quad AF (10\bar{1}0),$$

т. е. в четырехосной системе координат все грани призмы имеют однотипный символ $\{11\bar{0}0\}$.

Поскольку геометрия кристалла исчерпывающе описывается и в трехосной системе координат, а четвертый индекс введен только для удобства, этот индекс всегда зависит от первых двух:

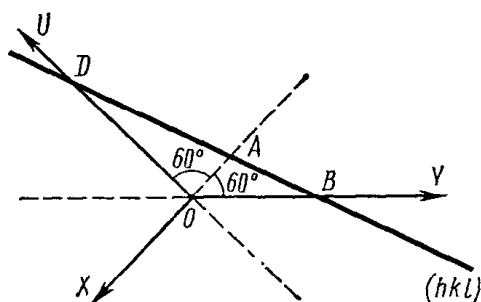
$$i = -(h + k),$$

или

$$i + h + k = 0. \quad (1.12)$$

Докажем соотношение (1.12) с помощью рис. 75.

Плоскость (hkl) отсекает на осях X, Y, Z соответственно отрезки $OA = -a/h$, $OB = a/k$,



75.
К выводу соотношения между индексами в гексагональной системе координат

$OD = a/i$. Площадь $\triangle OBD$ равна сумме площадей $\triangle OAD$ и $\triangle OAB$, т. е.

$$-\frac{a}{h} \cdot \frac{a}{i} \sin 60^\circ - \frac{a}{h} \cdot \frac{a}{k} \sin 60^\circ = \\ = \frac{a}{h} \cdot \frac{a}{k} \sin 120^\circ,$$

но $\sin 60^\circ = \sin 120^\circ$, откуда $h+k+i=0$.

На рис. 76 приведены стандартные проекции для кристалла тригональной сингонии при $c/a=1,33$ в четырехосной (б) и трехосной (а) системах координат.

Положение граней на стандартных кристаллографических проекциях для кристаллов средних и низших категорий зависит от соотношения параметров элементарной ячейки.

Определение символов направлений

Символ ребра простой формы определяется так же, как символ направления в решетке (см. § 4). Символ ряда в кристаллической решетке связан с направляющими косинусами этого ряда. Если длину вектора переноса $\vec{OD}$ (рис. 77) обозначить через p , то проекции вектора $\vec{OD}$ на координатные оси можно выразить через направляющие косинусы: $OA = p \cos \varphi$, или в общем случае $ua = p \cos \varphi$, где u — индекс Миллера по оси X , откуда

$$u = p \cos \varphi / a.$$

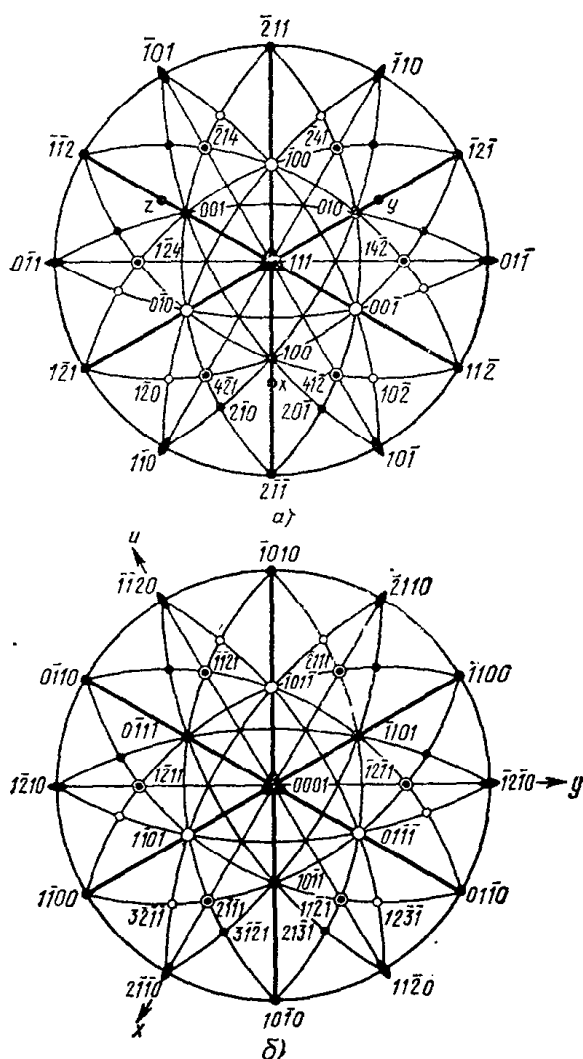
Аналогично,

$$v = p \cos \chi / b \text{ и } w = p \cos \psi / c.$$

Отношение трех чисел u, v, w можно записать с помощью направляющих косинусов:

$$u : v : w = \frac{p \cos \varphi}{a} : \frac{p \cos \chi}{b} : \frac{p \cos \psi}{c}. \quad (1.13)$$

В частном случае, преобразованном на рис. 77, $u = 1, v = 1, w = 2$ и символ направления $[112]$.



76.
Стандартная стереографическая проекция тригонального кристалла класса $\bar{3}m$

Для кубических кристаллов на основании равенства осевых единиц ($a=b=c$) соотношение (1.13) приобретает самую простую форму:

$$u:v:w = \cos \varphi : \cos \chi : \cos \psi. \quad (1.14)$$

В четырехосной системе координат заданный вектор направления проецируется на четыре оси и символ направления выражается четырьмя числами.

Для четырехосной системы координат (рис. 78) можно записать:

$$u:v:t:w = \frac{p \cos \varphi}{a} : \frac{p \cos \chi}{b} : \frac{p \cos \varepsilon}{e} : \frac{p \cos \psi}{c}. \quad (1.15)$$

Таким образом, отношение чисел u, v, t, w , составляющих символ направления, равно отношению проекций вектора $\mathbf{P}$ (минимальной трансляции в этом направлении), выраженных в осевых единицах. Оба последних выражения можно упростить:

$$u:v:w = \frac{\cos \varphi}{a} : \frac{\cos \chi}{b} : \frac{\cos \psi}{c}; \quad (1.14 a)$$

$$u:v:t:w = \cos \varphi : \cos \chi : \cos \varepsilon : \frac{a}{c} \cos \psi. \quad (1.15 a)$$

Символ направления OD на рис. 77 получается $[11\bar{2}2]$.

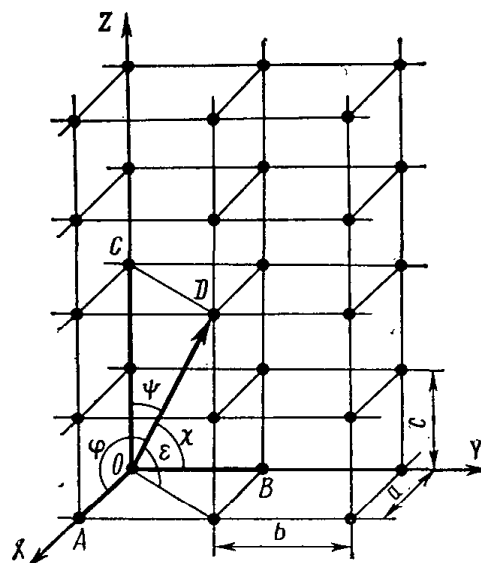
В выражениях (1.15) и (1.15 a) учтено равенство трех осевых единиц по горизонтальным осям в четырехосной системе.

Связь между символами плоскостей и направлений (граней и ребер) в кристаллах

Символы плоскости (hkl) и расположенного в ней ряда $[rst]$ связаны между собой простой зависимостью

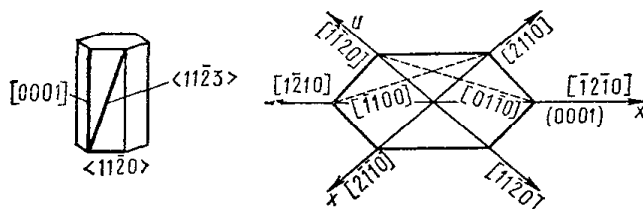
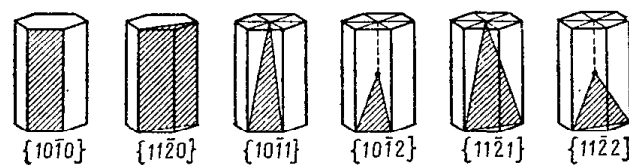
$$hr + ks + lt = 0. \quad (1.16)$$

Эту зависимость легко вывести из уравнений плоскости и прямой, лежащей в этой пло-



77.

К определению направления в трехосной системе координат



78.

Символы некоторых плоскостей и направлений в гексагональном кристалле

кости. Уравнение плоскости, проходящей через начало координат,

$$hx + ky + lz = 0. \quad (1.17)$$

Если прямая расположена в этой плоскости, то координаты любой точки, через которую проходит прямая, в том числе и точки r, s, t , должны удовлетворять уравнению (1.17). Подставляя в (1.17) $x=r, y=s, z=t$, получаем равенство (1.16).

Найдем символ ребра $[rst]$, по которому пересекаются две грани: $(h_1k_1l_1)$

и $(h_2 k_2 l_2)$. Для этого решим совместно уравнения

$$h_1 r + k_1 s + l_1 t = 0,$$

$$h_2 r + k_2 s + l_2 t = 0.$$

Решением этой системы уравнений являются детерминанты

$$r = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}, \quad s = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}, \quad t = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix},$$

а отношение детерминантов дает символ грани:

$$r : s : t = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}. \quad (1.18)$$

Полезно запомнить мнемоническое правило, согласно которому детерминанты правой части уравнения (1.15) раскрываются следующим образом: выписывают индексы h_1, k_1, l_1 и h_2, k_2, l_2 в двух строчках, повторяя их по два раза. Затем, откинув крайние правый и левый столбцы, производят перекрестное умножение и берут разность полученных произведений по схеме

$$\begin{array}{c} h_1 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & l_1 & h_1 \\ k_2 & l_2 & h_2 \end{array} \right| l_1 \\ \times \quad \times \quad \times \\ h_2 \left| \begin{array}{ccc} k_2 & l_2 & h_2 \\ k_1 & l_1 & h_1 \end{array} \right| l_2 \end{array}, \quad (1.19)$$

$$r = k_1 l_2 - k_2 l_1, \quad s = l_1 h_2 - l_2 h_1,$$

$$t = h_1 k_2 - h_2 k_1.$$

Совершенно аналогично находят символ грани по символам двух лежащих в ней ребер $[r_1 s_1 t_1]$ и $[r_2 s_2 t_2]$:

$$h : k : l = \begin{vmatrix} r_1 & s_1 \\ r_2 & s_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} s_1 & t_1 \\ s_2 & t_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} t_1 & r_1 \\ t_2 & r_2 \end{vmatrix}.$$

Рассмотрим несколько примеров.

1. Даны грани (320) и (110) . Найти символ ребра, по которому они пересекаются.

Решение.
$$\begin{array}{c} 3 \left| \begin{array}{ccc} 2 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right| 0 \\ \times \quad \times \quad \times \\ 1 \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 0 \end{array} \right| 0. \end{array}$$

Получаем символ $[001]$.

Если написать символы плоскостей в другом порядке:

$$\begin{array}{c} 1 \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 0 \end{array} \right| 0 \\ \times \quad \times \quad \times \\ 3 \left| \begin{array}{ccc} 3 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{array} \right| 0, \end{array}$$

получаем символ $[00\bar{1}]$.

Символы $[001]$ и $[00\bar{1}]$ определяют один и тот же ряд в решетке с точностью до знака.

2. В какой плоскости пересекаются прямые $[1\bar{2}0]$ и $[122]$?

Решение. Записывая

$$\begin{array}{c} 1 \left| \begin{array}{ccc} 2 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 1 \end{array} \right| 0 \\ \times \quad \times \quad \times \\ 1 \left| \begin{array}{ccc} 2 & 2 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \end{array} \right| 2 \end{array}$$

и производя перекрестное умножение, получаем

$$(\bar{4} \bar{2} 4) \rightarrow (\bar{2} \bar{1} 2)$$

Для четырехчленных индексов, так же как и для трехчленных, применяется правило связи между символами граней и ребер (плоскостей и направлений), но пользоваться им можно лишь с учетом, что индекс i зависит от индексов h и k .

Итак, зная символы ребер, можно вычислить по ним символ грани, и наоборот: по символам граней можно вычислить символ ребра. Реальны ли эти вычисленные грани и ребра? Можно ли таким способом предсказать грани, которых нет на кристалле?

Закон зон, установленный эмпирически, утверждает:

всякая плоскость, параллельная двум действительным или возможным ребрам кристалла, есть действительная или возможная грань этого кристалла, и

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

Образование на реальном кристалле такой грани зависит от условий роста и ее ретикулярной плотности.

Символы симметричных граней простых форм.

Перестановка индексов

С помощью матриц преобразований операций симметрии можно аналитически вывести символы граней кристалла, принадлежащих одной простой форме.

Зададим, например, в классе $mm2$ ромбической сингонии грань ромбической пирамиды $\{hkl\}$ (рис. 79). Каковы координаты и символы всех симметрично эквивалентных граней данной простой формы?

Применяя матрицу преобразования плоскостью симметрии (см. табл. 1.3)

$$m_{(010)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

получаем из исходной грани с координатами xyz вторую грань с координатами $x\bar{y}z$, $x\bar{y}\bar{z}$ и символом $(h\bar{k}l)$.

Применяя к этим двум граням матрицы преобразования плоскостью симметрии

$$m_{(100)} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

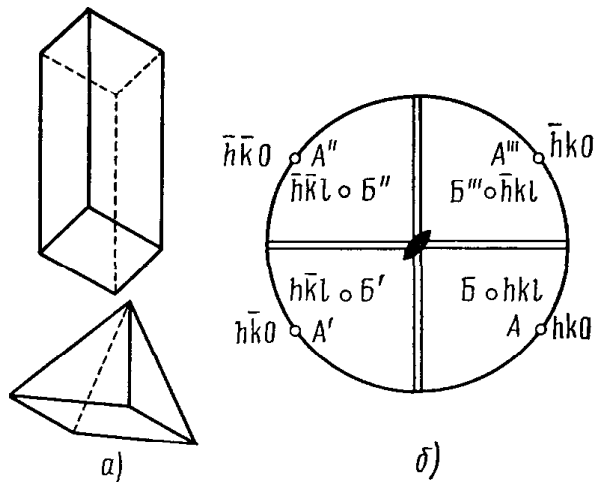
получаем еще две грани с координатами $x\bar{y}z$, $x\bar{y}\bar{z}$ и символами $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{h}kl)$.

Таким образом, выведены четыре грани ромбической пирамиды $\{hkl\}$.

Этот вывод можно проверить, применив теорему 1 о сочетании операций симметрии (см. § 8): линия пересечения плоскостей $m_{(010)}$ и $m_{(100)}$ есть ось симметрии 2_z . Поворачивая грань (nkl) вокруг оси 2_z , т. е. применяя преобразование

$$2_z = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

находим грань $(\bar{h}\bar{k}l)$, как получалось при последовательном отражении в



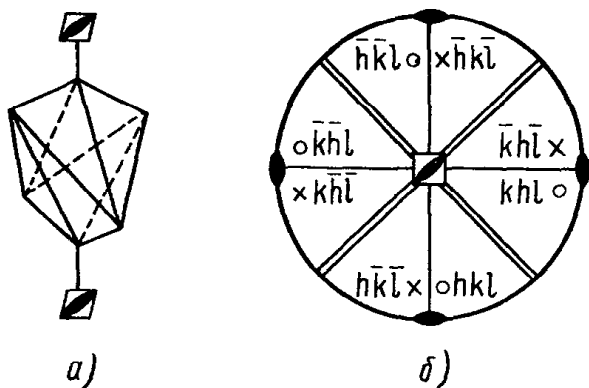
79.

Ромбические призма $\{hk0\}$ и пирамида $\{hkl\}$ (а) и совмещенные проекции этих простых форм и элементов симметрии класса $mm2$ (б)

двух плоскостях симметрии. Для грани ромбической призмы в классе $mm2$ на рис. 79 введем символ $(hk0)$. Тогда для грани, отсекающей на оси X такой же отрезок, что и грань $(hk0)$, а по оси Y — такой же, но отрицательный отрезок, первый индекс останется без изменений, а у второго индекса симметрично изменится знак $(h\bar{k}0)$. Индексы остальных граней ромбической призмы получаются с помощью таких же перестановок: $(\bar{h}k0)$ и $(\bar{h}\bar{k}0)$.

Процесс перестановки индексов в символах граней одной простой формы производится так же, как разложение граней одной простой формы на проекции. Размножение грани перемещением ее относительно неподвижной системы координат (на проекции) можно обратить: грань остается неподвижной, а подвижная система координат занимает относительно этой грани все возможные положения.

Представим, что координатные направления отражаются в вертикальной плоскости симметрии (см. рис. 79), тогда направления осей X и Z , лежащие в этой плоскости, не изменят своего положения, между тем как ось Y ,



80.

Тетрагональный скаленоэдр $\{hkl\}$ (а) и совмещенные проекции его граней и элементов симметрии класса $\bar{4}2m$ (б)

перпендикулярная плоскости симметрии, изменит свое направление на обратное. Поэтому после отражения в вертикальной плоскости симметрии отрезки, отсекаемые гранями на осях X и Z , а значит, и соответствующие индексы h и l не изменятся, а отрезок по оси Y и соответствующий индекс k изменят свой знак на обратный. Таким образом, действие плоскости симметрии, параллельной плоскости XOZ , можно описать с помощью оператора, показывающего, как меняются соответствующие координаты:

$$x \rightarrow x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow z.$$

С помощью этого оператора можно преобразовывать параметры граней и ребер и их символы. Так, символ (hkl) преобразуется в $(h\bar{k}l)$.

Действие плоскости симметрии, параллельной плоскости YOZ , можно описать с помощью оператора:

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow y, \quad z \rightarrow z.$$

В результате действия этого оператора на символы (hkl) и $(h\bar{k}l)$ получим соответственно $(\bar{h}kl)$ и $(\bar{h}\bar{k}l)$. Таким образом, с помощью операторов плоскостей симметрии можно получить из символа hkl , т. е. из одной грани, символы всех остальных граней

данной простой формы: $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$ в классе $mm2$.

Действие операторов можно проверить с помощью теорем о сложении операций симметрии (см. § 8). Так, действие двух взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии должно давать ось второго порядка. Значит, если после отражения грани в одной из плоскостей симметрии произвести поворот вокруг оси 2, то получим тот же результат, что и после последующего отражения во второй плоскости симметрии. Оператор, соответствующий повороту вокруг вертикальной оси симметрии 2, параллельной оси Z , имеет вид

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow z.$$

Действие оператора 2_z на символы (hkl) и $(h\bar{k}l)$ дает $(\bar{h}\bar{k}l)$ и $(\bar{h}kl)$. Оба полученных результата совпадают.

Этот метод вывода символов удобен для сложных операций симметрии. В качестве примера разберем вид симметрии $\bar{4}2m$ (рис. 80). Из символа грани общего положения (hkl) выведем символы всех остальных граней тетрагонального скаленоэдра. Для этого воспользуемся двумя операциями симметрии из трех, которые есть в этом виде симметрии, например осью $\bar{4}_z$ и осью 2_x . Напишем соответствующие операторы:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow y & x &\rightarrow x \\ \bar{4}_z : y &\rightarrow -x & 2_x : y &\rightarrow -y \\ z &\rightarrow -z, & z &\rightarrow -z. \end{aligned}$$

Действуя оператором $\bar{4}_z$ на (hkl) , получим последовательно грани $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$ и $(\bar{h}kl)$, а при действии оператора 2_x — остальные четыре грани: $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{h}kl)$, (hkl) .

Результаты вычисления можно проверить, проводя так называемую операцию отождествления (единичное преобразование, см. § 11): после $n+1$

Таблица 1.11

Сводка операторов для преобразования координат

Элементы симметрии		Операторы по осям		
		X	Y	Z
Координатные плоскости симметрии	$m_X (m \perp X)$	$-x$	$+y$	$+z$
	$m_Y (m \perp Y)$	$+x$	$-y$	$+z$
	$m_Z (m \perp Z)$	$+x$	$+y$	$-z$
Координатные оси симметрии	$2_X (2 \parallel X)$	$+x$	$-y$	$-z$
	$2_Y (2 \parallel Y)$	$-x$	$+y$	$-z$
	$2_Z (2 \parallel Z)$	$-x$	$-y$	$+z$
Наклонная ось симметрии (октант I)	3_1	$+z$	$+x$	$+y$
Горизонтальная диагональная плоскость симметрии (по биссектрисе XOY)	m_{XY}	$+y$	$+x$	$+z$
Координатные оси симметрии 4	4_X	$+x$	$-z$	$+y$
	4_Y	$+z$	$+y$	$-x$
	4_Z	$-y$	$+x$	$+z$
Координатные оси симметрии $\bar{4}$	$\bar{4}_X$	$-x$	$+z$	$-y$
	$\bar{4}_Y$	$-z$	$-y$	$+x$
	$\bar{4}_Z$	$+y$	$-x$	$-z$
Центр инверсии	$\bar{1}$	$-x$	$-y$	$-z$

поворотов вокруг оси n -го порядка получим исходную грань с индексами (hkl) .

Сводка самых употребительных операторов для преобразования координат приведена в табл. 1.11.

§ 14. ФИЗИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

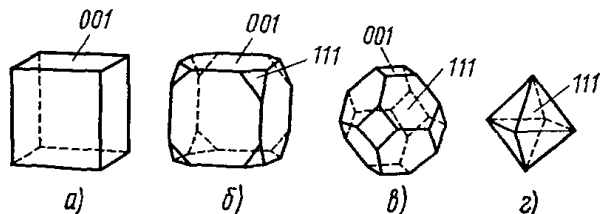
Идеальная простая форма должна состоять из одинаковых граней. В реаль-

ном кристалле грани (даже и у простой формы), как правило, различны по величине и форме из-за того, что кристалл растет не в идеальных условиях.

От относительного развития граней простой формы зависит *габитус* (облик) кристалла. Так, кристалл класса $m\bar{3}m$ может вырасти в виде кубика, столбика, пластинки, иголки с гранями $\{100\}$, которые на проекции изображаются все одинаково, а в реальном кристалле различны по величине. Именно поэтому столь бесконечно многообразны габитусы природных кристаллов.

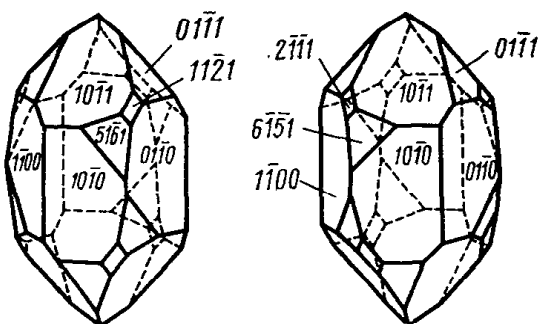
Еще сильнее сказывается различие габитусов у кристаллов, представляющих собой комбинации простых форм. Рассмотрим комбинацию двух простых форм — куба и октаэдра. В идеальной модели грани октаэдра притупляют все 8 вершин куба одинаковыми треугольниками. В действительности треугольники могут притуплять не все вершины, могут развиваться неодинаково — одни больше, другие меньше; да и сами куб и октаэдр тоже могут играть неодинаковую роль, так что в комбинации может быть преобладание куба с малыми гранями октаэдра, или октаэдра с малыми гранями куба, или обе формы будут равноправны (рис. 81).

Кристаллы природного кварца (класс 32) представляют комбинацию пяти простых форм (рис. 82): призмы $\{10\bar{1}0\}$, основного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$,

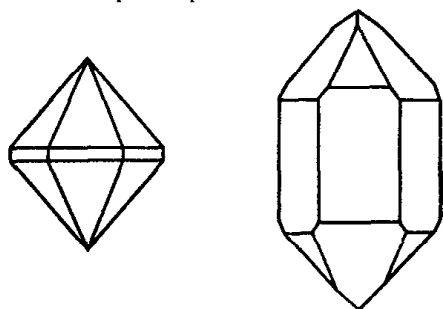


81.

Куб (а), октаэдр (г) и кубооктаэдры разного габитуса: с преобладанием куба (б) и октаэдра (в)



82.
Кристаллы кварца правый и левый



83.
Кристаллы кварца без видимых признаков энантиоморфизма

второго ромбоэдра $\{01\bar{1}1\}$, тригональной дипирамиды $\{2\bar{1}11\}$ и трапецоэдра $\{6\bar{1}51\}$. (Сравните с рис. 65 и 67, где показаны каждая из этих форм.)

Как уже указывалось выше, на растущем кристалле образуются преимущественно грани с малой скоростью роста. Анизотропия скоростей роста граней кварца такова, что грани трапецоэдра и дипирамиды зарастают всего быстрее, а грани призмы развиваются лучше всех остальных граней. Все грани обычно неодинаково развиты. Отличить правый кристалл от левого можно по маленьким граням, которые у правого кристалла повернуты вправо, у левого — влево. В большинстве природных кристаллов этих граней нет, чаще всего кварц бывает огранен лишь призмой и двумя ромбоэдрами, и тогда отличить только по огранке правый кристалл от левого уже не удастся. Более того, иногда ромбоэдры первый и второй развива-

ются так равномерно, что вместе они образуют как бы гексагональную дипирамиду, которая в комбинации с гексагональной призмой придает кристаллу видимый «призматический» габитус с кажущейся симметрией $6mm$ (рис. 83).

Отметим еще, что геометрически равные фигуры могут быть физически различными. Во всех пяти классах кубической сингонии имеется простая форма — куб $\{100\}$. Однако комплексы элементов симметрии, соответствующих граням этих кубов, не одинаковы. В классе $m\bar{3}m$ в центре грани куба выходит ось 4, через нее проходят четыре плоскости симметрии, т. е. симметрия грани $4mm$, а в классе 23 в центре грани куба выходит только ось 2 и нет плоскостей симметрии. Запишем симметрию грани куба:

Класс симметрии	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$
Плоскостная симметрия	2	$mm2$	$mm2$	4	$4mm$

Пяти классам кубической сингонии соответствуют пять кристаллографически различных «кубов» с неодинаковой симметрией граней (рис. 84). В кристаллографии различают пять кубов, а в геометрии имеют дело только с одним кубом. Хотя кубы геометрически одинаковы, но физически они различны. У физически различных граней может быть разное атомное строение, разные физические свойства, например твердость, блеск и т. п.

На рис. 84 разная симметрия граней показана различной штриховкой. Например, у куба, грани которого заштрихованы косо, нет ни осей 4, ни плоскостей симметрии. В классах 23 , 432 кубы могут еще быть правыми и левыми.

Такие же физические различия можно установить и для других геометрически одинаковых фигур. Поэтому одна и та же геометрическая фигура мо-

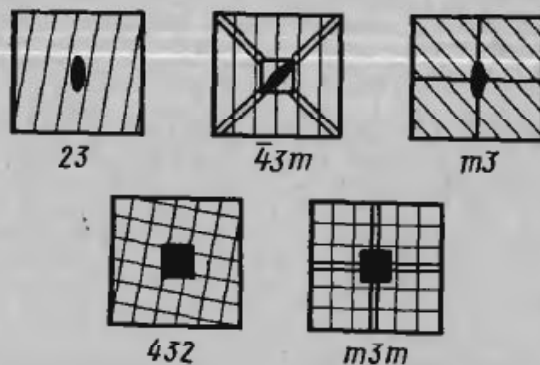
жет иметь физически различную симметрию и принадлежать разным классам симметрии. Две геометрически одинаковые простые формы являются физически различными, если они различаются элементами симметрии или расположением последних относительно граней. Как показал Г. Б. Бокий (1947), общее число физически различных простых форм кристаллов составляет 193 в отличие от 47 геометрически различных простых форм.

Физические различия простых форм вполне реальны. Так, например, природные кристаллы пирита (серного колчедана FeS_2) имеют форму почти идеальных кубов. Для граней куба характерна естественная штриховка, что хорошо видно на рис. 85. Из-за этой штриховки грани куба симметрично (не геометрически, а физически!) совмещаются друг с другом при повороте не на 90° , а на 180° ; иными словами, через центры граней куба пирита проходят не оси 4, а оси 2, и кристаллы относятся не к классу $m\bar{3}t$, а к классу 23.

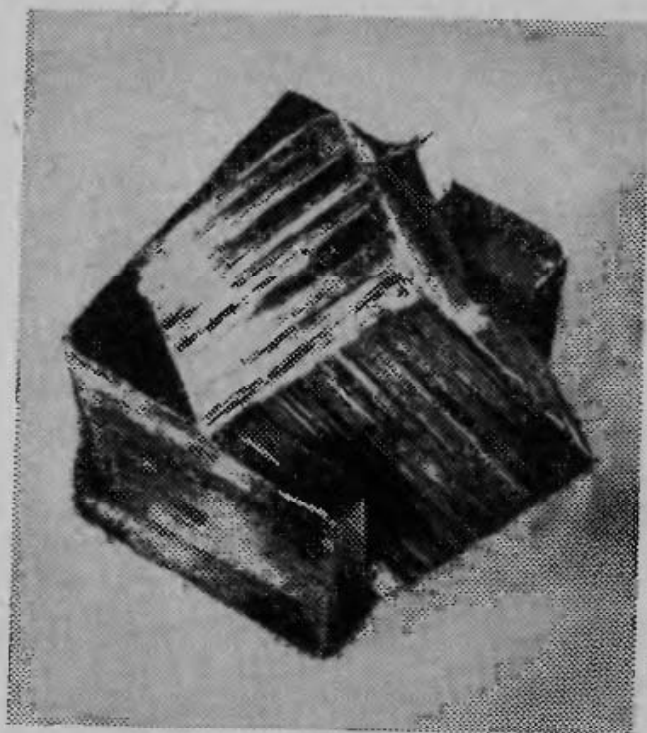
Истинная симметрия кристалла наглядно видна и по фигурам травления — небольшим ямкам, образующимся на грани кристалла под действием специально подобранных активных растворителей. Травление происходит локально в областях дефектов структуры кристалла (см. § 63).

Травитель растворяет грань кристалла неравномерно из-за анизотропии скоростей растворения. Симметрия фигуры травления отвечает симметрии грани, поэтому по форме фигуры можно определять симметрию кристалла. На рис. 86 и 87, где схематически показаны идеализированные формы фигур травления*, видно, что фигуры травления действительно дают возможность установить симметрию кри-

* В реальных условиях форма фигуры травления может оказаться сложнее (см. гл. V).



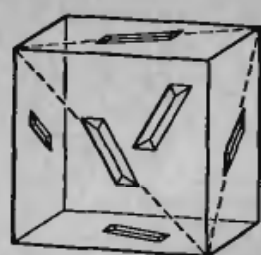
84. Пять кристаллографически различных кубов



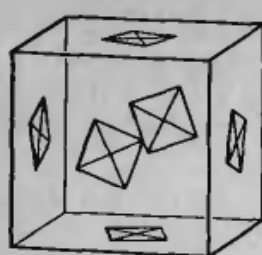
85. Кристаллы пирита с естественной штриховкой на гранях куба
Уменьшено втрое

сталла. На гранях кубов разных классов симметрия фигуры травления выявляет истинную симметрию грани. Такие же различия видны и в кристаллах других категорий (рис. 88).

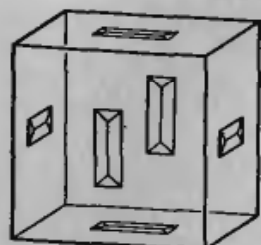
Даже и идеальные комбинации кристаллических многогранников чрезвычайно разнообразны, но реальные формы кристаллов отличаются бесконечным разнообразием. Условия, в кото-



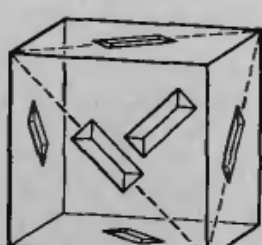
23



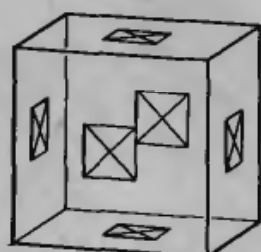
432



$m\bar{3}$



$\bar{4}3m$

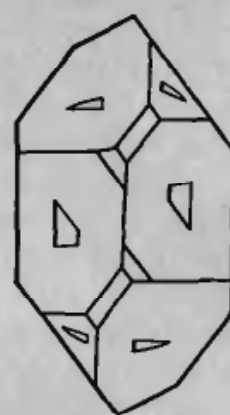


$m\bar{3}m$

86.

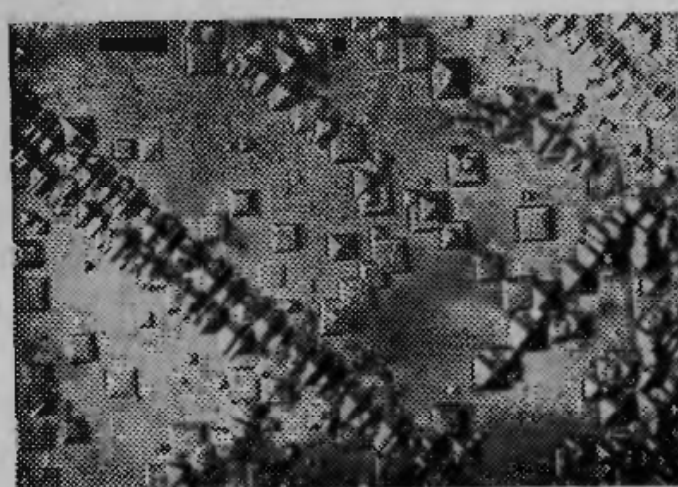
Схематическая форма фигур травления на гранях кристаллографически различных кубов

рых растёт кристалл, взаимодействие кристалла с окружающей средой, дефекты внутреннего строения — все накладывает отпечаток на габитус кристалла. По внешней форме реального кристалла часто можно судить об условиях его образования и его истории,



87.

Схематическая форма фигур травления на гранях кристаллов кварца



88.

Фигуры травления на грани куба кристалла LiF, $m\bar{3}m$

Увеличено 450 ×

но далеко не всегда можно определить его симметрию так, как это делается на моделях идеальных форм кристаллов (подробнее об этом см. § 67).

II. СИММЕТРИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

§ 15. РЕШЕТКИ БРАВЭ

Материальные частицы (атомы, ионы, молекулы), образующие кристаллическую структуру, располагаются в пространстве закономерно, периодически повторяясь в строго определенных направлениях, через строго определенные промежутки. Геометрической схемой, описывающей расположение материальных частиц в кристалле, является **пространственная решетка**. Она строится на трех основных некомпланарных трансляциях, или **параметрах решетки**: a , b , c . В зависимости от величин и взаимной ориентировки трансляций a , b , c , пространственные решетки имеют различную симметрию. Симметрия кристаллической структуры ограничивает число возможных решеток. Основные трансляции, а значит, и решетка, должны соответствовать симметрии структуры кристалла.

Точки пересечения трансляций, слагающих пространственную решетку, называются **узлами**. Узел может находиться как в промежутке между материальными частицами, так и в центре масс одной частицы или группы частиц (см. рис. 13). Если узел пространственной решетки символизирует группу частиц, то остальным узлам соответствуют такие же группы частиц.

Три элементарные трансляции решетки определяют элементарную ячейку, или параллелепипед повторяемости. В § 2 указывалось, что существу-

ет множество способов выбора элементарной ячейки, но принято выбрать ее так, чтобы она соответствовала симметрии решетки (см. рис. 9, 11).

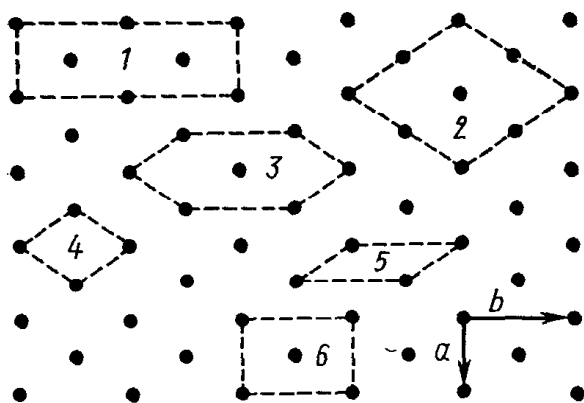
Исходя из идеи о периодическом расположении центров масс сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, О. Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся формами элементарных ячеек и симметрией и подразделяющихся на 7 кристаллографических сингоний. Эти решетки были названы **решетками Бравэ**.

Каждая решетка Бравэ — это группа трансляций, характеризующих расположение материальных частиц в пространстве. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из 14 решеток Бравэ.

Для выбора *ячейки Бравэ* используют три условия:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии (т. е. голоэдри) той сингонии, к которой относится кристалл. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;

2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер;



89.
К выбору элементарной ячейки Бравэ в плоской сетке
Элементарные трансляции a , b показаны внизу справа

3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т. е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего.

В § 2 и 9 было показано, что выбор примитивной ячейки (т. е. такой, у которой узлы имеются только в вершинах) по условию Бравэ дает систему координат, самую удобную для описания структуры и свойств кристалла. В некоторых случаях оказывается удобнее выбирать ячейки непримитивные.

Для примера рассмотрим, как выбирается плоская элементарная ячейка в плоской сетке, показанной на рис. 89. Ячейка 5 — наименьшая по площади, но она не соответствует симметрии сетки (нет ни одной плоскости симметрии) и у нее нет прямых углов. Ячейки 2, 3, 4 соответствуют симметрии сетки, но у них нет прямых углов (хотя это условие можно удовлетворить при другом выборе) и они не удовлетворяют условию минимума площади (кроме ячейки 4), поэтому их нельзя принять за элементарные. Ячейки 1 и 6 удовлетворяют симметрии сетки, имеют максимально возможное число

прямых углов, однако ячейка 1 не удовлетворяет условию минимума площади. Таким образом, используя последовательно три условия выбора элементарной ячейки, выбираем для плоской сетки ячейку 6.

В этом случае центрированная ячейка удовлетворяет правилам выбора ячейки лучше, чем примитивная. На этом примере видно, почему иногда симметрию кристалла лучше описывать непримитивными ячейками.

Разберем все возможные типы ячеек Бравэ для любых плоских сеток. Плоская сетка определяется парой трансляций a , b . Ячейки плоской сетки должны заполнять плоскость без промежутков. В § 6 было показано (см. рис. 44), что в плоской сетке могут существовать только повороты вокруг осей 1, 2, 3, 4, 6, перпендикулярных плоскости сетки, и отражения в плоскостях симметрии, тоже перпендикулярных плоскости сетки. Все остальные преобразования симметрии вывели бы сетку из ее плоскости.

Поэтому симметрия плоских систем описывается десятью *двумерными кристаллографическими точечными группами*: 1, 2, 3, 4, 6, m , $2m$, $3m$, $4m$, $6m$. Во всех двумерных точечных группах основная ось симметрии перпендикулярна рассматриваемой плоскости, а плоскости симметрии проходят вдоль этой оси (рис. 90). Можно формально считать, что в группе m плоскость проходит вдоль оси 1, перпендикулярной данной плоскости.

Заметим, что с примерами симметрии плоских сеток часто приходится встречаться на практике, когда рассматривается симметрия двумерных кристаллов или симметрия грани кристалла, особенно при изучении фигур травления или закономерного нарастания (*эпитаксии*) на гранях кристалла.

Все возможные значения трансляций a , b и угла между ними γ , а зна-

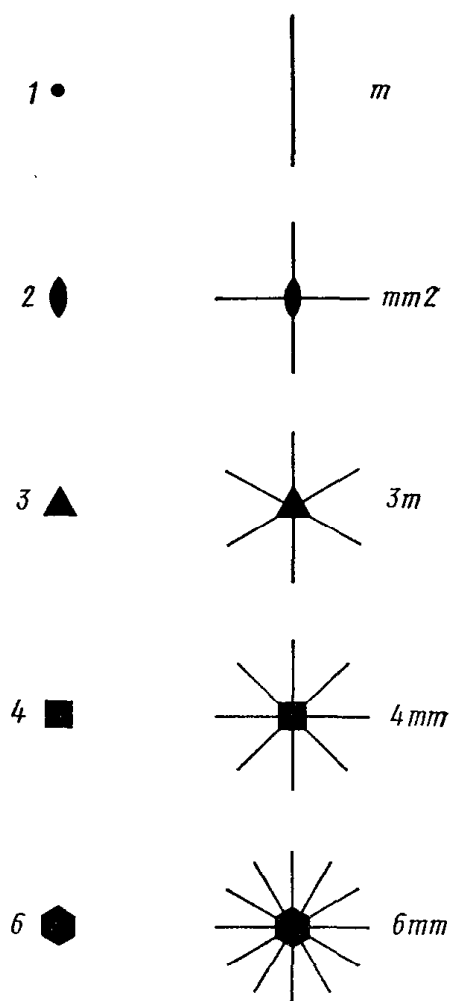
чит, и все типы элементарных ячеек, возможных в плоских сетках, показаны на рис. 91.

Косоугольная сетка с неодинаковыми сторонами ячейки ($a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$) отвечает точечным группам 1 и 2 (рис. 91, а). Наличие оси 4 в точечных группах 4 и $4mm$ требует, чтобы решетка была квадратной, т. е. $a = b$, $\gamma = 90^\circ$ (рис. 91, б). Гексагональная решетка с элементарной ячейкой в форме ромба ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$) отвечает плоским точечным группам 3, $3m$, 6 и $6m$ (рис. 91, в). Прямоугольная сетка с прямоугольной ячейкой ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$) соответствует плоским точечным группам m и $mm2$ (рис. 91, г). Этим же группам отвечает еще одна прямоугольная сетка, в которой также $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$, но элементарная ячейка не примитивная, а центрированная (рис. 91, д): в центре элементарной ячейки есть узел, определяемый трансляцией $(a+b)/2$. Для такой решетки можно было бы выбрать элементарную ячейку в форме ромба, но выбор центрированной ячейки удовлетворяет первым двум условиям, а примитивная ячейка — только третьему.

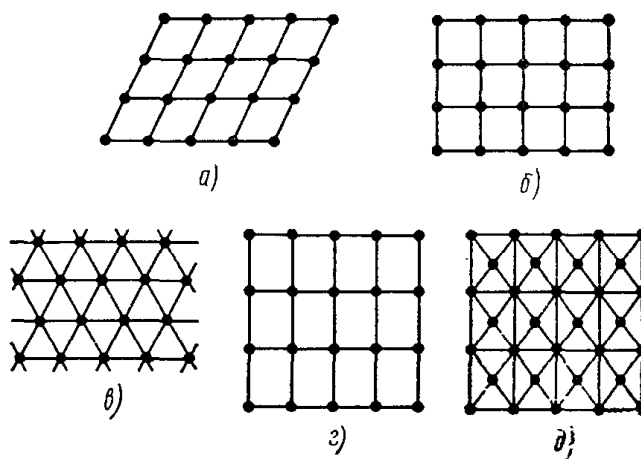
Итак, для плоских сеток имеется всего пять плоских ячеек Бравэ. Таким же способом выводятся 14 решеток Бравэ для трехмерного пространства (рис. 92). По характеру взаимного расположения основных трансляций или расположению узлов все кристаллические решетки разбиваются, по Бравэ, на четыре типа: *примитивные* (P), *базоцентрированные* (C, B или A)*, *объемно-центрированные* (I), *гранецентрированные* (F).

В примитивной P-ячейке узлы решетки располагаются только по вершинам ячейки, а в сложных ячейках

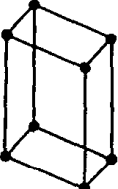
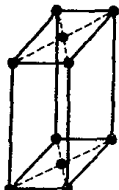
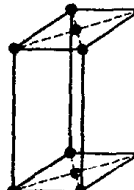
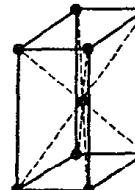
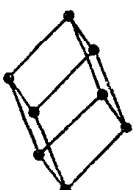
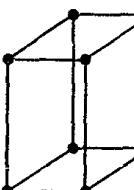
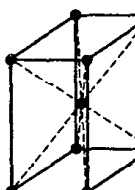
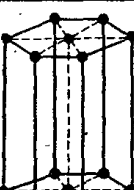
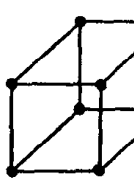
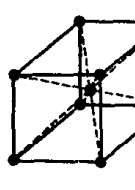
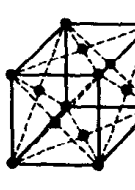
* Ячейка обозначается A (или B, C), если центрирована пара граней, пересекающих трансляцию a (соответственно b , c). Иногда называют C-ячейку базоцентрированной, A и B — боцентируемыми.



90. 19 плоских кристаллографических групп симметрии



91. Пять типов плоских сеток

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентриро- ванная	Объемно- центрированная	Гранецентриро- ванная
Триклинная	 P			
Моноклинная	 P	 C		
Ромбическая	 P	 C	 I	 F
Тригональная (ромбо- эдрическая)	 R			
Тетраго- нальная	 P		 I	
Гексаго- нальная	 P			
Кубическая	 P		 I	 F

92.
14 решеток Бравэ

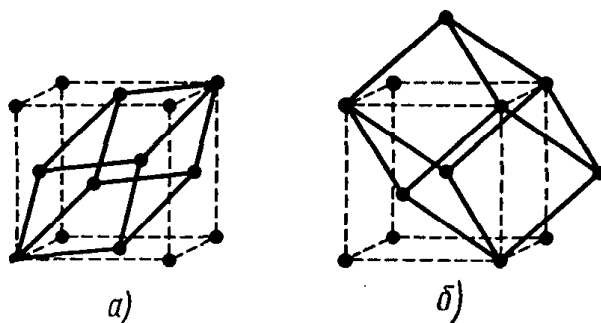
имеются еще узлы: в объемно-центрированной I -ячейке — один узел в центре ячейки, в гранецентрированной F -ячейке — по одному узлу в центре каждой грани, в базоцентрированной C (A , B)-ячейке — по одному узлу в центрах пары параллельных граней.

Примитивные ячейки Бравэ — это те основные ячейки, по которым были характеризованы сингонии кристалла (см. рис. 56).

В гексагональной сингонии за примитивную элементарную ячейку принимают призму с ребром, параллельным оси b , и основанием в форме ромба ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$). Ячейка определяется двумя параметрами a и c . Поэтому пользуются гексагональной призмой, составленной из трех примитивных ячеек. Эта ячейка уже не примитивна.

Для тригональной сингонии примитивной элементарной ячейкой, удовлетворяющей условиям Бравэ, является ромбоэдр (R), у которого $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$. Координатные ребра ромбоэдра образуют одинаковые косые углы с главной осью симметрии. Поэтому тригональную систему называют также *ромбоэдрической*.

При определенных соотношениях между a , b , c , α , β , γ выгоднее пользоваться не примитивными, а сложными решетками, так как они лучше отражают симметрию структуры. Чтобы понять, для чего вводят непримитивные пространственные решетки, рассмотрим, например, ромбоэдр — примитивную тригональную решетку Бравэ. В общем случае в ромбоэдре есть одно особое направление — ось z ; углы ромбоэдра могут быть любыми, но равными друг другу. В частном случае может оказаться, что угол ромбоэдра равен 60° . Но тогда в ромбоэдре будут уже не одна, а четыре оси z и симметрия ромбоэдра повышается до симметрии, отвечающей кубической сингонии, а вершины ромбоэдра совпадают с уз-



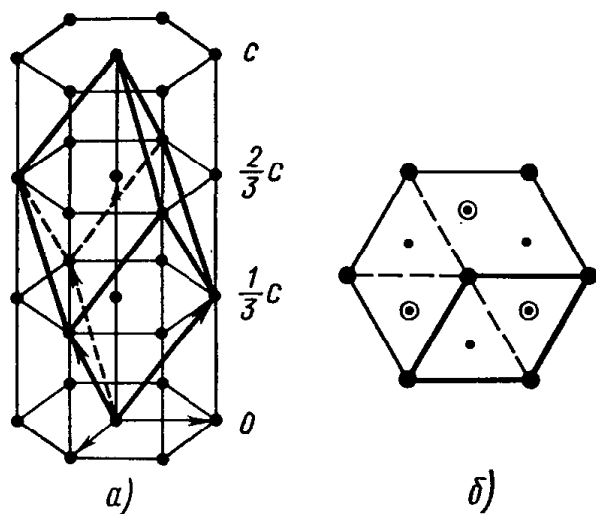
93.

Ромбоэдр, эквивалентный кубической ячейке гранецентрированной (а) или объемно-центрированной (б)

лами гранецентрированной кубической ячейки (рис. 93). Ячейка непримитивная, но она гораздо нагляднее отражает симметрию структуры и лучше удовлетворяет правилам выбора ячейки Бравэ: в ней максимальное число прямых углов.

Если же угол примитивного ромбоэдра принимает частное значение $109^\circ 28'$, то его вершины совпадают с узлами объемно-центрированной ячейки, которой надо отдать предпочтение, потому что у нее прямые углы и она лучше отражает симметрию структуры.

Симметрию тригональной структуры можно описать с помощью дважды центрированной гексагональной или ромбоэдрической ячейки. Вершины ромбоэдра занимают все вершины гексагональной элементарной ячейки и два дополнительных узла с координатами $\left[\left[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}\right]\right]$ и $\left[\left[\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}\right]\right]$. На рис. 94, а показано, что такой примитивный ромбоэдр полностью соответствует гексагональной призме, в которой между двумя сетками (0001) примитивной ячейки вставлены еще две плоские гексагональные сетки, почему ячейку и называют дважды центрированной. Узлы одной из этих сеток занимают центры трех треугольников, на которые можно разбить основание



94.

Дважды центрированная гексагональная ячейка, эквивалентная ромбоэдрической (а), и проекции узлов этой ячейки на ее основание (б)

Улы, изображенные на позиции б, лежат: ● в плоскости чертежа; ● на высоте $1/3$; ○ на высоте $2/3$

призмы, а узлы другой сетки — центры трех других, чередующихся с ними треугольников (рис. 94, б). Поэтому для описания тригональной структуры используют или ромбоэдрическую, или гексагональную ячейку.

Приняв один из узлов пространственной решетки за начало координат, т. е. за узел с символом $[[000]]$, можно найти все остальные узлы решетки с помощью трансляционной группы — совокупности основных трансляций элементарной ячейки.

Трансляционная группа Γ для примитивной ячейки состоит из трансляций a , b , c , соответствующих ребрам элементарной ячейки. Трансляционные группы для остальных ячеек записаны в табл. 2.1. Для примитивных решеток достаточно определить три основные трансляции, а для всех остальных решеток нужно учитывать еще дополнительные трансляции.

Чтобы выделить в структуре элементарную ячейку Браве, надо найти три крайчайшие некомпланарные трансля-

Таблица 2.1
Симметрия элементарных ячеек Браве

Сингония	Ячейка	Трансляционная группа*	Симметрия элементарной ячейки	
			Международный символ	Символ по Шенфису
Триклинная	P	Γ (или Γ_{tr})	I	C
Моноклинная	P	Γ_m	$2/m$	C_{2h}
	C	Γ'_m		
Ромбическая	P	Γ_o	mmm	D_{2h}
	C	Γ'_o		
	I	Γ''_o		
	F	Γ'''_o		
Тригональная (ромбоэдрическая)	R	Γ_{rh}	$\bar{3}m$	D_{3d}
Тетрагональная	P	Γ_q	$4/mmm$	D_{4h}
	I	Γ'_q		
Гексагональная**	P	Γ_h	$6/mmm$	D_{6h}
Кубическая	P	Γ_c	$m\bar{3}m$	O_h
	I	Γ''_c		
	F	Γ'_c		

* Обозначения в индексах здесь от первых букв французских названий: tr — triclinaire (триклинная), m — monoclinique (моноклинная), o — orthorhombique (ромбическая), rh — rhombohedral (ромбоэдрическая),

q — quaternaire (тетрагональная), h — hexagonale (гексагональная), c — cubique (кубическая).

** Обычно берется утроенная ячейка, т. е. гексагональная призма, составленная из трех примитивных ячеек.

ции a , b , c , причем каждая трансляция должна начинаться и кончаться на одинаковых узлах. Далее надо проверить основные требования:

1) можно ли на этих трансляциях построить ячейку, отвечающую правилам выбора ячейки Бравэ;

2) все ли частицы в структуре можно получить с помощью такого набора трансляций.

В общем случае каждой сингонии могут отвечать решетки всех четырех типов (P , C , I , F), однако на деле во всех сингониях, кроме ромбической, число возможных решеток Бравэ сокращается за счет сведения одних типов решеток к другим. Так, например, в кубической сингонии не может быть базоцентрированной решетки: если пара граней кубической элементарной ячейки оказывается центрированной, то на основании кубической симметрии центрируются все остальные грани и вместо базоцентрированной получается гранецентрированная решетка.

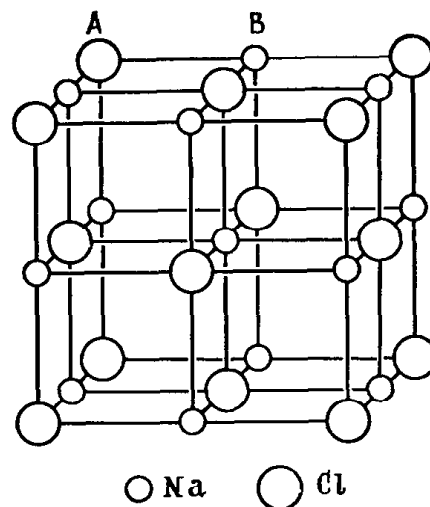
В триклинной сингонии все непримитивные решетки (C , I , F) сводят к примитивной, выбирая по-другому элементарную ячейку; например, объемно-центрированную решетку с трансляциями $(a+b+c)/2$, b , c можно свести к примитивной с трансляциями:

$$a' = a, \quad b' = b, \quad c' = (a + b + c)/2,$$

базоцентрированную — к примитивной с вдвое меньшей элементарной ячейкой.

14 решеток Бравэ распределяются по сингониям, как показано на рис. 92 и в табл. 2.1.

Совокупность координат узлов, входящих в элементарную ячейку, называется **базисом** ячейки. Всю кристаллическую структуру можно получить, повторяя узлы базиса совокупностью трансляций ячейки Бравэ. При этом начало координат выбирается в вершине ячейки и координаты узлов выражаются в долях элементарных трансляций a , b , c . Например, для примитивной ячейки достаточно указать координаты узла $[[000]]$, а все остальные узлы можно получить из этого узла,



95.

Структура каменной соли

повторяя его с помощью основных трансляций. В табл. 2.2 указаны базисы остальных типов ячеек.

Приведем пример выбора ячейки Бравэ в конкретной структуре. В модели структуры каменной соли NaCl (рис. 95) мелкими шариками обозначены ионы натрия, крупными — ионы хлора. Расстояние между двумя соседними ионами нельзя считать элементарной трансляцией, потому что ионы различны. Элементарная трансляция здесь должна быть равна расстоянию $\text{Na} - \text{Na}$ или $\text{Cl} - \text{Cl}$, т. е. удвоенному расстоянию между ионами Na и Cl . Такие же элементарные трансляции имеются в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Значит, элементарная ячейка кубическая. Кроме трансляций a , b , c есть еще трансляции $\frac{a+b}{2}$, $\frac{b+c}{2}$,

$\frac{c+a}{2}$ как для ионов натрия, так и для ионов хлора. Значит, в структуре каменной соли элементарная ячейка гранецентрированная кубическая; ее обозначение ГЦК. Такая же ГЦК-ячейка характерна для структуры меди, алмаза, сфалерита (кубической модифика-

Таблица 2.2

Характеристики ячеек Бравэ

Тип ячейки и ее символ	Основные трансляции	Базис	Число узлов в ячейке
Примитивная P	a, b, c	000	1
Объемно-центрированная I	$a, b, c, \frac{a+b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Гранецентрированная F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{c+a}{2},$ a, b, c	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0;$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	4
Базоцентрированная A	$a, b, c, \frac{b+c}{2}$	000, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
» B	$a, b, c, \frac{a+c}{2}$	000; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	2
» C	$a, b, c, \frac{a+b}{2}$	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2

Примечание. Индексы узлов даны без двойных квадратных скобок для упрощения таблицы.

ции ZnS) (см. рис. 160 и цветной рис. IV) и др.

В структуре гексагональной модификации ZnS — вюрцита (см. рис. 160) элементарной ячейкой является призма, в основании которой лежит ромб: $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$; значит, ячейка примитивная гексагональная.

Структура CsCl (см. рис. 127 и цветн. рис. II) на первый взгляд кажется объемно-центрированной: есть атомы и в вершинах, и в центре куба. Но это атомы разного сорта: если выбрать ячейку так, чтобы атомы хлора располагались в вершинах куба, то в центре ячейки окажется атом цезия. Трансляции из вершины ячейки в ее центр нет, а есть только трансляции a, b, c между одинаковыми положе-

ниями атомов Cl — Cl, Cs — Cs. Набор основных трансляций должен характеризовать всю структуру в целом; если трансляция не годится хотя бы для одного сорта атомов, ее нельзя считать основной трансляцией структуры. Поэтому элементарная ячейка в структуре хлористого цезия примитивна. Она состоит из двух примитивных решеток, сдвинутых друг относительно друга на трансляцию $(a+b+c)/2$.

В структуре перовскита (см. рис. 164) ячейка Бравэ примитивная кубическая, в структуре шпинели (см. рис. 165 и 166) — гранецентрированная кубическая, в структуре SiC — гексагональная примитивная (см. цветн. рис. V, VI, VII).

§ 16. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Основное свойство кристаллической структуры и характеризующей ее пространственной решетки — бесконечная периодичность: любые два узла решетки можно совместить друг с другом при помощи *трансляции*.

В структурах, как в многогранниках, возможны плоскости симметрии, простые и инверсионные оси 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Но, кроме того, имеются элементы симметрии, возможные только в кристаллических структурах, которые мы рассматриваем как бесконечно повторяющиеся ряды, сетки, решетки из частиц, связанных между собой симметричными преобразованиями. Самым характерным элементом симметрии бесконечных фигур является трансляция (см. рис. 8), т. е. бесконечно повторяющийся параллельный перенос на некоторое определенное расстояние, называемое *периодом трансляции* *.

Сочетание трансляции с плоскостями и осями симметрии дает еще два новых элемента симметрии — плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии (рис. 96).

Плоскостью скользящего отражения называется совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельной ей трансляции. При этом перенос производится на величину, равную половине периода трансляции.

Рассмотрим действие плоскости скользящего отражения на примере узора шахматной доски (рис. 97, а), считая узор бесконечно протяженным в плоскости чертежа. Чтобы совместить белый квадрат 1 с аналогичным ему белым квадратом 2, нужно пере-

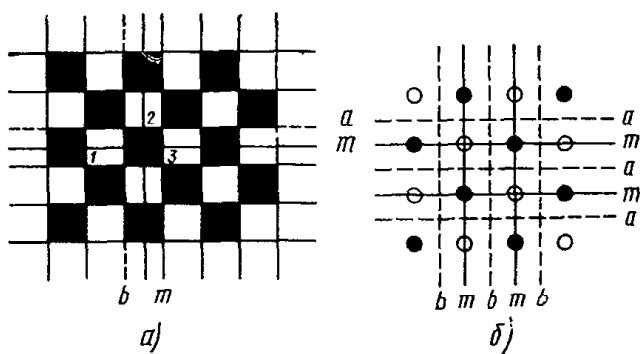
* Термином «трансляция» обозначают и симметричное преобразование, и элемент симметрии, и иногда период трансляции или ребро элементарной ячейки.



96.

Международные обозначения элементов симметрии структур

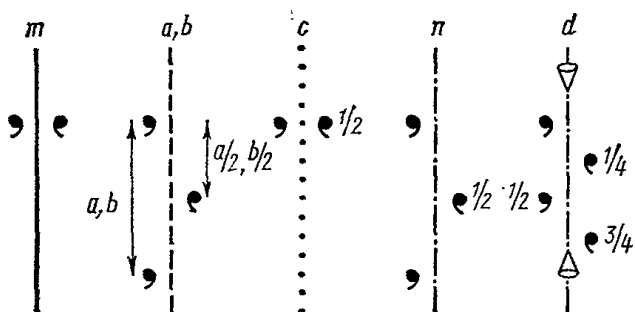
нести квадрат 1 на место расположенного над ним черного квадрата и лишь затем отразить в плоскости *b*, перпендикулярной плоскости чертежа (или, наоборот, сначала отразить в плоскости *b* и затем перенести на *b/2*. При таком совместном переносе на *b/2* и отражении в плоскости *b* не только квадрат 1 совместится с квадратом 2, но и квадрат 2 займет место квадрата 3 и вообще весь бесконечно протяженный шахматный узор совместится сам с собой. Аналогичные плоскости скользящего отражения с компонентами скольжения *a/2* проходят и вдоль линии *a*. Вдоль линии *m* проходят обычные зеркальные плоскости симметрии: шахматный узор совмещается



97.

Плоскости симметрии m и плоскости скользящего отражения a, b :

a — в узоре шахматной доски; b — в плоской сетке структуры NaCl



98.

Действие плоскостей симметрии m и плоскостей скользящего отражения a, b, c, n, d

сам с собой весь целиком при отражении в плоскостях без дополнительной трансляции. Число плоскостей a, b, m бесконечно (если считать шахматный узор бесконечным).

Такие же плоскости скользящего отражения можно найти в плоской сетке структуры NaCl (рис. 97, б); ион Na (черный кружок) совместится с другим ионом Na, если его отразить в плоскости скользящего отражения b и перенести вдоль плоскости на $b/2$ или если его отразить в плоскости a и перенести вдоль нее на $a/2$. При таком преобразовании симметрично совмещаются друг с другом и все остальные ионы Na, а также и все ионы Cl (светлые кружки). На рис. 97, б показана лишь одна плоская сетка структуры NaCl. Рассматривая эту структуру в

пространстве (рис. 95), надо представлять себе бесконечную последовательность таких же сеток, параллельных этой, над плоскостью чертежа и за ней. Тогда обнаруживается еще одна плоскость скользящего отражения — плоскость типа c : она перпендикулярна плоскости чертежа, и перенос в ней происходит на $1/2$ периода трансляции c вдоль оси Z , нормальной к плоскости XY .

Плоскости скользящего отражения условно изображают пунктирными или штрих пунктирными линиями и обозначают символами a, b, c , когда скольжение направлено соответственно вдоль осей X, Y, Z и величина его составляет $a/2, b/2, c/2$ соответственно вдоль осей X, Y, Z .

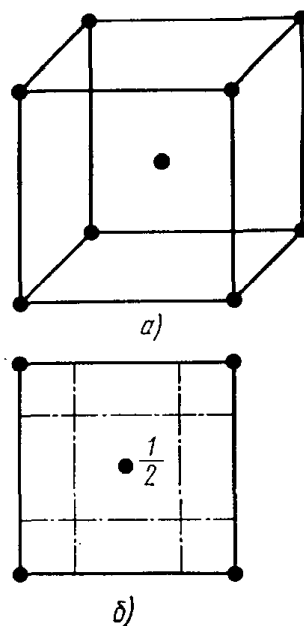
Примеры преобразований с помощью плоскостей скользящего отражения показаны на рис. 98. При отражении в плоскости скользящего отражения a , перпендикулярной плоскости чертежа, фигурка в виде запятой перемещается в плоскости чертежа на половину длины трансляции a в направлении $[100]$. Так же происходит преобразование в плоскости b с той разницей, что перемещение происходит на $1/2$ длины трансляции b в направлении $[010]$. При отражении в плоскости c фигурка перемещается на половину длины трансляции c вдоль $[001]$. Чтобы показать, что фигурка расположена на высоте $c/2$ над плоскостью чертежа, около нее пишут $1/2$. При следующем отражении фигурка сместится еще на $c/2$ вдоль оси Z , это указывать уже не нужно, так как при изображении плоской сетки подразумевается, что аналогичные точки повторяются в параллельных плоскостях, отстоящих друг от друга на период трансляции.

Еще один тип плоскости скользящего отражения — плоскость типа n , или *клиноплоскость*, можно обнаружить, например, в объемно-центрированной

кубической решетке ОЦК (рис. 99, а). Проекция ОЦК на грань куба показана на рис. 99, б: если атомы по вершинам ячейки находятся в плоскости чертежа, то атом в центре находится над плоскостью чертежа на расстоянии $c/2$, т. е. на $1/2$ трансляции вдоль оси Z . Это обозначено на чертеже значком $1/2$. Атом в вершине ячейки можно совместить с атомом в центре, если осуществить одновременно отражение в плоскости n , нормальной к плоскости чертежа, и скольжение в этой плоскости на $(a+c)/2$ или $(b+c)/2$. Плоскость n — это плоскость скользящего отражения, у которой компонента скольжения направлена по диагонали параллелограмма, построенного на элементарных трансляциях, лежащих в этой плоскости, и равна $1/2$ длины этой диагонали. Например, для плоскости n -типа на рис. 99 величина трансляции равна $(a+c)/2$.

Плоскости скользящего отражения типа d , или так называемые *алмазные*, характерны только для гранецентрированных решеток. Их можно увидеть, например, в структуре алмаза (см. рис. 102 и 154). Компоненты скольжения плоскостей d направлены вдоль плоскостей диагонали элементарного параллелограмма, расположенного в плоскости отражения, а величина переноса составляет $1/4$ длины диагонали: $(a+b)/4$, $(a+c)/4$, $(b+c)/4$.

Элементарная ячейка структуры алмаза (рис. 100, а) — это гранецентрированная кубическая ячейка, внутри которой есть еще четыре атома — два на высоте $1/4$ и два на высоте $3/4$, причем высота здесь измеряется в долях параметра ячейки по оси c . Атомы размещаются в центрах октантов, на которые мысленно можно разбить куб, проведя плоскости через середины граней параллельно координатным плоскостям. На рис. 100, б видно, что атом, находящийся в вершине куба, можно совместить с атомом в центре



99. Объемно-центрированная кубическая ячейка (а) и ее проекция на плоскость (001) (б)

На проекции показаны плоскости скользящего отражения типа n в этой ячейке

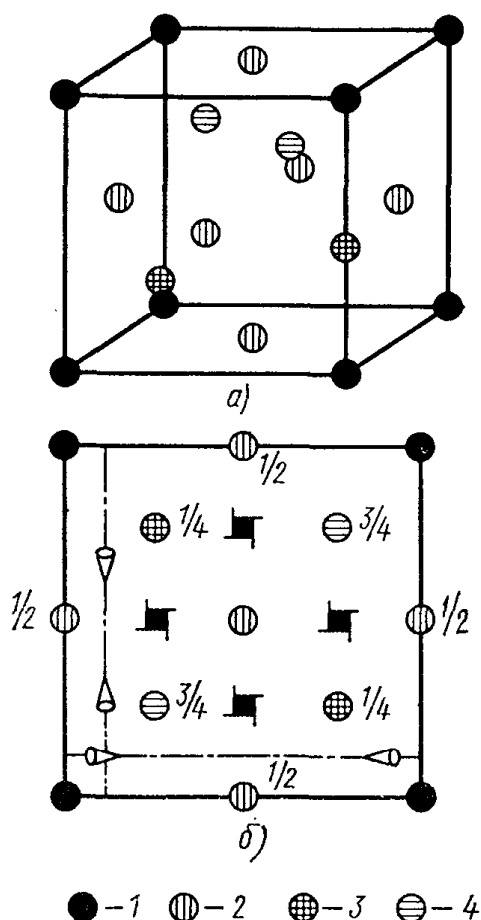
октанта, если отразить его в плоскости d и сместить на $(b+c)/4$.

Все плоскости скользящего отражения изображают различными пунктирами, а на плоскостях типа d еще ставят значки, указывающие направление скольжения (см. рис. 96 и 98).

Винтовой осью симметрии называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, действующих совместно.

Винтовые оси симметрии характеризуют, например, расположение чешуек еловой шишки. У винта с круглой гайкой есть винтовая ось симметрии бесконечного порядка, а с шестигранной гайкой — винтовая ось шестого порядка. По аналогии с простыми инверсионными и зеркально-поворотными осями винтовые оси симметрии кристаллической структуры могут быть только двойными, тройными, четверными и шестерными.

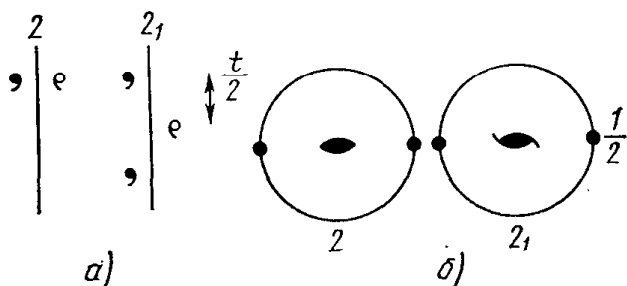
Различают правые и левые винтовые оси. В случае правой винто-



100.

Элементарная ячейка структуры алмаза (а) и ее проекция на плоскость (001) (б)

Для простоты на чертеже показаны только две плоскости a ; такие же плоскости, параллельные этим, проходят через каждые $1/4$ параметра ячейки. Разными кружками обозначены одинаковые атомы, находящиеся: 1 — в вершинах ячейки; 2 — в центрах граней; 3 — в центрах пары квадрантов на высоте $1/4$; 4 — в центрах противоположной пары квадрантов на высоте $3/4$



101.

Действие поворотной оси симметрии 2 и винтовой оси симметрии 2_1 , расположенных относительно плоскости чертежа:

a — в самой плоскости; b — перпендикулярно

вой оси перемещение вдоль оси сопряжено с вращением по часовой стрелке, а в случае левой — против часовой стрелки. Винтовая ось обозначается двумя цифрами, например 4_1 . Большая цифра указывает порядок оси. Частное от деления цифры, стоящей в индексе (1), на большую (4), т. е. $1/4$, дает величину переноса вдоль оси, выраженную через элементарную трансляцию вдоль этой оси.

Винтовую ось симметрии тоже можно встретить в структуре алмаза. Например, на рис. 100 атом в центре грани ($Z=0$) и близлежащие атомы на высотах $1/4$, $1/2$, $3/4$ не могут совместиться друг с другом отражениями в плоскостях симметрии, но совместятся, если их поворачивать вокруг оси четвертого порядка и одновременно передвигать вдоль оси, как по винту, на $1/4$ периода трансляции. Это винтовая ось 4_1 .

На рис. 101, а сопоставлено действие простой поворотной оси 2 и винтовой оси второго порядка 2_1 для частного случая, когда ось лежит в плоскости чертежа. Действие винтовой оси 2_1 заключается в повороте на 180° с последующим переносом вдоль оси на величину $t/2$, где t — элементарная трансляция вдоль оси. Другой величины переноса для винтовой оси второго порядка быть не может, поскольку при следующем переносе на 180° , т. е. при полном обороте, перемещение должно быть равно трансляции. Для винтовой оси второго порядка правые и левые повороты приводят к одному результату, т. е. правая 2_1 эквивалентна левой 2_1 , или, иначе говоря, ось 2_1 нейтральна.

При повороте вокруг оси 2_1 , перпендикулярной плоскости чертежа, фигурка не остается в плоскости чертежа, а смещается на $1/2$ периода трансляции вдоль оси, что обозначено надписью $1/2$ (рис. 101, б).

Ось 2_1 очень легко спутать с плоскостью скользящего отражения. Различие между ними можно понять, сравнив рис. 98 и 101, б. При повороте на 180° вокруг оси 2_1 фигурка поворачивается по очереди черной или белой стороной наружу. При скользящем отражении в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа, к зрителю все время обращена одна и та же сторона фигурки — только черная или только белая.

Действие винтовых осей третьего порядка заключается в повороте на 120° и одновременном переносе на $t/3$ вдоль оси поворота (ось 3_1) или на $2t/3$ (ось 3_2) вдоль оси трансляции (рис. 102). Поворот может быть по часовой стрелке или против нее; соответственно различают правые и левые винтовые оси 3_1 .

Эквивалентность левых и правых осей 3_1 и 3_2 видна на рис. 102: левая ось 3_2 переводит точку в такие же положения, как и правая 3_1 .

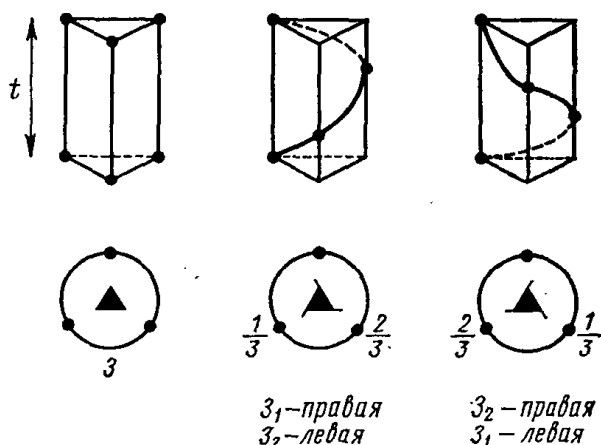
Для четверной винтовой оси возможны, очевидно, трансляции $t/4$, $2t/4$, $3t/4$ (рис. 103). Правая ось 4_1 эквивалентна левой оси 4_2 , так же как левая 4_1 — правой 4_3 , а винтовая ось 4_2 нейтральна. Ось 4_2 является одновременно простой осью 2 (но не наоборот).

У винтовых осей шестого порядка могут быть трансляции $t/6$, $2t/6$, $3t/6$, $4t/6$, $5t/6$, соответственно правые и левые (рис. 104). Левая ось 6_1 равнозначна правой 6_5 и обратно, так же как левая 6_2 равнозначна правой 6_4 и обратно. Ось 6_3 является нейтральной, так как здесь правый и левый повороты приводят к одинаковому результату. Оси 6_2 и 6_4 являются одновременно простыми осями 2, а ось 6_3 есть одновременно простая ось 3 (но не наоборот!).

Эквивалентность соответствующих левых и правых винтовых осей позво-

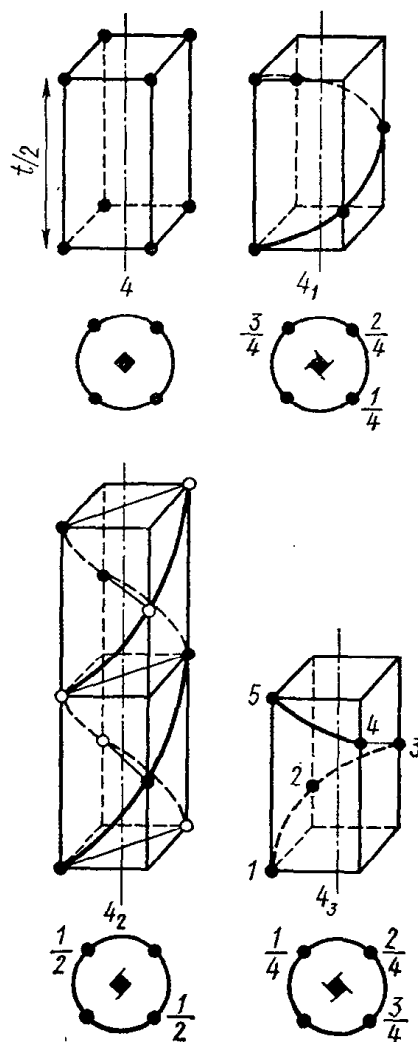
103.

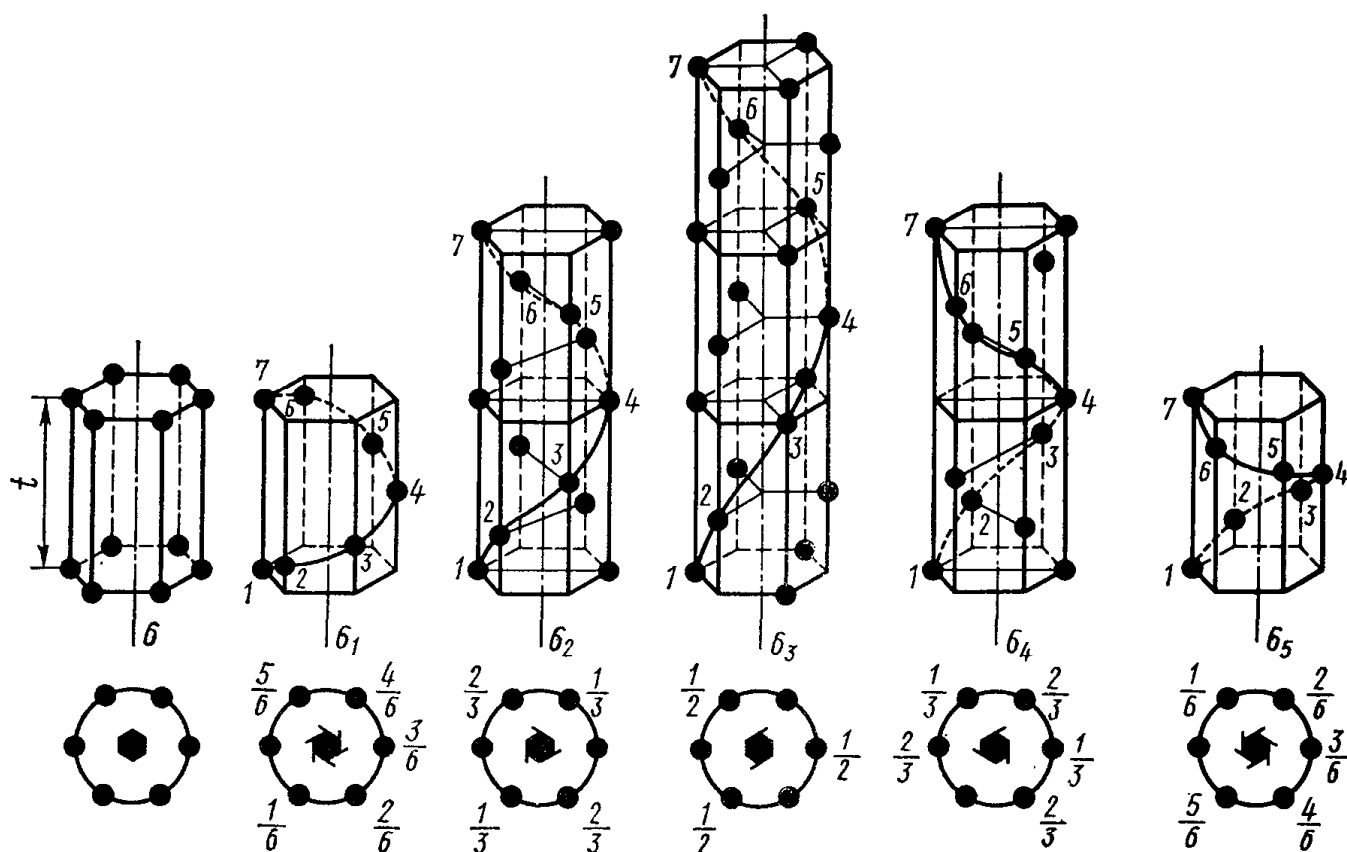
Действие поворотной оси симметрии 4 и винтовых осей симметрии 4_1 , 4_2 и 4_3



102.

Действие поворотной оси симметрии 3 и винтовых осей симметрии 3_1 и 3_2





104.

Действие поворотной оси симметрии 6 и винтовых осей симметрии $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$

ляется при описании симметрии структур пользоваться только правыми или только левыми осями.

Заметим, что легко ошибиться и спутать ось 6_3 с инверсионной осью $\bar{3}$; так же сходны оси 4_2 и $\bar{4}$.

Итак, в кристаллических структурах возможны следующие оси симметрии:

1	2	3	4	6
$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
2_1	$3_1, 3_2$	$4_1, 4_3$	$6_1, 6_5$	
		4_2	6_3	

Винтовая ось $\bar{1}$ эквивалентна трансляции.

В символах А. В. Шубникова над наименованием винтовой оси ставится точка. Правая винтовая ось обозначается плюсом, левая — минусом. Приводим символы винтовых

осей по Шубникову в сопоставлении с международными символами правых винтовых осей:

$$\begin{aligned} \pm \dot{2} &= 2_1; & + \dot{3} &= 3_1; & - \dot{3} &= 3_2; & + \dot{4} &= 4_1; \\ - \dot{4} &= 4_3; & + \dot{6} &= 6_1; & - \dot{6} &= 6_5; & \dot{2} \cdot \dot{3} &= \dot{6}_3; \\ + \dot{3} \cdot 2 &= 6_4; & - \dot{3} \cdot 2 &= 6_2; & \pm \dot{4} \cdot 2 &= 4_2. \end{aligned}$$

§ 17. ТЕОРЕМЫ О СОЧЕТАНИИ ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ СТРУКТУР

В § 8 показано, что сочетание двух элементов симметрии конечных фигур всегда порождает третий элемент симметрии. Полный набор элементов симметрии конечной фигуры составляет одну из 32 точечных групп симметрии, или классов симметрии.

При сочетании элементов симметрии бесконечных структур точно так же два элемента симметрии (порождающие) приводят к появлению третьего элемента симметрии (порожденного).

Полный набор элементов симметрии структуры составляет *пространственную, или Федоровскую, группу симметрии*. Всего имеется 230 пространственных групп симметрии. Они выводятся на основании теорем о сочетании операций симметрии структур. Ниже на конкретных примерах рассматриваются некоторые из этих теорем.

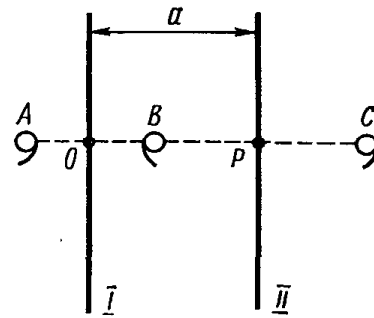
Теорема 1. Последовательное отражение в двух параллельных плоскостях симметрии равносильно трансляции на параметр $t=2a$, где a — расстояние между плоскостями.

Теорема 1 а (обратная). Любую трансляцию можно заменить отражением в двух параллельных плоскостях, отстоящих друг от друга на расстоянии $a=t/2$, где t — параметр трансляции.

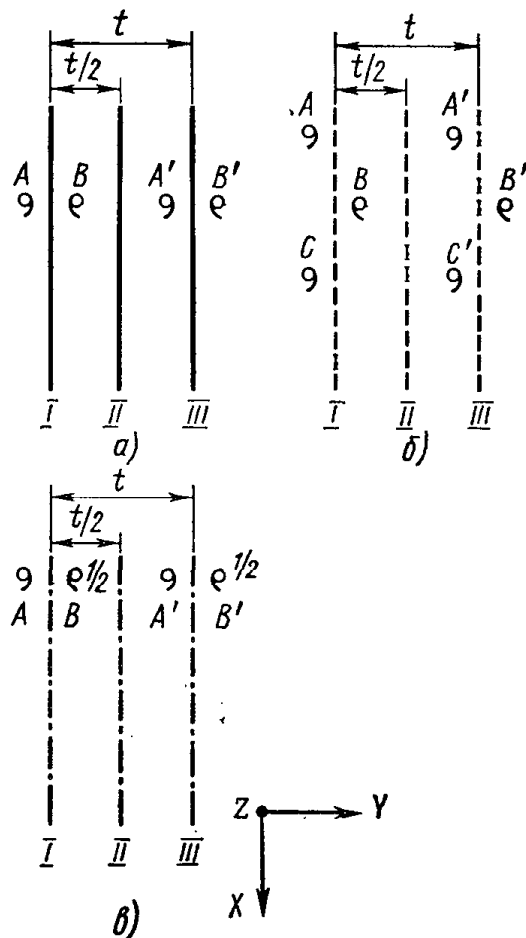
Доказательство обеих теорем поясняет рис. 105. Здесь I и II — плоскости симметрии, нормальные к плоскости чертежа; $AO=OB$, $BP=PC$, т. е. $AC=2a=t$. Таким образом, фигурку C можно получить либо последовательным отражением в плоскостях I и II ($A \rightarrow B \rightarrow C$), либо трансляцией $AC=2a$.

Теорема 2. Плоскость симметрии и перпендикулярная ей трансляция с параметром t порождают новые вставленные плоскости симметрии, параллельные порождающей, аналогичные ей по типу и отстоящие от нее на расстоянии $t/2$.

Даны плоскость симметрии I и перпендикулярная ей трансляция t (рис. 106, а). Повторение плоскости I с помощью трансляции дает плоскость III и еще бесконечный ряд плоскостей симметрии, параллельных плоскости I и отстоящих друг от друга на расстояниях t . Отражение в плоскости I переводит фигурку из положения A в положение B ($A \rightarrow B$), а трансляция t переводит $A \rightarrow A'$ $B \rightarrow B'$. Но, как видно из рис. 106, а, фигурки B' и A , так же как A' и B , зеркально равны, т. е. между



105.
К теоремам 1, 1а



106.
К теореме 2 для случаев:
 a — зеркальной плоскости m ; $b, в$ — плоскостей скользящего отражения a и c

ними на расстоянии $t/2$ от плоскости оказывается плоскость симметрии II .

Можно доказать эту теорему и другим способом, полезным для дальнейшего.

Заменим согласно теореме 1 трансляцию t отражением в двух параллельных плоскостях I и II на расстоянии $t/2$; иначе говоря, «отражение $I + t$ » заменим на «отражение $I + t$ + отражение $I + t$ + отражение II ». Но два отражения в одной и той же плоскости «отражение $I + t$ + отражение I » возвращают фигурку в исходное положение, т. е. в сумме равны нулю. Поэтому «отражение $I + t$ » = «отражение $I + t$ + отражение $I + t$ + отражение II » = «отражение II », т. е. в итоге этих преобразований появляется «вставленная» плоскость симметрии II .

Применим теперь теорему 2 для случая плоскости скользящего отражения. Даны (рис. 106, б): перпендикулярная плоскости чертежа плоскость скользящего отражения I типа a с трансляцией в направлении оси X и трансляции t вдоль оси Y , которая повторяет плоскость I в положении III и далее в бесконечном ряду параллельных плоскостей скользящего отражения.

Фигурки A, B, C связаны между собой плоскостью скользящего отражения I типа a , фигурки A', B', C' — плоскостью III тоже типа a . Фигурки A, A', B и B', C и C' связаны между собой еще и трансляциями t . Но, кроме того, фигурки A', B, C' , а также A, B', C связаны друг с другом новой плоскостью скользящего отражения II такого же типа a . Таким образом, две параллельные плоскости скользящего отражения порождают вставленную между ними такую же плоскость скользящего отражения.

Основной трудностью при изучении симметрии кристаллов является необходимость пространственного представления структур и симметричных преобразований. Поэтому, подчеркнем сейчас, эту теорему необходимо ясно представлять себе не только на плос-

кости чертежа, но и в пространстве.

На рис. 106, в плоскость скользящего отражения I типа c перпендикулярна плоскости чертежа, а трансляция t в этой плоскости направлена вдоль оси, перпендикулярной плоскости чертежа. Фигурка B , полученная из фигурки A преобразованием в плоскости I , находится не в плоскости чертежа, а над этой плоскостью на расстоянии, равном $1/2$ периода трансляции вдоль оси Z . Это условно обозначается числом $1/2$, написанным около фигурки. Добавление к плоскости I перпендикулярной трансляции t в плоскости чертежа дает симметричные фигурки A и A', B и B' . Нетрудно видеть, что фигурки B и A', A и B' связаны между собой также и отражением в порожденной плоскости скользящего отражения II типа c , появляющейся между плоскостями I и III . Трансляция в этой плоскости также направлена по оси Z . Отражения в плоскости скользящего отражения дадут, очевидно, фигурки в плоскостях, расположенных над плоскостью чертежа на расстоянии $1, 3/2, 2, 5/2$ и т. д., а также под плоскостью чертежа ($-1/2, -1, \dots$), но их не обозначают.

Поскольку элементарная ячейка пространственной решетки всегда построена на тройке основных трансляций a, b, c , то из теоремы 2 следует, что если вдоль стороны прямоугольной примитивной элементарной ячейки проходит плоскость симметрии (порождающая), то через середины сторон ячейки обязательно пройдет порожденная плоскость симметрии того же типа (рис. 107).

Плоскости симметрии, проходящие вдоль сторон непрямоугольных и непримитивных элементарных ячеек, также дадут порожденные плоскости симметрии согласно следующей теореме:

Теорема 3. Плоскость симметрии m и трансляция t , составляющая с плоскостью угол α , порождают плоскость скользящего отражения, параллель-

ную порождающей плоскости и отстоящую от нее в сторону трансляции на $t/2 \sin \alpha$. Величина скольжения вдоль порожденной плоскости равна $t \cos \alpha$.

Обратимся к двум предыдущим теоремам. Разложим трансляцию t , расположенную в плоскости чертежа, на компоненты $t \sin \alpha$ и $t \cos \alpha$ (рис. 168). По теореме 1, трансляция $t \sin \alpha$ порождает вставленную плоскость на расстоянии $t/2 \sin \alpha$, а трансляция $t \cos \alpha$ эту плоскость делает плоскостью скользящего отражения; тип порожденной плоскости зависит от того, находится ли трансляция в плоскости чертежа или под углом к ней.

Можно доказать эту теорему и с помощью симметричных преобразований фигурки A : отражение в плоскости I дает $A \rightarrow B$, трансляция t дает $A \rightarrow A'$, $B \rightarrow B'$, но и B' и A , B и A' связаны между собой плоскостью скользящего отражения типа α , имеющей компоненту скольжения в плоскости чертежа. Если бы трансляция t не лежала в плоскости чертежа, то компонента скольжения в порожденной плоскости тоже выходила бы из плоскости чертежа. Напомним, однако, что набор компонент скольжения в плоскости скользящего отражения ограничен, поскольку скольжение должно происходить вдоль трансляций решетки.

Тип порожденных плоскостей зависит как от типов порождающих плоскостей, так и от набора трансляций элементарной ячейки. На рис. 107 приведены примеры: порождающая плоскость проходит вдоль стороны XOZ элементарной ячейки. Заметим, что здесь трансляции вдоль a или c могут вызвать перемещение в плоскости XOZ , а трансляция b не может, так как она перпендикулярна плоскости скольжения.

Теорема 4. Отражение в двух пересекающихся плоскостях симметрии можно заменить вращением вокруг оси симметрии, совпадающей с линией пе-

Порождающая плоскость XOZ	Тип ячейки	Трансляции	Порождающие и порожденные плоскости
m	P	a, b, c	
a	P	a, b, c	
m	C	$\frac{a+b}{2}$	
c	C	$\frac{a+b}{2}$	
m	A	$\frac{b+c}{2}$	
a	A	$\frac{b+c}{2}$	
m	F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{c+a}{2}$	
a	F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{c+a}{2}$	
m	I	$\frac{a+b+c}{2}$	
a	I	$\frac{a+b+c}{2}$	

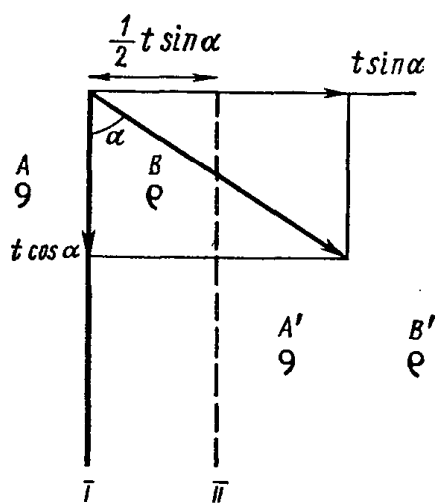
107.

Порождающие (вдоль OX) и порожденные плоскости симметрии

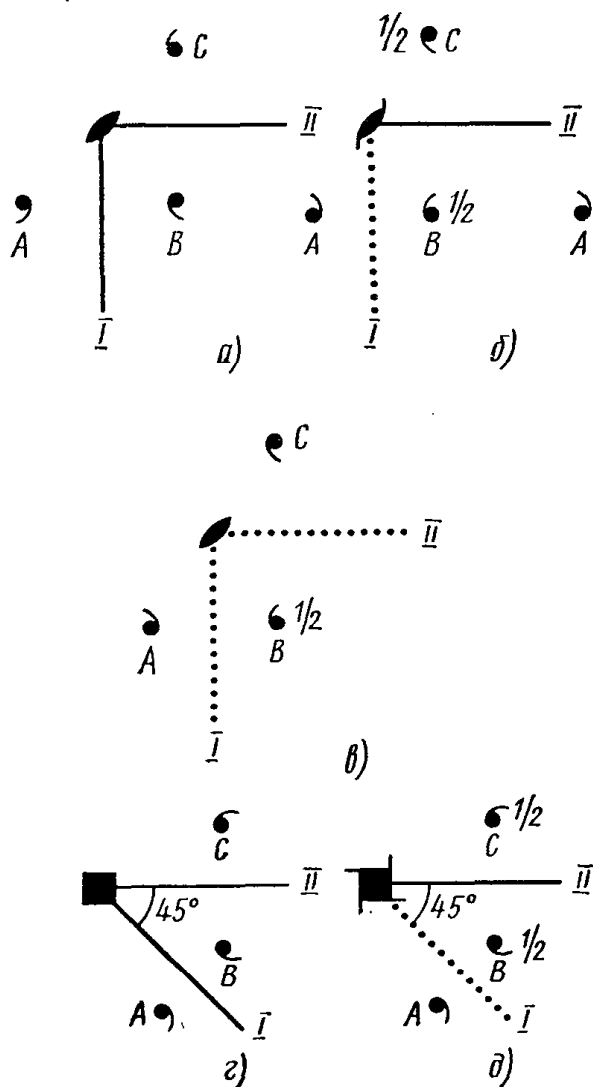
ресечения этих плоскостей. Угол поворота вокруг этой оси равен удвоенному углу между плоскостями.

Рассмотрим примеры.

1. Плоскости симметрии I и II нормальны к плоскости чертежа и взаимно перпендикулярны (рис. 109, а). Отражение в плоскостях I дает преобразование $A \rightarrow B$, отражение в плоскостях II дает $B \rightarrow C$. Но можно и сразу



108.
К теореме 3



109.
К теореме 4

получить $A \rightarrow C$ поворотом вокруг порожденной оси 2, перпендикулярной плоскости чертежа (см. рис. 50, § 8).

2. Плоскость скользящего отражения I типа c и плоскость симметрии II нормальны к плоскости чертежа и взаимно перпендикулярны (рис. 109, б). Отражение в плоскости I дает $A \rightarrow B$, в плоскости $II - B \rightarrow C$, причем B и C подняты над плоскостью чертежа на $1/2$ периода трансляции по оси Z , т. е. на $c/2$. Но C можно получить из A также и поворотом вокруг порожденной винтовой оси 2_1 , проходящей вдоль линии пересечения плоскостей I и II .

3. Две взаимно перпендикулярные плоскости скользящего отражения I и II типа c с трансляциями вдоль Z нормальны к плоскости чертежа (рис. 109, в). Отражение в плоскости I дает $A \rightarrow B$, в плоскости II дает $B \rightarrow C$. Фигурка B поднята над плоскостью чертежа на $c/2$, а фигурка C — еще на $c/2$, т. е. на c , но это значит, что есть такие же фигурки C в самой плоскости чертежа и в параллельных ей плоскостях на расстояниях $c, 2c, 3c, \dots$. Но фигурку C можно получить из A поворотом на 180° вокруг порожденной оси 2, проходящей вдоль линии пересечения порождающих плоскостей.

4. Две нормальные к плоскости чертежа плоскости симметрии I и II , пересекающиеся под углом 45° , порождают оси 4 (рис. 109, г).

5. Нормальные к плоскости чертежа плоскость симметрии m и плоскость скользящего отражения c , пересекающиеся под углом 45° , порождают винтовую ось 4_1 (рис. 109, д).

Теорема 4а (обратная). Ось симметрии, простую или винтовую, можно заменить парой плоскостей симметрии, простых или скользящего отражения, пересекающихся под углом, соответствующим порядку оси.

Читателю рекомендуется самостоятельно исследовать остальные возможные сочетания плоскостей симметрии, осей и трансляций. Число сочетаний ограничено, потому что кристаллические структуры обладают ограниченным набором элементов симметрии.

Теорема 5. Трансляция, перпендикулярная оси симметрии, порождает такую же ось симметрии, параллельную порождающей и смещенную на $t/2$ в направлении трансляции.

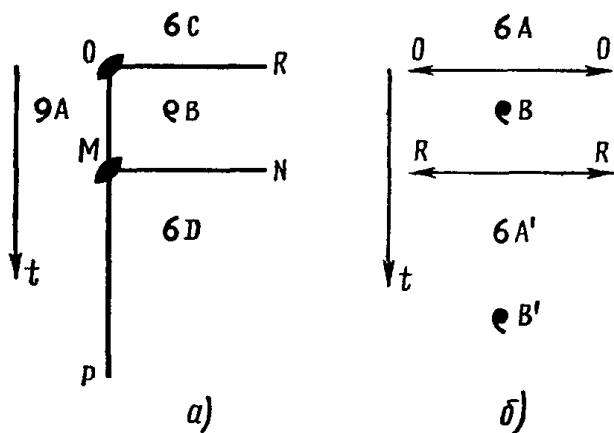
Эта теорема относится к любым осям симметрии — простым, винтовым и инверсионным, в том числе и к оси $\bar{1}$, т. е. к центру симметрии.

Рассмотрим примеры.

1. Дана ось 2 в точке O и трансляция t (рис. 110, а). Заменяем ось 2 двумя плоскостями симметрии OP и OR (по теореме 4), а трансляцию t — двумя плоскостями OR и MN . Получаем преобразования $A \rightarrow B$ (отражение в плоскости OP), $B \rightarrow C$ и $C \rightarrow B$ (отражение в плоскости OR дважды), $B \rightarrow D$ (плоскость MN). В результате получается преобразование $A \rightarrow D$, которое можно получить также и поворотом вокруг порожденной оси 2, нормальной к плоскости чертежа в точке M и параллельной порождающей оси.

2. Даны ось 2 в плоскости чертежа (обозначена OO) и перпендикулярная ей трансляция t (рис. 110, б). Получаем преобразования $A \rightarrow B$ (ось 2), $A \rightarrow A'$, $B \rightarrow B'$ (трансляции). В результате появляется порожденная ось 2 (обозначена RR), связывающая между собой B и A' , A и B' .

Приведенные теоремы и примеры не исчерпывают возможных сочетаний симметричных преобразований, но по ним можно составить представление о том, как получается многообразие пространственных групп, когда к сочетанию элементов симметрии каждой из 32 точечных групп добавляется набор трансляций, опре-



110.
К теореме 5

деляемых ячейками Бравэ, возможными для данной группы.

§ 18. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Пространственной группой симметрии называется совокупность всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры.

Пространственная группа симметрии характеризует симметрию структуры кристалла, так же как точечная группа симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и его физических свойств.

Каждой точечной группе соответствует несколько пространственных групп. Из пространственной группы симметрии кристалла легко получить ее точечную группу. Для этого надо мысленно уничтожить все трансляции, т. е. превратить плоскости скользящего отражения в зеркальные плоскости, а винтовые оси — в поворотные оси симметрии, затем перенести все оставшиеся элементы симметрии, чтобы они пересекались в одной точке.

Вывести из точечной группы все соответствующие ей пространственные группы — задача более сложная. Так, например, если в точечную группу входят оси 3 и 2, то в простран-

ственной группе эти оси могут быть в виде 3 , 3_1 , 3_2 , 2 и 2_1 и возможны их сочетания.

Так выводят 230 пространственных прерывных групп симметрии кристаллической структуры, или федоровских групп симметрии. Каждая из этих групп удовлетворяет постулатам теории групп, т. е. образует математическую группу.

230 пространственных групп были выведены в 1890—1894 гг. одновременно и независимо Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом за двадцать лет до того, как удалось экспериментально доказать существование кристаллических структур.

Пространственная группа характеризуется не только набором элементов симметрии, но и числом симметрично эквивалентных позиций.

Правильной системой точек называется совокупность симметрично эквивалентных позиций (точек), связанных между собой симметричными преобразованиями пространственной группы. Правильную систему точек можно получить из одной точки, повторив ее при помощи всех операций симметрии, свойственных данной пространственной группе.

Понятие правильной системы точек для пространственной группы играет такую же роль, как понятие простой формы для точечной группы. Правильная система точек характеризует геометрические законы пространственного расположения структурных единиц в кристалле.

Знание правильной системы точек необходимо для того, чтобы установить число атомов разного типа, которые можно разместить в элементарной ячейке. Так как все точки правильной системы совмещаются друг с другом преобразованиями симметрии пространственной группы, очевидно, атомы разного сорта не могут занимать одну систему.

Как и для простой формы, для правильной системы точек существуют понятия общей и частной систем. *Частная правильная система точек* получается, если исходная точка лежит хотя бы на одном из элементов симметрии или отстоит на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии. *Общая правильная система точек* получается, если исходная точка (а значит, и все остальные, ей симметрично эквивалентные) не соприкасается ни с одним из элементов симметрии и лежит не на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии.

Кратностью правильной системы точек называется число точек в элементарной ячейке, симметрично эквивалентных друг другу. Кратность аналогична числу граней простой формы. У точек общей правильной системы кратность выше, чем у частной.

Приведем следующее сопоставление:

Конечные фигуры (многогранники)	Бесконечные фигуры (структуры)
Заданные точки (грани)	Заданные точки (центры масс структурных единиц)
Простая форма	Правильная система точек
Простые формы (частные и общие)	Правильные системы точек (частные и общие)
Число граней (число симметрично эквивалентных плоскостей), порядок точечной группы	Кратность точек (число симметрично эквивалентных позиций в объеме элементарной ячейки)

В международном справочнике «Интернациональные таблицы по структурной кристаллографии» (Internatio-

nal Tables for X — Ray Crystallography, Vol. I, II, Berlin, 1935; Vol. I, II, III, Birmingham, 1952, 1959, 1962, 1969) для каждой пространственной группы изображены элементы симметрии и правильные системы точек, а также даны координаты эквивалентных точек*.

Для обозначения пространственных групп применяют международные символы и символы Шенфлиса.

Международный (интернациональный) символ пространственной группы составлен так, что по виду символа с помощью теорем о сочетании элементов симметрии можно наглядно представить всю совокупность операций симметрии этой группы. В символе пространственной группы пишутся только порождающие элементы симметрии.

В международном символе пространственной группы на первом месте всегда стоит буква, обозначающая тип решетки Бравэ; далее — порождающие элементы симметрии, каждый на определенном месте. Нарушение порядка записи меняет смысл символа.

Если в одном направлении есть и плоскости зеркального отражения, и плоскости скользящего отражения, то в символ группы вводится обозначение простой плоскости m . Если же в одном направлении есть и плоскости, и оси, то в символе указывается плоскость. Если на какой-то позиции нет элемента симметрии, то пишут цифру 1 (например, $P312$, $P3_112$).

При определении и записи пространственной группы чрезвычайно важно различать координатные и диагональные элементы симметрии, потому что согласно теоремам § 17 они порождают разные элементы симметрии.

* В сокращенном виде эти таблицы воспроизведены в кн.: Бо.м Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971.

Правила записи международных символов пространственных групп сведены в табл. 2.3.

В символике Шенфлиса пространственные группы характеризуются номером, приписанным к символу точечной группы. По виду символа Шенфлиса однозначно фиксируется установка, но нельзя установить симметрию пространственной группы и нужно обращаться к таблицам, в которых сопоставлены символы Шенфлиса и международные символы пространственных групп (см. Приложение, табл. П2).

Приведем простейшие примеры пространственных групп.

В *триклинной* сингонии возможны только примитивные ячейки Бравэ (см. табл. 2.1 и рис. 92). В классе I нет никаких элементов макроскопической симметрии, простые формы могут быть только моноэдрами. В структуре кристаллов класса I частицы симметрично повторяются с помощью трансляций. Символ единственной пространственной группы этого класса $P1$, ее изображение дано на рис. 111, а. Единица в символе показывает, что в группе нет никаких элементов симметрии (кроме трансляции).

На рис. 111, б показана правильная система точек группы $P1$. Поместим в ячейке в произвольном положении точку (x, y, z) . Трансляция повторит эту точку, перенеся ее в соседние ячейки, а в самой ячейке точка не повторится. Следовательно, кратность системы равна 1.

Уже на этом примере видно, что правильную систему точек нельзя изображать с помощью сферически симметричных точек, или «шариков». В самом деле, в такой системе, как на рис. 111, б, точки могли бы совместиться друг с другом с помощью не только трансляций, но и осей 2, лежащих в плоскости чертежа. Ина-

Таблица 2.3

Правила записи символа пространственной группы

Сингония	Позиция в символе			
	1-я	2-я	3-я	4-я
Триклинная	Тип решетки Бравэ	Имеющийся элемент симметрии	—	—
Моноклинная		Ось 2 или 2_1 и плоскость, ей перпендикулярная	—	—
Ромбическая		Плоскость перпендикулярная или ось параллельная		
		оси X	оси Y	оси Z
Тригональная и гексагональная		Ось высшего порядка и плоскость, ей перпендикулярная	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Тетрагональная		Координатная плоскость или ось	3	Диагональная плоскость или ось
Кубическая				

че говоря, нельзя доказать, что таких осей здесь нет. Причины этих недоумений пояснялись в § 6 с помощью рис. 49. Если изобразить точки правильной системы с помощью асимметричных фигурок (рис. 111, в), то станет очевидным, что единственным элементом симметрии в группе $P1$ действительно остаются трансляции a , b , а осей симметрии здесь нет.

На рис. 111, г показана правильная система точек группы $P1$ в стандартных обозначениях (рис. 112) согласно «Интернациональным таблицам».

Перейдем к классу I триклинной сингонии. В каждом узле сетки, составленной из примитивных P -ячеек, расположен порождающий центр симметрии. По теореме 5, порожденные центры симметрии появляются в серединах ребер, центрах граней и центре примитивной ячейки (рис. 111, д, е, ж). Символ получившейся прост-

ранственной группы $P\bar{1}$. В этой группе две правильные системы точек: *общая* и *частная*. Любая точка с координатами $x y z$ повторится центром симметрии и даст точку с координатами $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$; на ячейку придется две таких точки, т. е. кратность общей системы равна двум.

Точка, лежащая на любом из центров симметрии, не повторится в ячейке, кратность частной системы равна 1. Согласно «Интернациональным таблицам» каждая правильная система точек обозначается малой латинской буквой и записывается для группы $P\bar{1}$ полная форма так:

$$\begin{aligned}
 1 : & (a) 000, (b) 00 \frac{1}{2}, (c) 0 \frac{1}{2} 0, \\
 & (d) \frac{1}{2} 00, (e) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \\
 & (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, (g) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\
 2 : & (i) xyz, \bar{x} \bar{y} \bar{z}.
 \end{aligned}$$

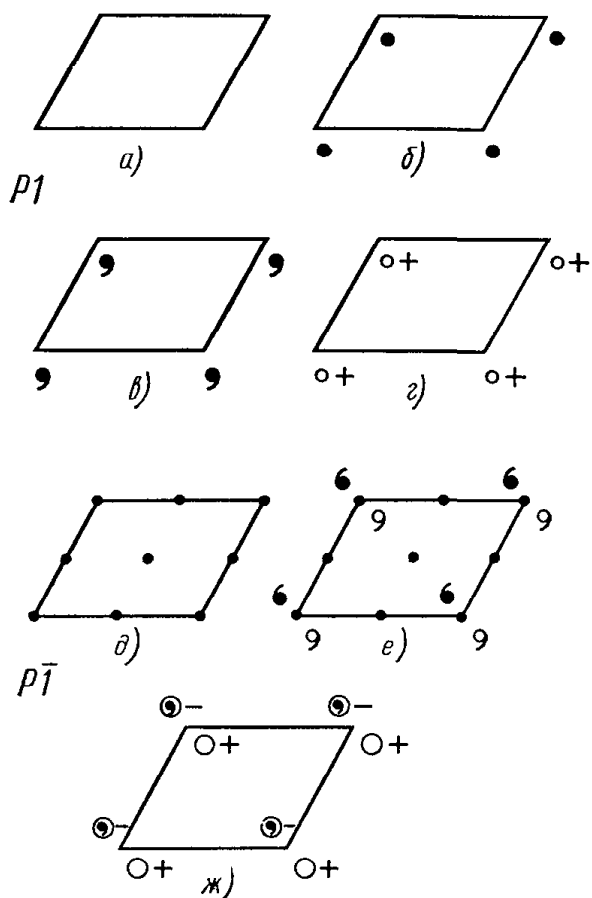
В символах *моноклинной* сингонии для классов, в которых есть центр инверсии, после буквы, обозначающей тип ячейки Бравэ, ставится наименование оси, совпадающей с направлением $[010]$, т. е. вдоль кристаллографической оси Y , а затем указывается при помощи наклонной черты перпендикулярная ей плоскость (если она есть). Например, символ $P2_1/m$ показывает, что в примитивной моноклинной решетке есть винтовая ось 2_1 , а перпендикулярно ей проходит плоскость зеркального отражения m .

Если же в моноклинной структуре возможен только один элемент симметрии, то после буквы, указывающей тип ячейки Бравэ, записывается этот единственный элемент симметрии. Так, символ Cs показывает, что в моноклинной базоцентрированной ячейке вдоль направления $[010]$ располагается плоскость скользящего отражения c . В моноклинной сингонии возможны примитивная (P) и центрированная (C) ячейки Бравэ (см. табл. 2.2 и рис. 92).

Рассмотрим класс 2 этой сингонии. По правилам установки ось 2 располагается вдоль оси Y . Ось 2 в структуре может стать осью 2_1 . Поэтому через вершины P -ячейки могут проходить оси 2 или 2_1 ; по теореме 5, аналогичные оси появляются в серединах ребер и в центре ячейки; так возникают пространственные группы $P2$ и $P2_1$ (рис. 113). В нижнем ряду рисунка группа $P2_1$ изображена во второй установке моноклинной сингонии, когда ось 2 (или 2_1) направлена вдоль оси Z .

В группе $P2$ имеются правильные системы точек: общая и частные (на осях 2). Их кратности соответственно равны двум и единице.

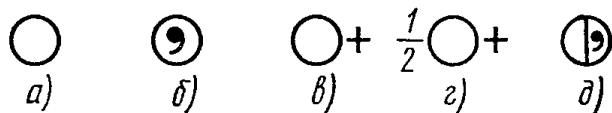
Стандартные обозначения этих правильных систем согласно «Интер-



111.

Пространственные группы $P1$ и $P\bar{1}$

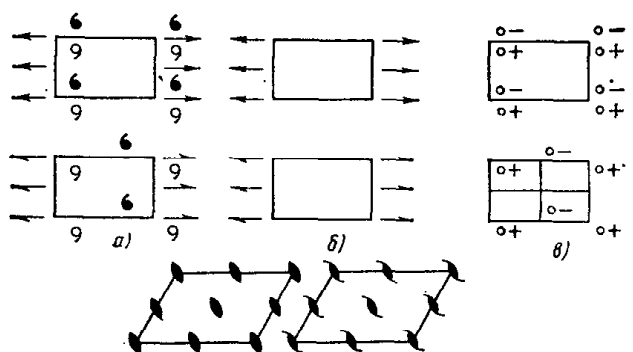
Элементарная ячейка (a); правильная система точек, изображенная с помощью сферически симметричных точек ($б, в$), асимметричных фигурок ($г, е$) и в стандартных обозначениях ($з, ж$)



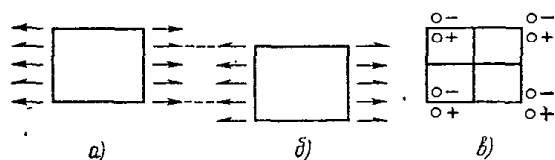
112.

Стандартные изображения симметрично эквивалентных точек:

a — точка; $б$ — зеркально симметричная точка; $в$ — точка, находящаяся над плоскостью чертежа (аналогично со знаком минус — точка под плоскостью чертежа); $г$ — точка, находящаяся над плоскостью чертежа на расстоянии $1/2$ периода трансляции вдоль оси; $д$ — две точки, одна над другой



113.
Пространственные группы $P2$ и $P2_1$
См. пояснения в подписях к рис. 111 и 112 и в тексте



114.
Пространственная группа $C2$ ($\equiv C2_1$)

национальным таблицам» записываются так:

$$1: (a) 0y0, (b) 0y \frac{1}{2}, (c) \frac{1}{2} y 0,$$

$$(d) \frac{1}{2} y \frac{1}{2}$$

$$2: (e) x y z, \bar{x} y \bar{z}.$$

Теперь рассмотрим сочетание элементов того же класса 2 с набором трансляций центрированной C -ячейки. Если в вершинах ячейки были оси 2, то (по теореме 5) между ними появятся оси 2_1 , а если в вершинах были оси 2_1 , то между ними появятся оси 2 (рис. 114). Сравнивая рис. 114, а и 114, б, можно видеть, что они отличаются друг от друга только выбором

начала координат. Поэтому хотя в классе 2 добавление трансляции порождает не только оси 2, но и оси 2_1 , сочетание класса 2 с C -ячейкой дает не две, а одну пространственную группу $C2 \equiv C2_1$.

Итак, в классе 2 моноклинной сингонии возможны всего три пространственные группы: $P2$, $P2_1$, $C2$.

На этом примере видно, как расширяется набор элементов симметрии от добавления трансляций ячеек Бравэ. В то же время ясно, что число пространственных групп ограничено, так как многие сочетания оказываются тождественными друг другу.

На рис. 111, 113—115 показаны элементарные ячейки с элементами симметрии и правильные системы точек, изображенные с помощью асимметричных фигурок или стандартных обозначений, принятых в «Интернациональных таблицах». Эти обозначения пояснены на рис. 112. Начиная с рис. 116 и далее правильные системы точек даются только в стандартных изображениях. В «Интернациональных таблицах» для сложных групп часто приводится только четверть элементарной ячейки.

Разберем пространственные группы класса m в той же моноклинной сингонии. Согласно правилам установки (см. табл. 1.10), единственная плоскость симметрии располагается в плоскости (010) , т. е. координатной плоскости XOZ . Это может быть только плоскость типа m или c . Трансляцию t_a или t_n можно свести к трансляции t_c путем поворота в самой плоскости симметрии (рис. 115), поэтому плоскости a или n здесь эквивалентны плоскости c . Плоскости d в этом случае быть не может, потому что нет F -ячейки.

Трансляции P -ячейки, добавленные к плоскости m или c , порождают параллельную вставленную плоскость того же типа, проходящую через середины трансляций.

Трансляции *С*-ячейки, добавленные к тем же плоскостям, порождают такие же плоскости и, кроме того, «чередующиеся» плоскости другого типа, вставленные между ними: между плоскостями *т* возникают плоскости типа *а*, а между плоскостями *с* — плоскости *п* (ср. с рис. 107). Итак, в классе *т* моноклинной сингонии возможны всего 4 пространственных группы: *Pm*, *Pc*, *Cm*, *Cc* (рис. 116).

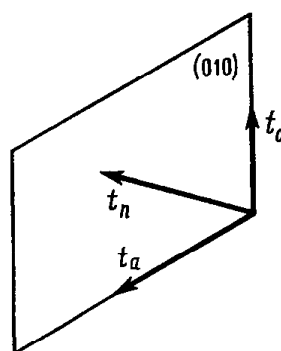
Правильные системы точек для группы *Pm*:

$$1 : (a) xOz, \quad (b) x \frac{1}{2} z$$

$$2 : (c) xyz, \quad x\bar{y}z.$$

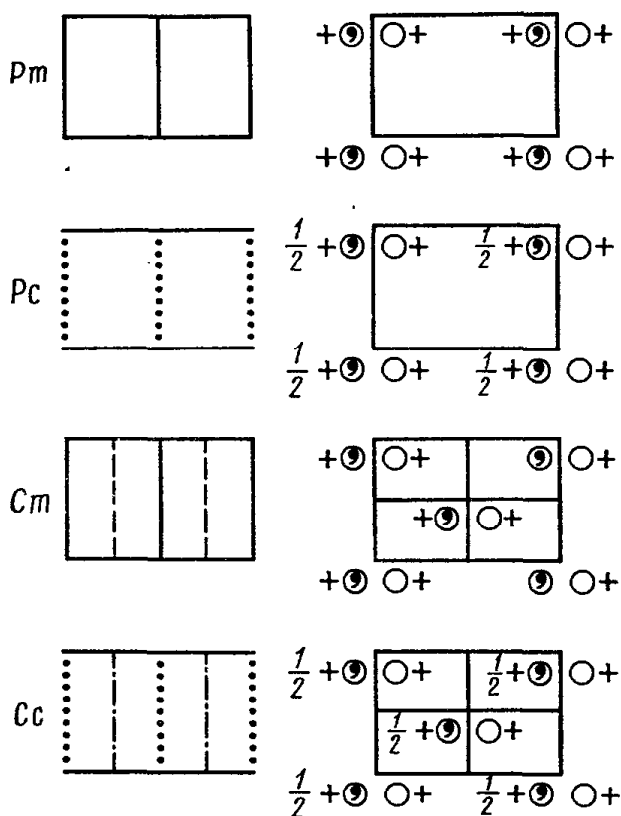
В символах пространственных групп ромбической сингонии после буквы, указывающей тип ячейки Бравэ, следуют буквы, обозначающие плоскости, перпендикулярные координатным осям, или оси симметрии, параллельные этим осям. Например, символ *Pnc2* показывает, что в структуре с *P*-ячейкой плоскость типа *п* нормальна к оси *X* и плоскость типа *с* — к оси *Y*, а на их пересечении появилась ось 2, параллельная оси *Z*. При записи символа пространственных групп *средней категории* наименование оси высшего порядка всегда ставится сразу же после буквы, определяющей тип решетки Бравэ. Если нормально к главной оси симметрии проходит плоскость симметрии, то в символе ее записывают непосредственно при главной оси, отделяя от нее чертой (наклонной или горизонтальной).

В символах тетрагональной сингонии после оси 4 (и нормальной к ней плоскости) на третьей позиции указывается элемент симметрии в направлении $[100]$, т. е. параллельно стороне элементарного квадрата, а на последней, четвертой, позиции — элемент симметрии в направлении



115.

Трансляции t_a, t_n, t_c в плоскости (010) моноклинной *P*-ячейки

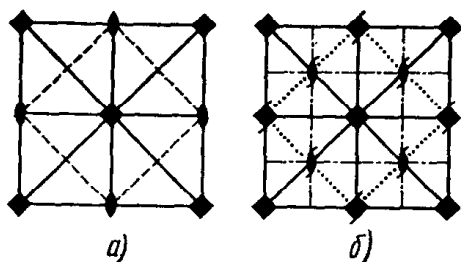


116.

Пространственные группы класса *m*

$[110]$, т. е. вдоль диагонали элементарного квадрата.

При записи символов *гексагональной* и *тригональной* сингоний после оси 6 (и нормальной к ней плоскости, если таковая есть) на третьем месте ставится элемент симметрии, параллельно



117. Пространственные группы $P4mm$ (a) и $I4mm$ (б)

лельный $[11\bar{2}0]$, т. е. длинной диагональю ромба, лежащего в основании примитивной ячейки, а на четвертом месте — элемент симметрии, параллельный $[1\bar{1}00]$, т. е. короткой диагонали того же ромба. Согласно теоремам § 17, на пересечениях координатных и диагональных элементов симметрии рождаются разные элементы симметрии.

Так, символ $P4mm$ означает, что в примитивной тетрагональной ячейке плоскости m проходят в координатных и диагональных направлениях. Координатные плоскости в сочетании с трансляциями рожают плоскости m , а диагональные — плоскости c . На пересечении плоскостей m и c порождаются оси 2 (рис. 117, а).

Сочетание элементов симметрии того же класса $4mm$ с трансляциями объемно-центрированной I -ячейки Бравэ дает гораздо более сложную пространственную группу $I4mm$ (рис. 117).

В тригональной сингонии возможны группы с ромбоэдрической ячейкой. Так, символ $R\bar{3}c$ означает, что в пространственной группе с R -ячейкой имеется высшая ось симметрии $\bar{3}$ и плоскости c вдоль нее.

В символе пространственной группы кубической сингонии на первой позиции как всегда указан тип ячейки Бравэ, а на третьей позиции всегда стоит цифра 3, означающая четыре оси третьего порядка вдоль на-

правлений $\langle 111 \rangle$. Буквы или цифры, стоящие перед цифрой 3, т. е. на второй позиции, определяют плоскости или оси, параллельные координатным направлениям $\langle 001 \rangle$, а на четвертой — параллельные диагональному направлению $\langle 110 \rangle$, т. е. вдоль диагонали грани куба. Если в направлении $\langle 110 \rangle$ нет элементов симметрии, то позиция за цифрой 3 остается пустой.

Например, символ $F4\bar{3}m$ показывает, что в гранецентрированной кубической F -ячейке параллельно ребру элементарной ячейки проходит инверсионная ось четвертого порядка, а параллельно диагонали грани — плоскость m . Так, в структуре каменной соли (NaCl ; см. рис. 95), ячейка Бравэ кубическая гранецентрированная. Параллельно ребру ячейки и диагонали грани проходят плоскости зеркального отражения; следовательно, символ пространственной группы каменной соли будет $Fm\bar{3}m$ (рис. 118, а). Параллельно ребру элементарной ячейки в NaCl проходят также плоскости скользящего отражения a и b , а параллельно диагонали грани — клиноплоскости n .

В структуре алмаза (см. рис. 100) параллельно ребру элементарной ячейки проходят плоскости d , а в диагональном направлении чередуются плоскости n и m ; выбирая из них более простые m , записываем пространственную группу алмаза как $Fd\bar{3}m$. На пересечениях плоскостей d и m имеются винтовые оси 4_1 , а на пересечениях плоскостей d — оси 2 (рис. 118, б).

Пространственная группа кристалла определяется с помощью рентгеноструктурного анализа. Знание правильной системы точек облегчает нахождение координат атомов в элементарной ячейке.

Распределение кристаллов по 230 пространственным группам крайне не-

равномерно. Практически большинство изученных кристаллических структур описываются 3—4 десятками пространственных групп. Остальные группы встречаются значительно реже, а для многих еще не найдены представители.

§ 19. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки — описанная выше прямая кристаллическая решетка и обратная решетка, которая строится следующим образом:

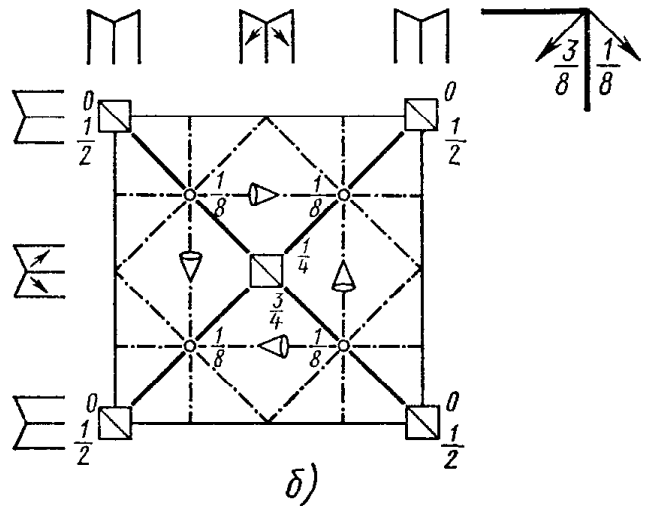
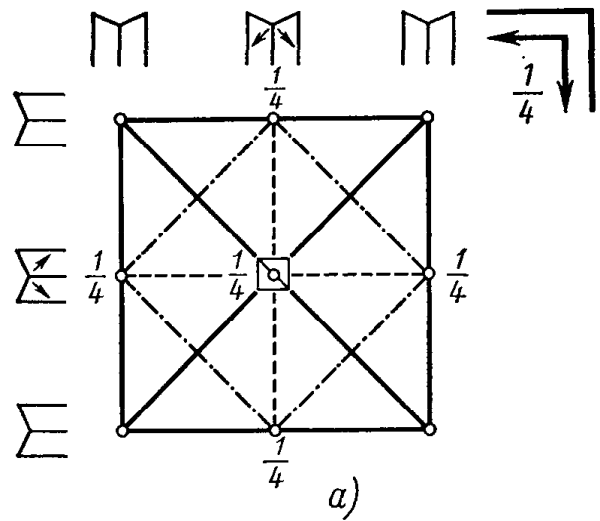
1) если обычная прямая решетка построена на векторах трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, то оси обратной к ней решетки $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ определяются как векторные произведения:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \mathbf{b} \times \mathbf{c}, & \mathbf{b}^* &= \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \\ \mathbf{c}^* &= \mathbf{a} \times \mathbf{b}; \end{aligned} \quad (2.1)$$

2) осевые параметры обратной решетки a^* , b^* , c^* равны обратным величинам межплоскостных расстояний плоских сеток прямой решетки, нормальных к этой оси.

Каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает в обратной решетке узел $[[hkl]]^*$. Бесконечному семейству параллельных плоскостей $\{hkl\}$ в пространстве прямой решетки соответствует в пространстве обратной решетки бесконечное семейство точек $[[hkl]]^*$ вдоль направления, нормального к этим плоскостям. Расстояния этих точек от точки, принятой за начало координат в обратном пространстве, равны $1/d$, $2/d$, $3/d$, ..., где $d = d_{hkl}$ — расстояние между плоскостями $\{hkl\}$ в прямой решетке (рис. 119).

Зоне плоскостей прямой решетки отвечает сетка из точек (узлов) обратной решетки, причем ось зоны прямой решетки нормальна к плоскости сетки обратной решетки. Наконец,



118.

Пространственные группы $Fm\bar{3}m$ (а) и $Fd\bar{3}m$ (б)

Изображена $1/4$ элементарной ячейки

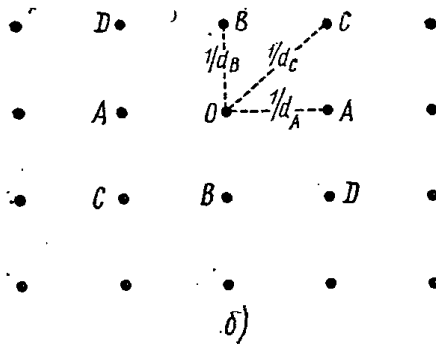
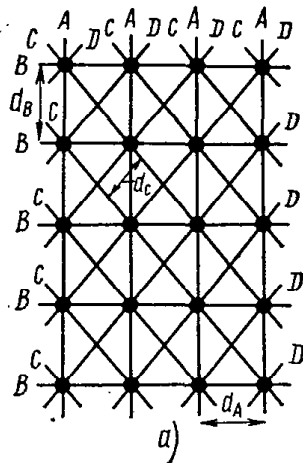
прямой пространственной решетки из плоскостей $\{hkl\}$ отвечает обратная трехмерная решетка из точек $[[hkl]]^*$.

Основные векторы $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ обратной решетки определяются векторными произведениями (2.1) или скалярными произведениями:

$$\mathbf{a}^* \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \mathbf{c} = 1,$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \mathbf{b} &= \mathbf{a}^* \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \mathbf{b} = \\ &= \mathbf{c}^* \mathbf{a} = 0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Из равенств (2.1) видно, что вектор $\mathbf{a}^*$ нормален к плоскости векто-



119.

Прямая (а) и обратная (б) решетки

ров $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ и т. д. Тройка векторов $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ выбирается так, чтобы они, как и векторы $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, составляли правую тройку.

Векторы $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ представляют собой площадки элементарных параллелограммов в координатных плоскостях прямой решетки, а по абсолютному значению они обратно пропорциональны межплоскостным расстояниям прямой решетки:

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}},$$

$$|\mathbf{c}^*| = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}} \quad (2.3)$$

(в знаменателе — смешанное произведение векторов).

Прямая и обратная решетки сопряжены взаимно, т. е. решетка, постро-

енная на осях $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, является обратной по отношению к решетке $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, а решетка, построенная на векторах $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, — обратной по отношению к решетке $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

Основные свойства обратной решетки

1. Вектор

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

обратной решетки перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки, а длина этого вектора равна обратной величине расстояния d между плоскостями $\{hkl\}$ прямой решетки, т. е.

$$|\mathbf{H}_{hkl}^*| = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (2.4)$$

2. Объем V^* элементарной ячейки обратной решетки равен обратной величине объема V элементарной ячейки прямой решетки (и обратно):

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

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \frac{1}{V^*}. \quad (2.5)$$

Для доказательства первого свойства заметим, что плоскость ABC с индексами (hkl) , по определению, отсекает на координатных осях прямой решетки отрезки a/h , b/k , c/l (рис. 120). Значит, вектор $\left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right)$ т. е. отрезок AB на рис. 120, лежит в плоскости (hkl) . Этот вектор перпендикулярен $\mathbf{H}_{hkl}^*$, так как их скалярное произведение равно нулю:

$$\left(\mathbf{H}_{hkl}^* \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right)\right) =$$

$$= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right) =$$

$$= \left(\frac{h}{h} \mathbf{a} \mathbf{a}^*\right) - \left(\frac{k}{k} \mathbf{b} \mathbf{b}^*\right) = 0. \quad (2.6a)$$

Точно так же вектор $\mathbf{H}_{hkl}^*$ перпендикулярен вектору $\left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l}\right)$, т. е. отрезку CA на рис. 120:

$$\begin{aligned} & \left(\mathbf{H}_{hkl}^* \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) \right) = \\ & = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) = \\ & = \left(\frac{h}{h} \mathbf{a}\mathbf{a}^* \right) - \left(\frac{l}{l} \mathbf{c}\mathbf{c}^* \right) = 0. \quad (2.66) \end{aligned}$$

Если вектор $\mathbf{H}_{hkl}^*$ обратной решетки нормален к двум непараллельным направлениям в плоскости (hkl) , то он нормален к самой плоскости (hkl) . Если $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к плоскости (hkl) , то $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}/h)$ — межплоскостное расстояние для семейства параллельных плоскостей $\{hkl\}$. Учитывая, что $\mathbf{n} = \mathbf{H}^*/|\mathbf{H}^*|$, а также равенства (2.2), получаем

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= \frac{na}{h} = \frac{\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{a}^*}{h|\mathbf{H}^*|} = \frac{1}{|\mathbf{H}^*|} = \\ &= \frac{1}{|h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|}. \quad (2.7) \end{aligned}$$

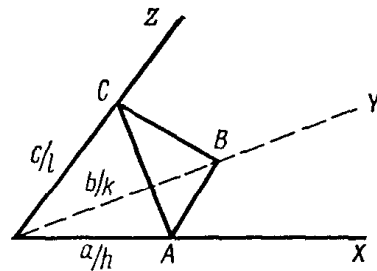
Первое свойство доказано.

Второе свойство непосредственно следует из определений и формул (2.1) и (2.3). Таким образом,

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}^*| &= 1/d_{100}, \quad |\mathbf{b}^*| = 1/d_{010}, \quad |\mathbf{c}^*| = 1/d_{001}, \\ |\mathbf{a}| &= 1/d_{100}^*, \quad |\mathbf{b}| = 1/d_{010}^*, \quad |\mathbf{c}| = 1/d_{001}^*. \quad (2.8) \end{aligned}$$

Каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает узел $[[hkl]]^*$ обратной решетки. Поскольку прямая и обратная решетки сопряжены взаимно, такое же соответствие имеется между узлами прямой решетки и плоскостями обратной решетки.

Покажем, например, что обратной к гранецентрированной решетке будет объемно-центрированная решетка. В самом деле, в гранецентрированной кубической решетке расстояния между плоскостями $\{100\}$, $\{010\}$



120.

К объяснению свойств обратной решетки

или $\{001\}$ равны $a/2$. Значит, в обратной решетке вдоль осей X , Y , Z имеются точки, расположенные на расстояниях $\frac{1}{a/2} = 2/a$. Их символы:

$$\left[\left[-\frac{2}{a} \ 00 \right] \right]; \left[\left[0 \ \frac{2}{a} \ 0 \right] \right]; \left[\left[00 \ \frac{2}{a} \right] \right].$$

Расстояния между плоскостями $\{111\}$ в прямой решетке равны $\sqrt{3}/a$, значит, в обратной решетке этим плоскостям отвечает точка на прямой $\langle 111 \rangle^*$ на расстоянии $\sqrt{3}/a$ от начала координат; если начало координат совпадает с вершиной куба, то точка $\left[\left[\frac{\sqrt{3}}{a} \ \frac{\sqrt{3}}{a} \ \frac{\sqrt{3}}{a} \right] \right]$

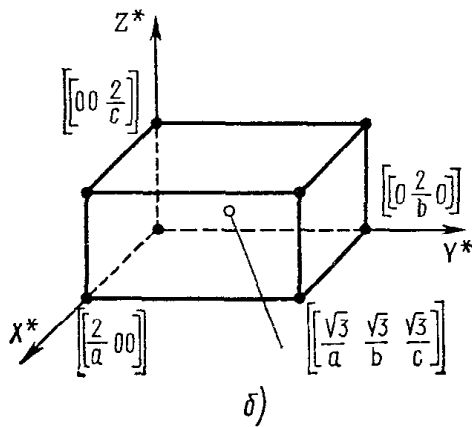
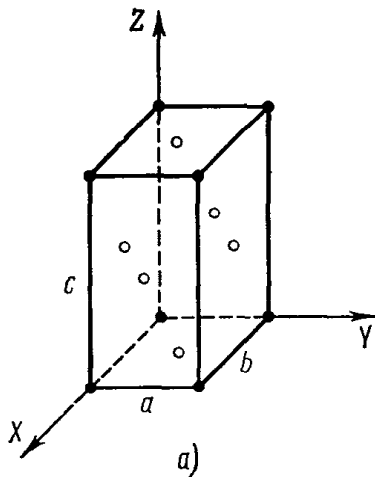
находится в центре куба. Те же соотношения для ромбических ячеек показаны на рис. 121.

Аналогично можно показать, что кубической объемно-центрированной решетке соответствует обратная кубическая гранецентрированная.

Миллеровские индексы системы параллельных плоскостей прямой решетки являются координатами ряда обратной решетки.

Из формул (2.1) — (2.3) нетрудно вывести соотношения между параметрами ячеек прямой $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, α , β , γ и обратной $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, α^* , β^* , γ^* :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{1}{V} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \\ \mathbf{b}^* &= \frac{1}{V} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}}, \quad (2.9) \\ \mathbf{c}^* &= \frac{1}{V} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}}. \end{aligned}$$



121.

Прямая гранецентрированная (а) и обратная к ней объемно-центрированная (б) решетки

откуда

$$|a^*| = \frac{1}{V} bc \sin \alpha, \quad |b^*| = \frac{1}{V} ca \sin \beta, \\ |c^*| = \frac{1}{V} ab \sin \gamma \quad (2.9a)$$

и

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}, \quad (2.10) \\ \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}.$$

Физический смысл обратной решетки

Понятие об обратной решетке вводится в основном для описания периодического распределения отражающей способности кристалла по отношению к рентгеновским лучам. Отражение рентгеновских лучей от плоскостей структуры кристалла описывается формулой Вульфа — Брэгга (см. § 1)

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол, дополнительный до 90° к углу падения (или к углу отражения), d — межплоскостное расстояние для семейства параллельных отражающих плоскостей, n — порядок дифракционного спектра.

Формула Вульфа — Брэгга следует из условий дифракции воли на решетке, известных из оптики. Согласно дифракционной теории, пучок параллельных лучей, падая под углом φ_0 на систему щелей, повторяющихся на расстоянии a друг от друга, дает дифракционные максимумы интенсивности под углом φ , подчиняющимся условию

$$a \cos (\varphi - \varphi_0) = m\lambda, \quad (2.11a)$$

или в векторной форме

$$(\mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)) = m\lambda, \quad (2.11b)$$

где m — порядок спектра, $\mathbf{s}_0$, $\mathbf{s}$ — единичные векторы в направлении соответственно падающего и отраженного лучей.

В случае дифракции на трехмерной дифракционной решетке с параметрами a , b , c должны быть соблюдены три условия Лауэ:

$$a (\cos \varphi - \cos \varphi_0) = m\lambda, \quad \text{или} \quad (\mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)) = m\lambda \\ b (\cos \psi - \cos \psi_0) = p\lambda, \quad \text{или} \quad (\mathbf{b} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)) = p\lambda, \\ c (\cos \xi - \cos \xi_0) = q\lambda, \quad \text{или} \quad (\mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)) = q\lambda. \quad (2.12)$$

Тремя целыми числами m , p , q определяется порядок спектра. Вектор $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$ направлен по нормали к отражающей плоскости (hkl) . В этом можно убедиться, вычитая первое уравнение (2.12) из второго:

$$\left(\frac{\mathbf{a}}{m} - \frac{\mathbf{b}}{p} \right) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = 0.$$

Поскольку скалярное произведение этих двух векторов равно нулю, значит, вектор $(s-s_0)$ перпендикулярен векторам a и b . Вычитая второе уравнение (2.12) из третьего, можно убедиться в перпендикулярности этого вектора вектору c . Сравнивая последнее выражение с (2.6a), видим, что $(s-s_0)$ — вектор обратной решетки для плоскостей (hkl) . Итак, дифрагированный луч вдоль направления $[mpq]$, отраженный от плоскостей (hkl) с порядком отражения n , характеризуется условиями

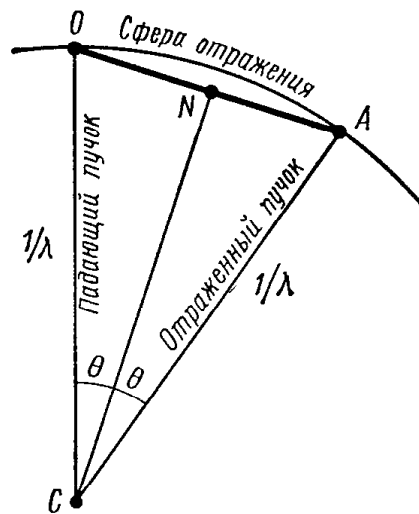
$$m = nh, \quad p = nk, \quad q = nl.$$

Из условия Вульфа — Брэгга следует, что при постоянной λ большому d отвечает малый угол θ , т. е. чем больше межплоскостное расстояние, тем ближе направления отраженных лучей к направлению падающего пучка. Отражения рентгеновских лучей от бесконечно протяженных идеальных кристаллов должны быть точечными.

Каждый узел обратной решетки соответствует возможному отражению от плоскостей прямой решетки кристалла. Направление вектора обратной решетки H^*_{hkl} совпадает с направлением отражения от плоскостей $\{hkl\}$, а n -й узел обратной решетки в этом ряду отвечает отражению n -го порядка от этих плоскостей.

На основании представления об обратной решетке Эвальдом дано построение, позволяющее наглядно геометрически истолковать пространственное распределение отражений рентгеновских лучей от кристалла. Построение Эвальда дает возможность решать основную задачу рентгеноструктурного анализа: определять, возникнут ли дифрагированные лучи и в каких направлениях, если на кристалл падает пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ .

Пусть рентгеновский пучок падает на кристалл в направлении CO (рис. 122), CN — направление g^*_{hkl} , т. е. нормаль к плоскостям $\{hkl\}$. Примем точку O за начало координат обратной ре-



122.

Построение Эвальда

шетки и проведем из точки C сферу радиусом $1/\lambda$ — так называемую сферу отражения, или сферу Эвальда. Если сфера Эвальда пройдет через другой узел A обратной решетки, то направление CA есть возможное направление дифрагированного луча данной падающей волны. В самом деле,

$$OC = AC = 1/\lambda,$$

$$ON = AO/2 = n/(2d), \quad \sin \theta = \frac{n/(2d)}{1/\lambda},$$

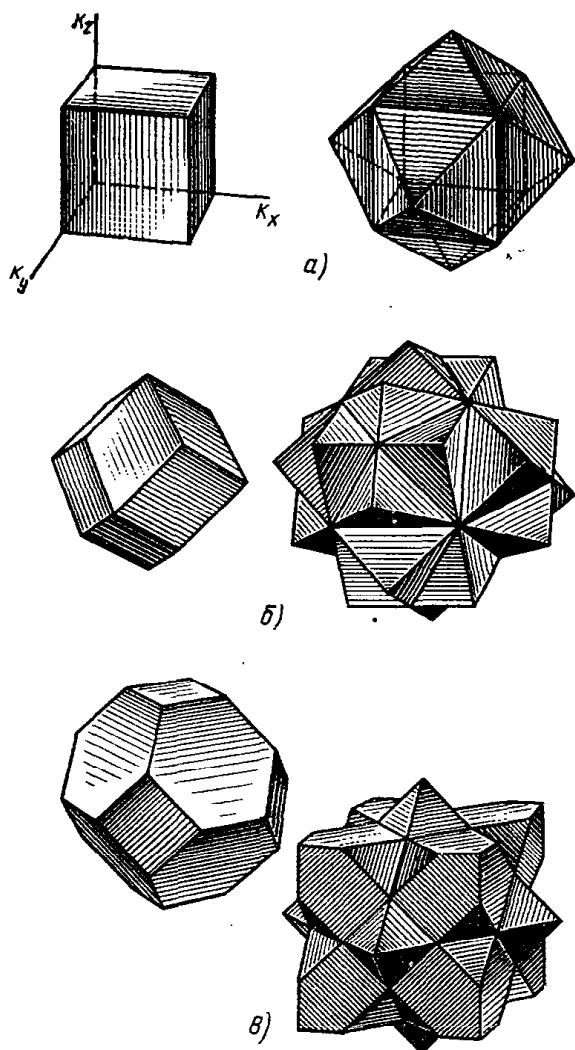
отсюда получаем уже известную нам формулу (1.1)

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

Таким образом, закон Вульфа — Брэгга удовлетворяется для любого узла обратной решетки, находящегося на сфере Эвальда.

Очень простым является соотношение между обратной решеткой и гномонической проекцией кристалла: гномоническая проекция — это сечение обратной решетки плоскостью проекций.

Гномоническая проекция плоскости (hkl) — это точка пересечения нормали к (hkl) с плоскостью проекции (см. рис. 31, § 5). Но нормаль к плоскости (hkl) совпадает с обратным вектором H^*_{hkl} обратной решетки. Поэтому, чтобы построить гномоническую проекцию, до-



123.

Первая (слева) и вторая (справа) зоны Бриллюэна для кубической решетки: примитивная (а); ОЦК (б); ГЦК (в)

статочно продолжить векторы узлов обратной решетки до пересечения с плоскостью проекции. Плоскости, принадлежащие одной зоне кристалла, спроецируются на гномонической проекции на одну прямую (см. рис. 32).

В физике твердого тела принято в формулу (2.2) вводить множитель 2π :

$$aa^* = bb^* = cc^* = 2\pi,$$

$$ab^* = ac^* = bc^* = ba^* = cb^* = ca^* = 0.$$

Тогда вектор обратной решетки определяется как

$$\mathbf{G}_{hkl}^* = 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*). \quad (2.13)$$

Множитель 2π меняет только масштаб, в котором строится обратная решетка, не меняя ее свойств.

В теории электронной проводимости кристаллов каждому электрону отвечает волна, длина которой λ обратно пропорциональна импульсу электрона. В обратном пространстве электрон можно представить точкой, лежащей на волновой нормали на расстоянии от начала координат, обратно пропорциональном длине волны λ . Движение электрона в кристаллической решетке происходит в трехмерном периодическом силовом поле, поэтому энергия электрона в кристалле является периодической функцией волнового вектора $\mathbf{k}$, а энергетический спектр электрона распадается на зоны дозванных энергий — *зоны Бриллюэна*. Это изоэнергетические области, т. е. такие, в которых энергия электрона принимает одинаковые значения.

Все волны, отвечающие точкам на границах зон Бриллюэна, отражаются кристаллом так же, как отражались бы рентгеновские лучи с соответствующей длиной волны. Поэтому уравнение Вульфа — Брэгга (1.1) можно записать как

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$$

или

$$2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}) + G^2 = 0, \quad (2.14)$$

где $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, а $\mathbf{G}$ — вектор обратной решетки, определяемый формулой (2.13). Формула (2.14) легко выводится из рис. 122.

В пространстве обратной решетки зона Бриллюэна это многогранник, плоскости которого удовлетворяют уравнению (2.14). Для геометрического построения первой зоны Бриллюэна в обратном пространстве соединяют начало координат обратной решетки, узел $[[000]]$, прямыми линиями со всеми ближайшими соседними узлами, а затем через середины этих прямых проводят перпендикулярные им плоскости. Вто-

рая зона Бриллюэна строится аналогично с помощью прямых, соединяющих узел $[[000]]$ со вторыми ближайшими соседями, и т. д. На рис. 123 показаны первые и вторые зоны Бриллюэна для простой кубической, ОЦК, ГЦК кристаллических решеток.

§ 20. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Атомное строение кристалла определяется по дифракции и рассеянию рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Развитие структурного анализа кристаллов началось со знаменитого опыта М. Лауэ (1912), показавшего, что пучок рентгеновских лучей, проходя через кристалл, испытывает дифракцию, причем симметрия распределения дифракционных максимумов (т. е. пятен на фотопластике) соответствует симметрии кристалла. Кристаллы с их трехмерными периодическими структурами являются естественными дифракционными решетками для рентгеновских лучей, поскольку длины волн рентгеновского излучения и межатомные расстояния в кристаллах по порядку величины соизмеримы. Дифракционные максимумы возникают во всех направлениях, отвечающих основному закону рентгеноструктурного анализа — *уравнению Вульфа — Брэгга* (см. § 1):

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

Согласно условию Вульфа — Брэгга, дифракционные максимумы получают только для определенных направлений и межплоскостных расстояний. Методы рентгеноструктурного анализа делятся, грубо говоря, на два типа в зависимости от условий съемки: а) угол падения луча на кристалл постоянный, но меняется длина волны; б) длина вол-

ны постоянная, но меняется угол падения. В том и другом случаях на фотопластинке или в счетчиках регистрируются дифракционные максимумы, отвечающие условию Вульфа — Брэгга.

К методам типа а) относится *метод Лауэ*: на кристалл, ориентированный под определенным углом по отношению к лучу, падает пучок немонахроматического («белого») излучения, в котором содержится непрерывный спектр длин волн, так что одна из волн, имеющих в спектре, удовлетворяет условию Вульфа — Брэгга. Этот метод применяется для определения ориентировки и симметрии монокристаллов.

Методы типа б) осуществляются двояко.

Метод вращения заключается в том, что монокристалл вращают обычно вокруг оси кристаллографической зоны, перпендикулярной падающему монахроматическому пучку, так что различные плоскости кристалла последовательно ставятся в положения, соответствующие условию дифракции.

Метод Дебая — Шеррера заключается в том, что поликристалл или мелкий порошок из монокристалльных зерен освещается монахроматическим излучением. В множестве произвольно ориентированных монокристаллов всегда находятся такие, ориентировка которых отвечает условию Вульфа — Брэгга.

Заметим, что по лауэграмме не всегда удастся определить симметрию кристалла полностью, так как на узоре лауэграммы неизменно есть центр симметрии. Поэтому, например, кристаллы классов $2/m$, m и 2 , отличающиеся только наличием или отсутствием центра симметрии, по лауэграмме неразличимы (см. табл. 1.8).

По геометрии дифракционной картины можно судить о геометрии решетки, а по интенсивности дифракционных максимумов — о распределении атомов в ячейке. Таким образом, первый этап

рентгеноструктурного анализа заключается в определении геометрии структуры пространственной группы, а второй — в «одевании» этой пространственной группы конкретным набором различных атомов в разных положениях внутри ячейки, т. е. в конкретном определении структуры кристалла.

Интенсивность рассеяния излучения атомом зависит от типа атома и его положения в ячейке. Интенсивность дифракционных максимумов измеряется по степени почернения фотопластинки или более точными электронными методами, в последние годы в основном с помощью автоматических дифрактометров. Измеряя относительные интенсивности дифракционных максимумов, определяют по ним распределение электронной плотности, т. е. вероятность нахождения электронов в той или иной точке кристалла. Распределение электронной плотности устанавливается методами гармонического анализа дифракционных картин.

По интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в кристалле измеряют скорости распространения упругих волн, анизотропию и величину упругих модулей кристалла, спектр упругих колебаний и тепловые характеристики кристалла.

В последние годы развиты многие методы рентгеновского анализа для прямого или косвенного наблюдения дефектов структуры реальных кристаллов (см. гл. V).

§ 21. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Межплоскостные расстояния для серии плоскостей (hkl) определяют по формуле (2.7):

$$d_{hkl} = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|} = 1/|\mathbf{H}_{hkl}^*|.$$

Длина вектора $\mathbf{H}_{hkl}^*$ вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} & |ha^* + kb^* + lc^*|^2 = \\ & = (ha^* + kb^* + lc^*)(ha^* + kb^* + lc^*) = \\ & = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + \\ & + 2klb^* \cdot c^* + 2lhc^* \cdot a^* + 2hka^* \cdot b^* = \\ & = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + \\ & + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + \\ & + 2hka^*b^* \cos \gamma^*. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Однако столь громоздкой формулой приходится пользоваться лишь для триклинных кристаллов, а для остальных в силу соответствующих соотношений между параметрами решетки (см. табл. 1.4) формулы существенно упрощаются:

для моноклинной сингонии

$$d_{hkl}^2 = (h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2lhc^*a^* \cos \beta^*)^{-1}, \quad (2.15a)$$

где $\beta^* = 180^\circ - \beta$; $\alpha^* = (a \sin \beta)^{-1}$; $b^* = b^{-1}$; $c^* = (c \sin \beta)^{-1}$;

для ромбической сингонии

$$d_{hkl}^2 = (h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2})^{-1}, \quad (2.15б)$$

где $a^* = a^{-1}$, $b^* = b^{-1}$, $c^* = c^{-1}$;

для гексагональной сингонии

$$d_{hkl}^2 = [(h^2 + k^2 + hk)a^{*2} + l^2c^{*2}]^{-1}, \quad (2.15в)$$

где $a^* = 2/(a\sqrt{3})$, $c^* = c^{-1}$;

для тригональной сингонии

$$d_{hkl}^2 = \{[h^2 + k^2 + l^2 + 2(kl + lh + hk) \cos \alpha^*]a^{*2}\}^{-1}, \quad (2.15г)$$

где $\cos(\alpha^*/2) = 1/2 \cos(\alpha/2)$, $a^* = 1/(a \sin \alpha^*)$;

для тетрагональной сингонии

$$d_{hkl}^2 = [(h^2 + k^2)a^{*2} + l^2c^{*2}]^{-1}, \quad (2.15д)$$

где $a^* = a^{-1}$, $c^* = c^{-1}$;

для кубической решетки

$$d_{hkl}^2 = [(h^2 + k^2 + l^2) a^*]^{-1}, \quad (2.15e)$$

где $a^* = a^{-1}$.

Формула (2.15e) особенно наглядно показывает, что межплоскостное расстояние, а значит, и ретикулярная плотность плоскостей уменьшаются по мере увеличения индексов плоскостей (см. §4).

Заметим, что значения d_{hkl} , получаемые из уравнения (2.7), — это отсчитываемые по нормали расстояния между любыми параллельными плоскостями, отсекающими на осях координат отрезки a/h , b/k , c/l ; эти плоскости не обязательно являются атомными сетками. Если h , k , l — целые числа, не имеющие общего множителя, то они представляют собой миллеровские индексы плоской атомной сетки. По формулам (2.7) и (2.15) вычисляются межплоскостные расстояния семейства параллельных плоских сеток с индексами (hkl) лишь для примитивной решетки Бравэ, так как предполагается, что a , b , c определяют элементарную ячейку, содержащую один единственный узел. Если элементарная ячейка центрирована по объему, то формула (2.7) дает удвоенное межплоскостное расстояние для всех случаев, когда $(h+k+l)$ нечетное. Например, расстояние между плоскостями (100) в объемно-центрированной решетке, очевидно, равно лишь половине величины d_{hkl} , определяемой по формуле (2.7). Чтобы получить истинное межплоскостное расстояние, надо удвоить миллеровские индексы в объемно-центрированной решетке, если сумма $(h+k+l)$ — нечетная, в гранецентрированной, если h , или k , или l — нечетное (нуль считают четным числом), и в базоцентрированной, например C-решетке [центрирована плоскость (001)], если $(h+k)$ — нечетное.

Объем элементарной ячейки вычисляется по формуле (2.5):

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}.$$

Раскрывая скобки по правилам векторного исчисления, получим

$$V^2 = (abc)^2 - a^2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})^2 - b^2(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})^2 - c^2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2 + 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}), \quad (2.16)$$

т. е.

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)^{1/2}. \quad (2.16a)$$

Так вычисляется объем триклинной примитивной ячейки, а для остальных сингоний формула (2.16) упрощается. Объем элементарной ячейки равен:

в моноклинной сингонии

$$V = abc \sin \beta; \quad (2.16б)$$

в ромбической сингонии

$$V = abc; \quad (2.16в)$$

в гексагональной сингонии

$$V = 0,86 a^2 c; \quad (2.16г)$$

в тригональной сингонии

$$V = a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^2 \alpha}; \quad (2.16д)$$

в тетрагональной сингонии

$$V = a^2 c; \quad (2.16е)$$

в кубической сингонии

$$V = a^3. \quad (2.16ж)$$

Угол φ между двумя плоскостями $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ находим как угол между их обратными векторами:

$$\mathbf{H}_1^* = h_1 \mathbf{a}^* + k_1 \mathbf{b}^* + l_1 \mathbf{c}^*,$$

$$\mathbf{H}_2^* = h_2 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + l_2 \mathbf{c}^*.$$

Записав скалярное произведение этих векторов:

$$\mathbf{H}_1^* \mathbf{H}_2^* = |\mathbf{H}_1^*| |\mathbf{H}_2^*| \cos \varphi, \quad (2.17)$$

НАХОДИМ

$$\begin{aligned} \cos \varphi = & d_{h_1 k_1 l_1} d_{h_2 k_2 l_2} \{ h_1 h_2 a^{*2} + k_1 k_2 b^{*2} + \\ & + l_1 l_2 c^{*2} + (k_2 l_1 + l_2 k_1) b^* c^* \cos \alpha^* + \\ & + (h_2 l_1 + l_2 h_1) a^* c^* \cos \beta^* + \\ & + (h_2 k_1 + k_2 h_1) a^* b^* \cos \gamma^* \}, \quad (2.18) \end{aligned}$$

где $d_{h_1 k_1 l_1}$ и $d_{h_2 k_2 l_2}$ — соответствующие межплоскостные расстояния, определяемые по формулам (2.7) или (2.15). Формула (2.18) существенно упрощается по мере повышения симметрии. Итак, косинус угла φ между плоскостями $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ равен:

в моноклинной сингонии

$$\begin{aligned} \cos \varphi = & \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 (a^2/b^2) \sin^2 \beta + l_1 l_2 (a^2/c^2) -}{\left(h_1^2 - A \sin^2 \beta + l_1^2 \frac{a^2}{c^2} - B \cos \beta \right) \times} \\ & \frac{- (l_1 h_2 + l_2 h_1) (a/c) \cos \beta}{\times \left(h_2^2 - C \sin^2 \beta + l_2^2 \frac{a^2}{c^2} - D \cos \beta \right)}, \quad (2.18a) \end{aligned}$$

где $A = k_1^2 a^2/b^2$, $B = 2h_1 l_1 a^2/b^2$, $C = k_2^2 a^2/b^2$, $D = 2h_2 l_2 a^2/c^2$;

в ромбической сингонии

$$\begin{aligned} \cos \varphi = & \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\left[(h_1/a)^2 + (k_1/b)^2 + (l_1/c)^2 \right]^{1/2} \left[(h_2/a)^2 + \right.} \\ & \left. + (k_2/b)^2 + (l_2/c)^2 \right]^{1/2}}; \quad (2.18б) \end{aligned}$$

в гексагональной сингонии

$$\begin{aligned} \cos \varphi = & \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1 +}{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} l_1^2 \frac{a^2}{c^2} \right)^{1/2} \times} \\ & \frac{+ \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\times \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} l_2^2 \frac{a^2}{c^2} \right)^{1/2}}; \quad (2.18в) \end{aligned}$$

в тригональной сингонии

$$\begin{aligned} \cos \varphi = & \frac{C \sin^2 \alpha + D (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\{ [E_1 \sin^2 \alpha + 2G_1 \cos^2 \alpha - \cos \alpha] \times} \\ & \times [E_2 \sin^2 \alpha + 2G_2 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] \}^{1/2}}, \quad (2.18г) \end{aligned}$$

где $C = h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2$, $D = k_1 l_2 + k_2 l_1 + l_1 h_2 + l_2 h_1 + h_1 k_2 + h_2 k_1$,

$E_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$, $G_i = h_i k_i + l_i k_i + h_i l_i$;

в тетрагональной сингонии

$$\begin{aligned} \cos \varphi = & \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 a^2/c^2}{\left(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 a^2/c^2 \right)^{1/2} \left(h_2^2 + \right.} \\ & \left. + k_2^2 + l_2^2 a^2/c^2 \right)^{1/2}}; \quad (2.18д) \end{aligned}$$

в кубической сингонии

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\left(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 \right)^{1/2} \left(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 \right)^{1/2}}. \quad (2.18е)$$

Угол ψ между направлениями $\langle u_1 v_1 w_1 \rangle$ и $\langle u_2 v_2 w_2 \rangle$ в кристалле, т. е. между ребрами кристалла, вычисляется как угол между векторами:

$$R_1 = u_1 a + v_1 b + w_1 c,$$

$$R_2 = u_2 a + v_2 b + w_2 c.$$

Составляя скалярное произведение $(R_1 \cdot R_2)$ и вычисляя его, находим

$$\cos \psi = \cos (\widehat{R_1, R_2}) = \frac{R_1 R_2}{|R_1| \cdot |R_2|}. \quad (2.19)$$

Угол χ между прямой R и плоскостью (hkl) вычисляется с помощью обратного вектора этой плоскости H^*_{hkl} по формуле

$$\cos \chi = \frac{RH^*}{|R| \cdot |H^*|}. \quad (2.20)$$

Плоскость (hkl) принадлежит зоне $\langle rst \rangle$, если вектор $\mathbf{H}_{hkl}^*$ нормален к $\langle rst \rangle$, т.е.

$$\begin{aligned} (ha^* + kb^* + lc^*)(ra + sb + tc) &= 0, \\ hr(a^* \cdot a) + ks(b^* \cdot b) + lt(c^* \cdot c) &= 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Получаем условие (1.13) из §12:

$$hr + ks + lt = 0.$$

Плоскости $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ и $(h_3k_3l_3)$ принадлежат одной зоне, если соответ-

ствующие им обратные векторы $\mathbf{H}_1^*$, $\mathbf{H}_2^*$, $\mathbf{H}_3^*$ компланарны, т. е. построенный на них параллелепипед должен иметь нулевой объем:

$$\mathbf{H}_1^* \cdot \mathbf{H}_2^* \times \mathbf{H}_3^* = 0, \quad (2.22)$$

или, иначе говоря,

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.22a)$$

III. КРИСТАЛЛОХИМИЯ

§ 22. АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Различие и многообразие кристаллических структур зависит от химической природы веществ, от размеров атомов или ионов, от сил связи между ними.

Под *эффективным радиусом* атома или иона понимается радиус сферы его действия, причем атом (ион) считается несжимаемым шаром. Используя пла-

Атомные

Период	Подгруппа							
	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	
1								
2	Li 0,155	Be 0,113						
3	Na 0,189	Mg 0,160						
4	K 0,236	Ca 0,197	Sc 0,164	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126
5	Rb 0,248	Sr 0,215	Y 0,181	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc 0,136	Ru 0,134
6	Cs 0,268	Ba 0,221	La 0,187	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Os 0,135
7	Er 0,280	Ra 0,235	Ac 0,203					
Лантаноиды				Ce 0,183	Pr 0,182	Nd 0,182	Pm	Sm 0,181
Актиноиды				Th 0,180	Pa 0,162	U 0,153	Np 0,150	Pu 0,162

нетарную модель атома, его представляют как ядро, вокруг которого по орбитам вращаются электроны. Последовательность элементов в Периодической системе Менделеева соответствует последовательности заполнения электронных оболочек. Эффективный радиус иона зависит от заполненности электронных оболочек, но он не равен радиусу наружной орбиты. Для определения эффективного радиуса представляют атомы (ионы) в структуре кристалла как соприкасающиеся жесткие шары, так что расстояние между их центрами равно сумме радиусов. Атомные и ионные радиусы определены экспериментально по рентгеновским измерениям межатомных расстояний и вычислены

теоретически на основе квантово-механических представлений.

В табл. 3.1. приведены атомные радиусы металлов, а в табл. 3.2 — ионные радиусы по Г. В. Бокию и Н.В. Белову. Под символом элемента в каждой клетке периодической таблицы выписаны ионные радиусы в нанометрах для случаев разной валентности.

Размеры ионных радиусов подчиняются следующим закономерностям (рис. 124):

1. Внутри одного вертикального ряда периодической системы радиусы ионов с одинаковым зарядом увеличиваются с возрастанием атомного номера, поскольку растет число электронных обо-

Таблица 3.1

радиусы

Подгруппа									
VIII a		I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b
								H 0,046	He 0,122
					B 0,091	C 0,77	N 0,071	O	F 0,160
					Al 0,143	Si 0,134	P 0,13	S	Cl 0,192
Co 0,125	Ni 0,124	Cu 0,128	Zn 0,139	Ga 0,139	Ge 0,139	As 0,148	Se 0,16	Br	Kr 0,198
Rh 0,134	Pd 0,137	Ag 0,144	C 0,156	In 0,166	Sn 0,158	Sb 0,161	Te 0,17	I	Xe 0,218
Ir 0,135	Pt 0,138	Au 0,144	Hg 0,160	Tl 0,171	Pb 0,175	Bi 0,182	Po	At	Rn
Eu 0,202	Gd 0,179	Tb 0,177	Dy 0,177	Ho 0,176	Er 0,175	Tu 0,174	Yb 0,193	Lu 0,174	
Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	Lr	

Ионные

Пе- риоды	Подгруппы								
	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a	
1									
2	Li 1+ 0,068	Be 2+ 0,034							
3	Na 1+ 0,098	Mg 2+ 0,074							
4	K 1+ 0,133	Ca 2+ 0,104	Sc 3+ 0,083	Ti 2+ 0,078 3+ 0,069 4+ 0,064	V 2+ 0,072 3+ 0,067 4+ 0,061 5+ 0,04	Cr 2+ 0,083 3+ 0,064 6+ 0,035	Mn 2+ 0,091 3+ 0,070 4+ 0,052 7+ (0,046)	Fe 2+ 0,080 3+ 0,067	Co 2+ 0,078 3+ 0,064
5	Rb 1+ 0,149	Sr 2+ 0,120	Y 3+ 0,097	Zr 4+ 0,082	Nb 4+ 0,067 5+ 0,066	Mo 4+ 0,068 6+ 0,065	Tc	Ru 4+ 0,062	Rh 3+ 0,075 4+ 0,065
6	Cs 1+ 0,165	Ba 2+ 0,138	La 3+ 0,104 4+ 0,090	Hf 4+ 0,082	Ta 5+ (0,066)	W 4+ 0,068 6+ 0,065	Re 6+ 0,052	Os 4+ 0,065	Ir 4+ 0,065
7	Fr	Ra 2+ 0,144	Ac 3+ 0,111	Ku					

Лантаноиды

Ce 3+ 0,102 4+ 0,088	Pr 3+ 0,100	Nd 3+ 0,099	Pm 3+ (0,098)	Sm 3+ 0,097	Eu 3+ 0,997
----------------------------	----------------	----------------	------------------	----------------	----------------

Актиноиды

Th 3+ 0,108 4+ 0,095	Pa 3+ 0,106 4+ 0,091	U 3+ 0,004 4+ 0,089	Np 3+ 0,102 4+ 0,088	Pu 3+ 0,101 4+ 0,086	Am 3+ 0,100 4+ 0,085
----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

П р и м е ч а н и я: 1. В скобках приведены значения вычисленных радиусов. 2. Для благородных газов

Таблица 3.2

радиусы

Подгруппы								
VIII a	I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b
							H 1- 0,136 1+ 0,000	He 0,0122
			B 3+ (0,020)	C 4+ 0,02 4+ (0,015) 4- (0,260)	N 3+ 5+ 0,015 3- 0,148	O 2- 0,136	F 1- 0,133	Na 0 0,160
			Al 3+ 0,057	Si 4+ 0,039	P 3+ 5+ 0,035 3- 0,186	S 2- 0,182 6+ (0,029)	Cl 1- 0,181 7+ (0,026)	Ar 0 0,192
Ni 2+ 0,074	Cu 1+ 0,098 2+ 0,080	Zn 2+ 0,083	Ga 3+ 0,062	Ge 2+ 0,065 4+ 0,044	As 3+ 0,069 5+ (0,047) 3- 0,191	Se 2- 0,193 4+ 0,069 6+ 0,035	Br 1- 0,196 7+ (0,039)	Kr 0 0,198
Pd 4+ 0,064	Ag 1+ 0,113	Cd 2+ 0,099	In 1+ 0,130 3+ 0,092	Sn 2+ 0,102 4+ 0,067	Sb 3+ 0,090 5+ 0,062 3- 0,208	Te 2- 0,211 4+ 0,089 6+ (0,056)	I 1- 0,220 7+ (0,050)	Xe 0 0,218
Pt 4+ 0,064	Au 1+ (0,137)	Hg 2+ 0,112	Tl 1+ 0,136 3+ 0,105	Pb 2+ 0,126 4+ 0,076	Bi 3+ 0,120 5+ (0,074) 3- 0,213	Po	At	Rn
Gd 3+ 0,094	Td 3+ 0,089	Dy 3+ 0,088	Ho 3+ 0,086	Er 3+ 0,085	Tu 3+ 0,085	Yb 3+ 0,081	Lu 3+ 0,080	
Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

даны значения атомных радиусов.

-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
			Li	Be	B	C	N	
		He	○	○	○	○	○	
			Na	Mg	Al	Si	P	S
○	○	Ne	○	○	○	○	○	○
			K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
○	○	Ar	○	○	○	○	○	○
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
			○	○	○	○	○	○
			Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo
○	○	Kr	○	○	○	○	○	○
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
			○	○	○	○	○	○
			Cs	Ba	La	Ce		
○	○	Xe	○	○	○	○		
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
			○	○	○	○	○	

124.

Относительные значения радиусов некоторых ионов

В верхней строчке указаны валентности

лочек, а значит, и размер атома. Так, например:

Атомный номер	3	11	19	37	55
Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
Радиус, нм	0,156	0,186	0,223	0,236	0,255
Элемент	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радиус, нм	0,070	0,098	0,133	0,152	0,170

2. Для одного и того же элемента ионный радиус возрастает с увеличением отрицательного заряда и уменьшается с увеличением положительного заряда. Радиус аниона больше радиуса катиона, поскольку у аниона имеется избыток электронов, а у катиона — недостаток. Так, например:

Элемент	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Радиус, нм	0,126	0,080	0,067	
Элемент	Si ⁴⁻	Si	Si ⁴⁺	
Радиус, нм	0,198	0,118	0,040	
Элемент	Pb ⁴⁻	Pb	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺
Радиус, нм	0,215	0,174	0,118	0,070

3. Размеры атомов и ионов следуют периодичности системы Менделеева; исключение составляют элементы от № 57 (лантан) до № 71 (лютеций), где радиусы атомов не увеличиваются, а равномерно уменьшаются (так называемое лантанидное сжатие), и элементы от № 89 (актиний) и дальше (так называемое актинидное сжатие).

В заключение можно сказать, что эффективный радиус иона зависит от атомного номера элемента и степени его ионизации.

§ 23. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И КООРДИНАЦИОННЫЙ МНОГОГРАННИК

Координационным числом (к. ч.) данного атома (иона) называется число ближайших однотипных соседних атомов (ионов) в кристаллической структуре. Если центры этих ближайших атомов или ионов мысленно соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получается *координационный многогранник* (к. м.). Атом, для которого строится координационный многогранник, находится в центре многогранника (рис. 125). Координационный многогранник не связан с

внешней формой кристалла и не соответствует ей.

В структуре алмаза (см. рис. 100, 151 и 152) число ближайших соседних атомов, т. е. к. ч., равно 4, к. м. — тетраэдр.

В структуре каменной соли (рис. 95 и цветн. рис. I) к. ч. = 6. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, расположенными по вершинам октаэдра, к. м. — октаэдр.

Такое же окружение характерно и для ионов хлора относительно ионов натрия.

В структуре сфалерита ZnS (рис. 158 и цветн. рис. IV) ионы серы, окружающие цинк, и ионы цинка, окружающие серу, располагаются по вершинам тетраэдра; к. ч. = 4; к. м. — тетраэдр (см. рис. 155).

В структуре $NiAs$ (рис. 126) к. ч. = 6, но координационные многогранники здесь иные: к. м. никеля — октаэдр, но к. м. мышьяка — тригональная призма.

В структуре $CsCl$ (рис. 127 и цветн. рис. II) ионы цезия, окружающие ион хлора, так же как и ионы хлора, окружающие ион цезия, расположены по вершинам куба; к. ч. = 8; к. м. — куб.

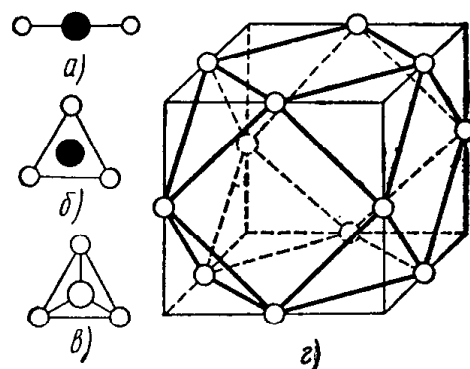
В структуре флюорита CaF_2 (рис. 128 и цв. рис. III) ион кальция окружен 8 ионами фтора, а ион фтора — 4 ионами кальция; к. ч. CaF = 8; к. м. — куб; к. ч. F_{Ca} = 4; к. м. — тетраэдр.

В гранецентрированной кубической структуре меди (см. рис. 146) к. ч. = 12 (или 8) к. м. — кубооктаэдр.

В гексагональной структуре магния (см. рис. 148) к. ч. = 12; к. м. — гексагональный аналог кубооктаэдра.

Для металлов характерно к. ч. = 12, для полупроводниковых кристаллов к. ч. = 4 или 6.

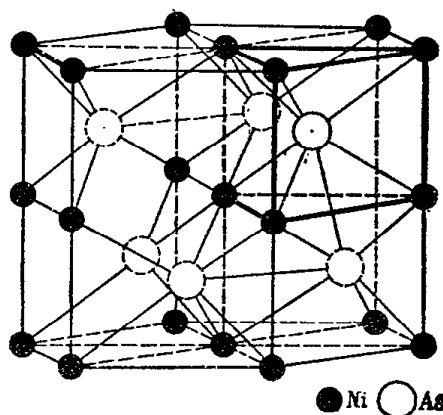
Для жидкостей координационное число определяется статистически как среднее число ближайших соседей лю-



125.

Простейшие координационные многогранники:

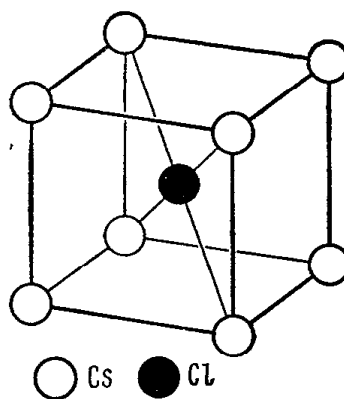
a — гантель, к. ч. = 2; b — треугольник, к. ч. = 3; c — тетраэдр, к. ч. = 4; d — куб, к. ч. = 6



126.

Элементарная ячейка структуры $NiAs$

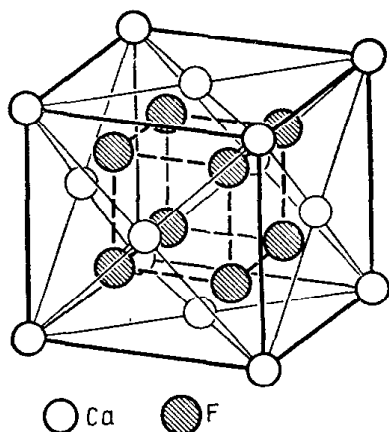
В правом верхнем углу жирными линиями выделен координационный многогранник — тригональная призма



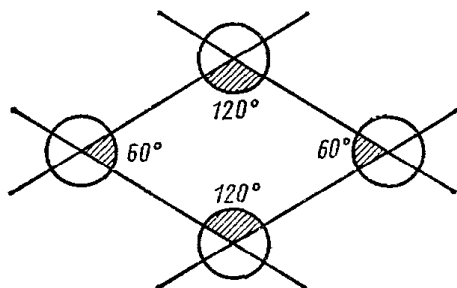
127.

Элементарная ячейка структуры $CsCl$

бого атома. По степени близости к. ч. жидкости к к. ч. кристалла судят о квазикристалличности жидкости.



128.
Элементарная ячейка структуры CaF_2



129.
К определению числа атомов в ячейке

§ 24. ЧИСЛО АТОМОВ В ЯЧЕЙКЕ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

В кристаллической структуре положение частиц вещества совпадает с узлами решетки либо частицы располагаются вокруг узлов симметричными группами. Определение химической (стехиометрической) формулы вещества основано на подсчете числа атомов каждого сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку.

В структуре NaCl (см. цветной рис. I и рис. 95), типичной для ионных кристаллов типа АВ (где А — атомы (ионы) одного сорта, В — другого), в построе-

нии элементарной ячейки принимают участие 27 атомов обоих сортов, из них 14 атомов А (шары большого размера) и 13 атомов В (меньшие шары), но полностью входит в ячейку лишь один атом, находящийся в ее центре. Атом, находящийся в центре грани элементарной ячейки, принадлежит одновременно двум ячейкам — данной и смежной с ней. Поэтому данной ячейке принадлежит лишь половина этого атома. В каждой из вершин ячейки сходится одновременно по 8 ячеек, поэтому данной ячейке принадлежит лишь $\frac{1}{8}$ атома, расположенного в вершине. От каждого атома, находящегося на ребре ячейки, ей принадлежит лишь $\frac{1}{4}$. Вычислим общее число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку NaCl :

Положение атома	Объем, входящий в ячейку	Число атомов	Всего на ячейку приходится
В вершине	$\frac{1}{8}$	8	1
В середине ребра	$\frac{1}{4}$	12	3
В центре грани	$\frac{1}{2}$	6	3
В центре ячейки	1	1	1

Итак, на долю ячейки, показанной на рис. 95 и цветной рис. I, приходится не 27 атомов, а всего 8 атомов: 4 атома натрия и 4 атома хлора.

Как учитывать число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, если двугранные углы ее не прямые?

Рассмотрим горизонтальное сечение элементарной ячейки гексагонального кристалла (рис. 129). Здесь два типа двугранных углов: 60° и 120° . Двугранные углы по 60° вырежут от каждого из двух атомов по $\frac{1}{6}$ его части, а углы по 120° — по $\frac{1}{3}$ из оставшихся двух атомов. В итоге четыре атома, расположенных в вершинах, дают $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = 1$, т. е. один атом на

элементарную ячейку. Этот результат совпадает с предыдущим расчетом для кубической ячейки и не случайно, так как средний вклад каждого из этих четырех атомов также равен одной четверти, а именно $(\frac{1}{6} + \frac{1}{3}) : 2 = \frac{1}{4}$.

Очевидно, упрощенная методика расчета применима к любым элементарным ячейкам.

Число структурных единиц показывает, сколько надо взять атомов (молекул) данного химического соединения, чтобы построить одну элементарную ячейку. Так, для кристалла типа АВ, например NaCl (см. рис. 95 и цветн. рис. 1), на одну ячейку приходится по четыре атома А и В. Следовательно, число структурных единиц $Z=4$.

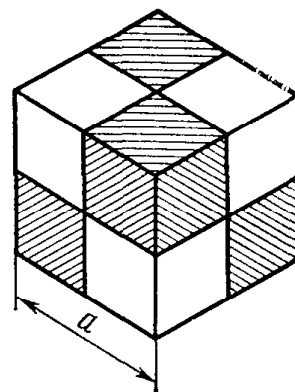
Число Z всегда больше единицы и принимает лишь целочисленные значения.

Приведем примеры определения *стехиометрической формулы* вещества.

В структуре CsCl (см. рис. 127) один атом Cl находится в центре ячейки, атомы Cs занимают 8 вершин, т. е. на ячейку приходится $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ атом Cs, значит, $A:B=1:1$, стехиометрическая формула АВ (CsCl), $Z=2$.

В структуре флюорита CaF_2 (см. рис. 128) атомы Ca занимают узлы гранецентрированной ячейки, число структурных единиц типа А (Ca) равно 4. Если мысленно разбить кубическую элементарную ячейку на 8 октантов (на рис. 130 эти октанты для наглядности заштрихованы поочередно), то видно, что в структуре флюорита атомы F занимают центры каждого из октантов, т. е. число структурных единиц типа В (F) равно 8. Отсюда $A:B=1:2$, стехиометрическая формула соединения AB_2 (CaF_2). Для флюорита $Z=4$: на одну элементарную ячейку приходится 4 атома Ca и 8 атомов F.

В структуре алмаза (см. рис. 100) атомы одного сорта занимают узлы



130.

Деление элементарного куба на 8 октантов (a — параметр ячейки)

гранецентрированной ячейки и центры четырех «заселенных» октантов (на рис. 130, например, только заштрихованные октанты). Очевидно, в элементарной ячейке алмаза располагается 8, т. е. $(4+4)$ атомов углерода, число структурных единиц $Z=8$.

В простейших структурах для подтверждения химической формулы соединения можно использовать координационные числа. Так, в структуре хлористого натрия (к. ч. $\text{NaCl}=6$, к. ч. $\text{Cl}_{\text{Na}}=6$) отношение координационных чисел $6:6=1:1$, что приводит к стехиометрической формуле АВ (NaCl).

В структуре флюорита к. ч. $\text{CaF}=8$, к. ч. $\text{F}_{\text{Ca}}=4$, отношение координационных чисел равно $8:4=2:1$, стехиометрическая формула AB_2 (CaF_2).

По к. ч. удобно классифицировать структуры бинарных соединений (AB_1 , AB_2 и т. д.).

§ 25. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОНОВ

Считать ионы несжимаемыми шарами можно только в грубом приближении. На самом же деле в электрическом поле решетки электронные оболочки атомов деформируются — ионы поляризуются. Установлены следующие закономерности поляризации ионов (*правила Фаянса*).

Таблица 3.3

Структурные соотношения в ряду галоидов серебра

Соединение AgX	Радиусы, им				Тип структуры
	галогена r_X	$(r_{Ag} + r_X)$		сокращение $(r_{Ag} + r_X)$ в %	
		вычисл.	измерен.		
AgF	0,133	0,246	0,246	0	NaCl
AgCl	0,181	0,294	0,277	0,58	»
AgBr	0,196	0,309	0,288	0,68	»
AgI	0,220	0,333	0,280	0,103	Сфалерит

1. Поляризуемость аниона тем больше, чем больше его радиус. У крупных анионов внешние орбиты экранированы от положительно заряженного атомного ядра несколькими полностью застроенными оболочками, поэтому они сравнительно легко поляризуются.

2. Поляризующее действие катиона тем интенсивнее, чем меньше его радиус и чем больше его заряд, поскольку в малом катионе положительный заряд сконцентрирован на небольшой поверхности. Катионы, имеющие малые размеры и большие заряды, обладают большей поляризующей способностью, чем анионы, но сами почти не поляризуются.

3. Чем ближе электронная оболочка атома к оболочке благородного газа, тем меньше поляризационные эффекты.

Атомы одного и того же элемента в разных соединениях обнаруживают разную поляризуемость в зависимости от типов связи.

Поляризация может привести к уменьшению расстояния между частицами и вызвать изменение координационного числа и типа структуры. Примером служит изменение типа структуры в ряду галоидных соединений серебра. Ион Ag^+ , имеющий 18 электронов в наружной оболочке, оказывает сильное поляризующее действие, а ионы галогенов поля-

ризуются тем легче, чем больше их радиус: в ряду $F - Cl - Br - I$ поляризуемость растет от фтора к йоду. В табл. 3.3 сравниваются вычисленные и экспериментально измеренные значения суммы радиусов галогена r_X и серебра r_{Ag} , указываются (в %) сокращения расстояния $r_X + r_{Ag}$ по отношению к вычисленному значению и получающийся в результате тип структуры. Видно, что в результате сильной поляризации йода структура типа NaCl, характерная для AgCl, AgBr, AgF, заменяется для AgI структурой типа сфалерита с одновременным изменением координационного числа с 6 до 4.

Вследствие поляризации изменяется не только расстояние между ионами, но и энергия решетки; влияние поляризации сказывается на физических константах кристалла, зависящих от относительных смещений частиц в структуре: упругие постоянные, диэлектрическая и парамагнитная восприимчивости, пьезоэлектрические модули.

§ 26. ТИПЫ СВЯЗИ В СТРУКТУРАХ

Связи между частицами в структуре кристалла можно подразделить на четыре предельных типа: металлические, ван-дер-ваальсовы, ионные, ковалент-

ные. Каждый тип связи налагает определенные требования на геометрию структуры, на физические и химические свойства кристалла. В большинстве кристаллических соединений имеются связи нескольких типов, что описывают условно как смешанные связи. Вкратце перечислим основные особенности предельных типов связей.

Металлическая связь

Она осуществляется (например, в меди) взаимодействием свободных электронов и положительно заряженных атомных ядер. Металлический кристалл можно представить себе как решетку из положительно заряженных атомных ядер, погруженных в отрицательно заряженный «газ», состоящий из свободных электронов. От каждого атома может отщепиться несколько свободных электронов, и все эти электроны обобществляются. Металлическая связь сферически симметрична. Для нее характерны большие координационные числа, плотные упаковки частиц (см. § 28), высокие электропроводность и теплопроводность (обусловленные свободными электронами), малая ширина запрещенной зоны, малые коэффициенты сжимаемости и теплового расширения. Электросопротивление металлов растет при повышении температуры. Металлы непрозрачны для электромагнитных волн от самых низких частот вплоть до дальней ультрафиолетовой области и обладают высокой отражающей способностью.

подавляющее большинство металлов образует структуры типа меди (элементарная ячейка гранецентрированная кубическая, плотнейшая упаковка), магния (элементарная ячейка гексагональная, плотнейшая упаковка) или вольфрама (объемно-центрированная кубическая).

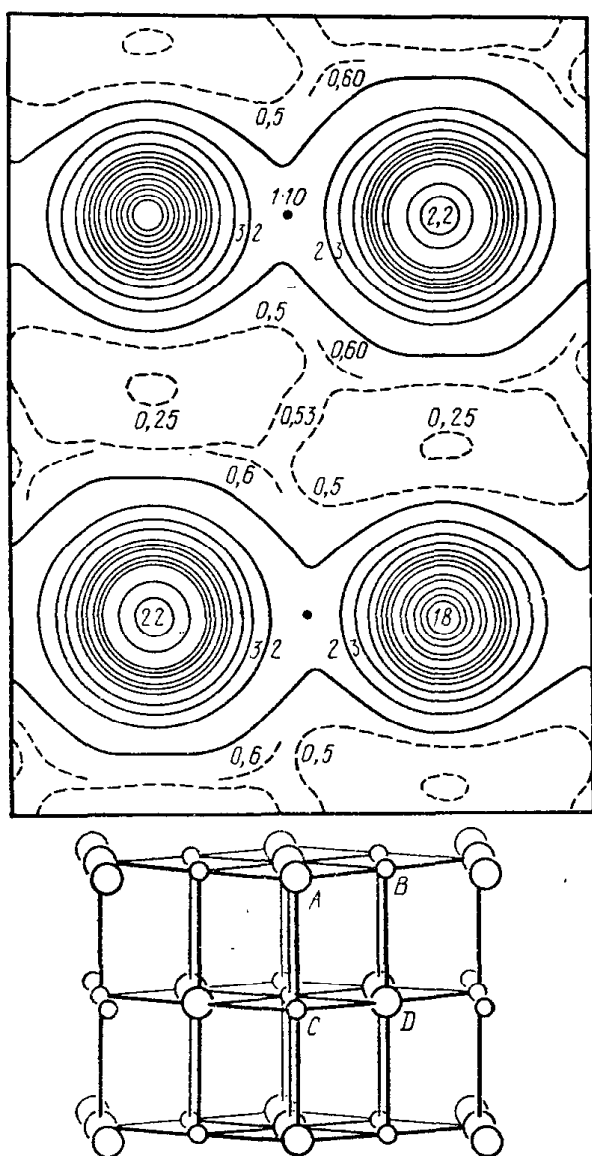
Ван-дер-ваальсова связь

Эта связь (например, в аргоне) характерна для молекулярных кристаллов. Это рыхлые структуры с малыми координационными числами, низкой температурой плавления, малыми теплотами плавления и испарения, большой сжимаемостью. Молекулярные кристаллы — диэлектрики, обычно прозрачные для электромагнитных волн вплоть до волн дальней ультрафиолетовой области. К молекулярным кристаллам относятся благородные газы в твердом состоянии, кристаллы из насыщенных молекул, такие, как O_2 , H_2 , HCl , CH_4 , и органические кристаллы.

Ионная связь

Она осуществляется (например, в хлористом натрии) силами электростатического взаимодействия между положительными и отрицательными ионами, которые образуются из-за избытка или недостатка электронов у атома. Связь малонаправленная, хотя направленность заметнее, чем у металлов. Для нее характерны большие координационные числа, стремление к плотнейшим упаковкам. К ионным кристаллам относится большинство диэлектриков. Электропроводность ионных кристаллов при комнатной температуре на 20 порядков меньше, чем электропроводность металлов. При повышении температуры электропроводность растет. В отличие от металлов электропроводность ионных кристаллов осуществляется в основном движением ионов, что связано с переносом массы, тогда как при электронной проводимости переноса массы нет.

Ионные кристаллы прозрачны для электромагнитных волн в широкой области частот вплоть до некоторой граничной частоты — так называемой основной, или граничной, частоты по-



131.
Распределение электронной плотности в ионном кристалле NaCl
Проекция на плоскость (110)

глощения, соответствующей собственной частоте колебаний ионов в решетке.

Ковалентная связь

Эта связь (например, в алмазе) осуществляется с помощью спаренных (обобществленных) электронов: два внешних электрона с противоположными спинами принадлежат одновременно двум атомам. Связь строго на-

правленная. Для ковалентных кристаллов характерны малые координационные числа, отсутствие плотнейших упаковок, сильная температурная зависимость ширины запрещенной зоны, существенное влияние примесей и температуры на проводимость, высокие значения твердости, температуры плавления и теплоты плавления. Ковалентная связь — признак полупроводниковых кристаллов. Электропроводность ковалентных кристаллов меняется в очень широких пределах: от хороших изоляторов до хороших проводников.

Все ковалентные кристаллы следуют «правилу $8 - N$ »: каждый атом связан с $(8 - N)$ ближайшими соседями, где N — порядковый номер группы, к которой принадлежит данный атом, в таблице Менделеева. Так, углерод, кремний, германий и серое олово, принадлежащие к 4-й группе периодической системы, образуют ковалентные кристаллы типа алмаза: каждый атом связан четырьмя $(8 - 4)$ связями с соседними атомами, все эти связи направлены по $\langle 111 \rangle$ в кубической решетке, т. е. по направлениям ребер тетраэдра. Такие же локализованные парные связи существуют в кристалле карборунда SiC между атомами кремния и углерода.

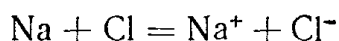
Заметим, что чем ниже расположен элемент 4-й группы в таблице Менделеева, тем больше у него тенденция к металлической связи: у олова есть другая, гораздо более распространенная модификация — металлическое белое олово, а следующий за ним в той же 4-й группе свинец — типичный металл.

Элементы 3-й группы (B, Al, Ga) соединяются ковалентными связями с элементами 5-й группы (N, P, As), образуя полупроводниковые соединения типа $A_3B_5^*$. Элементы 2-й группы

* В этих обозначениях A — катион, B — анион, индекс указывает номер столбца в таблице Менделеева.

дают соединения типа A_2B_6 с элементами 6-й группы. Во всех этих соединениях связь уже не чисто ковалентная, имеется доля ионной связи.

Образование ионной связи вызвано стремлением атома к приобретению устойчивой оболочки с полным числом электронов во внешнем слое, как у благородных газов. Например, атом Na (№ 11 по системе Менделеева) имеет две заполненные оболочки с числом электронов $2+8$ и один электрон на внешнем уровне, который он стремится отдать, а атом Cl имеет 7 электронов на внешней оболочке — ему не хватает одного электрона, чтобы приобрести конфигурацию, как у аргона. Поэтому в ионном кристалле происходит объединение:



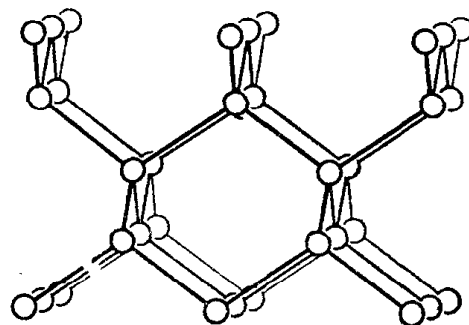
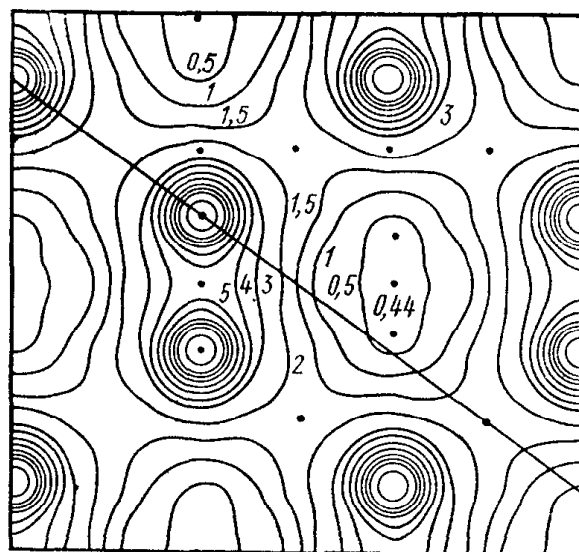
и образуется ионный кристалл NaCl.

Способность атома отдавать наружные электроны характеризуется потенциалом ионизации I — энергией, которую надо сообщить атому, чтобы оторвать внешний электрон. Способность присоединять электрон измеряется сродством к электрону E , т. е. энергией присоединения. При взаимодействии разнородных атомов существенна их способность захватывать или отдавать электроны, что характеризуют величиной, называемой *электроотрицательностью* χ и равной

$$\chi = 1/2(I + E).$$

Если электроотрицательности атомов равны или очень близки, то связи между этими атомами ковалентны, а если электроотрицательности атомов существенно различаются, то связи сильно полярны, т. е. преимущественно ионные.

Степень ионности или ковалентности связи характеризуется *электронной плотностью*. В чисто ионных кристаллах максимумы электронной плот-



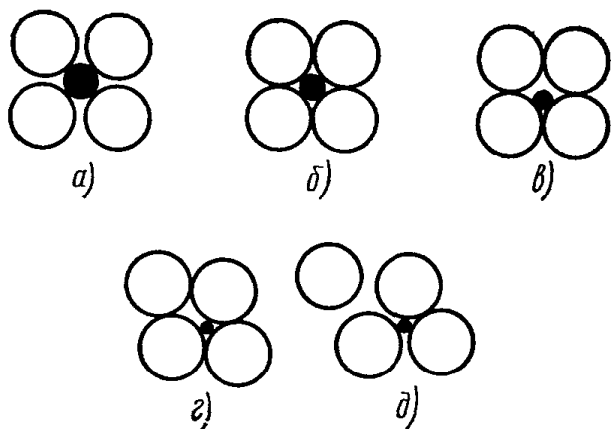
132.

Распределение электронной плотности в ковалентном кристалле, алмаз (ср. с рис. 131)
Проекция на плоскость (111)

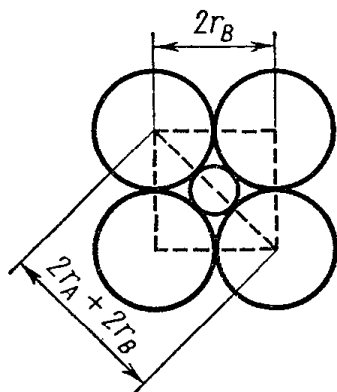
ности совпадают с центрами ионов (рис. 131), а в чисто ковалентных кристаллах электронная плотность распределена симметрично между атомами соответственно тому, что для двух «обобществленных» электронов вероятность пребывания в любом положении вдоль связи между атомами одинакова (рис. 132).

§ 27. ПРЕДЕЛЫ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУР

Ионная связь по природе электростатическая. Она не направлена: противоположно заряженные ионы притягивают друг друга независимо от их относительных положений. Поэтому



133.
Схема, иллюстрирующая степень устойчивости ионных структур



134.
К определению предела устойчивости структуры с к.ч.=6

структуры кристаллов с чисто ионными связями определяются геометрическими факторами, т. е. относительным числом различных ионов и их радиусами.

Ионные структуры устойчивы, если каждый ион соприкасается только с противоположно заряженными ионами (рис. 133, а). Схема, показанная на рис. 133, б, определяет предел устойчивости структуры: анионы соприкасаются друг с другом и с катионом. Если же катион еще меньше (рис. 133, в, г), то структура становится неустойчивой, силы отталкивания одноименно заряженных ионов вызывают перестройку структуры до более устойчивой (рис. 133, д) с иным координационным чис-

лом. На основании такой простой геометрической схемы можно рассчитать пределы соотношений r_A/r_B (А — катион, В — анион), при которых будут устойчивы структуры с известным координационным числом. Рис. 134 иллюстрирует такой расчет для структуры с к. ч. = 6. Из чертежа видно, что для нижнего предела устойчивости структуры

$$2(r_A + r_B) = 2r_B \sqrt{2},$$

откуда

$$r_A/r_B = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

Аналогичный расчет для других типов ионных структур дает следующие пределы их устойчивости:

r_A/r_B	К. ч.	Координационный многогранник
0—0,15	2	Гантель
0,15—0,22	3	Треугольник
0,22—0,41	4	Тетраэдр
0,41—0,73	6	Октаэдр
0,73—1,0	8	Куб

Почему сходные соединения образуют разнотипные структуры?

Выясним, например, почему NaCl кристаллизуется в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре с к. ч. = 6, а CsCl — в примитивной кубической с к. ч. = 8. Для NaCl отношение $r_{Na}/r_{Cl} = 0,098/0,181 = 0,54$, поэтому NaCl кристаллизуется в ГЦК решетке с к. ч. = 6; ионы цезия больше ионов натрия, они не могут поместиться ни в октаэдрических, ни в тетраэдрических пустотах (см. § 28): $r_{Cs}/r_{Cl} = 0,165/0,181 = 0,91$, что соответствует к. ч. = 8, т. е. структуре CsCl, в которой ионы Cs (или Cl) занимают центр куба, а ионы Cl (или Cs) располагаются по его вершинам (см. рис. 127). Заметим, что эта структура

не объемно-центрированная, ибо нет трансляции из вершины куба в его центр: трансляция должна связывать одинаковые атомы (ионы), а здесь они разные. Кристаллическую структуру типа CsCl имеют Cs (Br, I), Rb (Br, I), Tl (Cl, Br), NH_4Cl ниже 184°C , NH_4Br ниже 138°C , NH_4I ниже — 18°C , сплавы типа β -латуни (CuZn , AuZn , AgZn) и др.

При очень больших давлениях NaCl с к. ч. = 6 переходит в структуру типа CsCl с к. ч. = 8.

Для соединения ZnS отношение $r_{\text{Zn}}/r_{\text{S}} = 0,074/0,184 = 0,40$, чем и объясняется, что к. ч. каждого иона равно 4, к. м. — тетраэдр.

Заметим, что у ZnS есть и гексагональная модификация (см. § 30).

В структурах типа АВ координационные числа для ионов обоих знаков должны быть равными. Это обеспечивает электронейтральность кристалла. Наоборот, для соединений типа AB_2 условие электронейтральности должно приводить к различию к. ч. анионов и катионов. Так, для флюорита CaF_2 $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{F}^-} = 0,099/0,136 = 0,79$, т. е. вокруг иона кальция должно быть шесть ионов фтора. Отношение 0,79 близко пределу между к. ч. 6 и 8; чтобы перейти от 6 к 8, надо изменить расстояние Ca — F лишь на 0,0005 нм; на самом деле для флюорита осуществляется структура с к. ч. = 8, где ион кальция окружен восемью ионами фтора — четырьмя ионами кальция (см. рис. 128 и цветн. рис. III). Такой же тип структуры имеют кристаллы (Sr, Ba, Cu, Zr) F_2 .

Соединения Na_2O , Na_2S , Li_2O , Li_2S и другие образуют антифлюоритовую структуру, в которой положения анионов и катионов обратны по отношению к флюориту, т. е. плотную упаковку образуют не анионы, а катионы.

Для рутила TiO_2 $r_{\text{Ti}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,068/$

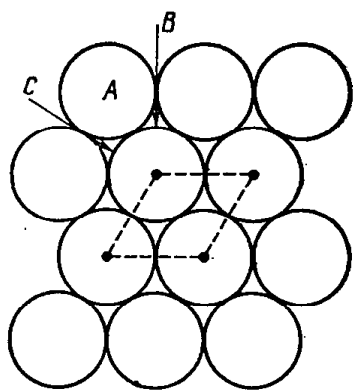
$0,140 = 0,49$, к. ч. = 6, вокруг титана — октаэдрическая группа ионов кислорода, вокруг кислорода — треугольник из ионов титана.

Из этих примеров видно, что расположение ионов в кристалле в значительной мере определяется не только характером сил связи, но и соотношением радиусов катионов и анионов и их поляризацией.

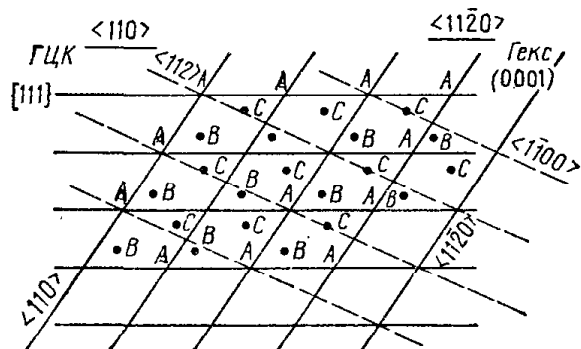
§ 28. ПЛОТНЕЙШИЕ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ В СТРУКТУРАХ

Для устойчивости кристаллической структуры требуется условие минимума ее потенциальной энергии. При данной температуре у вещества в твердой фазе уровень свободной энергии наименьший по сравнению с жидкой и газообразной фазами. Одним из факторов, уменьшающих потенциальную энергию, является максимальное сближение структурных единиц, их плотнейшая упаковка. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки свойственна всем типам кристаллических структур, но сильнее всего она выражена в металлических и ионных структурах, где связи не направлены, атомы или ионы можно считать сферическими.

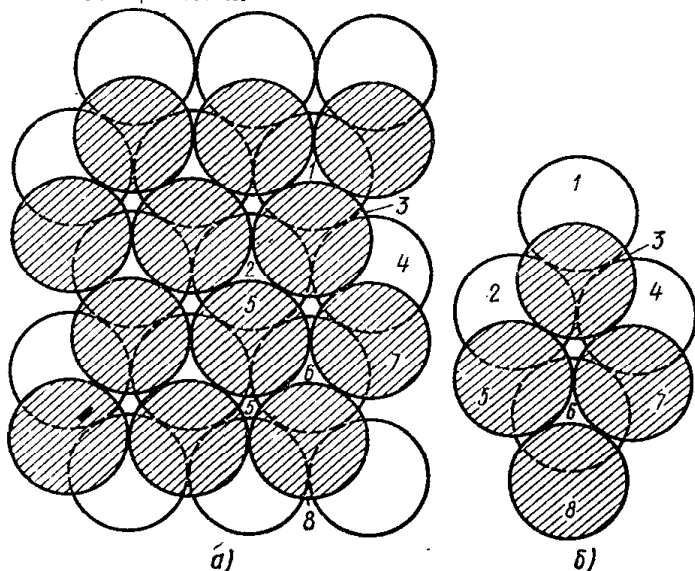
Рассмотрим модель структуры, построенной из материальных частиц одного сорта, имеющих сферическую симметрию, т. е. из равновеликих, несжимаемых шаров, притягивающихся друг к другу. Шары касаются друг друга, заполняя большую часть пространства. Ионы не поляризуются, т. е. их сферичность не нарушается. Между шарами имеются промежутки (пустоты), в которых могут размещаться меньшие шары других сортов. Стремление к минимуму потенциальной энергии означает, что каждая частица должна взаимодействовать с возможно большим числом других частиц; иначе говоря, координационное число



135.
Плоский слой плотно уложенных шаров



136.
Схема расположения атомов (А) и пустот между ними (В и С) на плоскостях {111} гранецентрированной кубической решетки или грани (0001) гексагональной плотно упакованной решетки



137.
Плотнейшая упаковка двух слоев шаров (а) и фрагмент этой упаковки (б)
Шары верхнего слоя заштрихованы

должно быть максимальным. Чем больше координационное число, тем больше и коэффициент компактности в структуре, определяемый отношением

$$K = \frac{\text{объем шаров}}{\text{общий объем (шары + пустоты)}}$$

На рис. 135 изображен плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу. Каждый шар соприкасается с шестью шарами и окружен шестью лунками (пустотами), а каждая из лунок — тремя шарами. Перпендикулярно плоскости слоя проходят: через центр каждого шара плоскости симметрии — bm , через каждую лунку — $3m$. Элементарная ячейка слоя — ромб со стороной, равной диаметру шара. Такое расположение атомов характерно для плоскостей {111} гранецентрированной кубической структуры и плоскости базиса (0001) гексагональной плотно упакованной структуры (рис. 136).

Число лунок (пустот) в слое вдвое больше числа шаров. Обозначим шары буквами А, лунки — буквами В и С: лунки В — треугольники, обращенные вершинами вниз, С — вверх.

Как можно на этот плоский слой наложить второй такой же плотно упакованный слой? Очевидно, не имеет смысла накладывать шар на шар (чередование А — А), так как при этом упаковка не будет плотной; шары А второго слоя следует уложить в лунки В или С — безразлично в которые (рис. 137).

Лунки первого слоя различались только поворотом в плоскости слоя, а координационное окружение у них было одинаковым. Во втором же слое образуются пустоты двух типов, различающиеся по координационному окружению (рис. 138):

а) над лункой первого слоя находится шар второго слоя (или лунка второго слоя над шаром первого слоя). Пустота в обоих слоях окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр (рис. 138, а). Такие пустоты называются *тетраэдрическими Т*;

б) пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя; пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра (рис. 138, б). Соответственно пустоту называют *октаэдрической О*.

Число пустот *О* равно числу шаров, а число пустот *Т* вдвое больше. Размеры пустот между шарами характеризуются радиусом шара, который можно в них разместить. Если принять радиус основного шара за единицу, то радиусы шаров, которые можно разместить в пустотах типа *О* — 0,41, в пустотах *Т* — 0,22.

Когда накладывается второй слой, меняется симметрия упаковки: исчезают оси 6, через шары и пустоты проходят только оси 3 и три плоскости *т*.

Поскольку во втором слое имеется два типа пустот, шары третьего слоя можно укладывать двояким путем: либо в лунки *Т*, либо в лунки *О*.

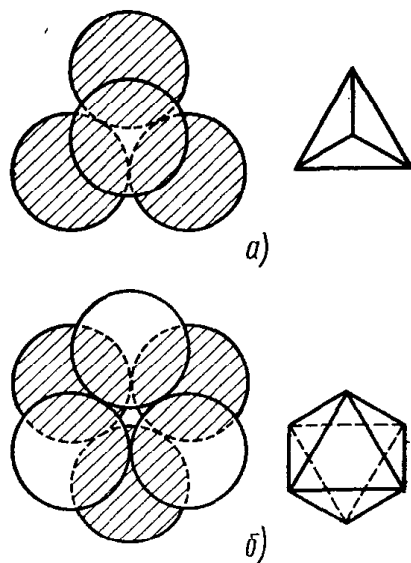
Если шары третьего слоя уложены в лунки *Т*, т. е. каждый шар слоя III находится над шаром слоя I, то третий слой повторяет укладку первого. Соответственно получаем упаковку

... *АВАВАВ*

Если шары третьего слоя уложены в лунки *О*, т. е. слой III не повторяет слоя I, то получаем упаковку

... *АВСАВС*

Дальнейшие слои можно укладывать по тем же правилам, получая любое чередование (кроме повторения двух букв). Однако *плотнейшими* упа-



138.

Пустоты плотнейшей упаковки:

а — тетраэдрическая; б — октаэдрическая

ковками оказываются только две (рис. 139):

двухслойная ... *АВАВАВ* ...

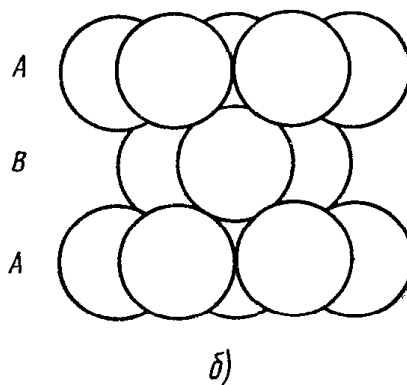
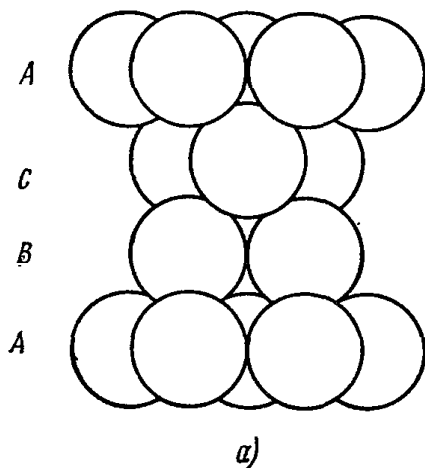
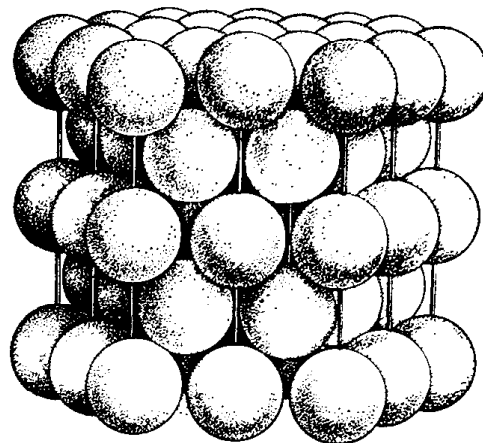
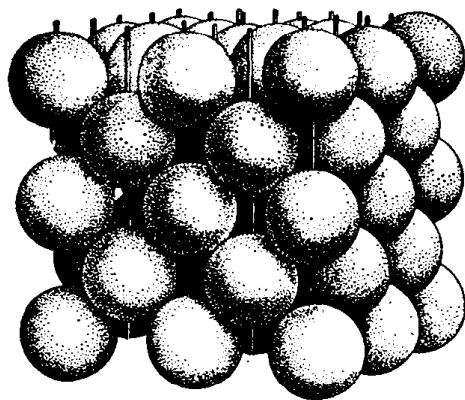
и

трехслойная ... *АВСАВСАВС*

В обеих этих упаковках коэффициент компактности $K=74,05\%$, т. е. шары занимают около $\frac{3}{4}$ объема.

В двухслойной, или гексагональной, плотнейшей упаковке (ГПУ) ...*АВАВАВ*... шары четного слоя находятся над шарами четного слоя, а шары нечетного слоя — над нечетными. Каждый шар окружен 12 шарами: шестью в той же плоскости, тремя снизу и тремя сверху, т. е. к.ч. = 12. Сквозные пустоты типа *О* продолжают из ряда в ряд как сплошные каналы. По этим каналам может происходить диффузия примесей в кристалле. Перпендикулярно плотно упакованным слоям через центры октаэдрических пустот проходит ось b_3 : действительно, шары 3, 7 и 5 (см. рис. 137, б) после поворота по часовой стрелке вокруг такой оси на 60° и скольжения на $c/2$ совместятся с шарами нижнего слоя 4, 6 и 2.

Гексагональная плотнейшая упаковка характерна для металлов Mg, Be,



139.

Плотнейшие упаковки:

a — трехслойная, кубическая ... *ABCABCABC* ...; *б* — двухслойная, гексагональная ... *ABABAB* ...

Zn, Cd, Tl, Ti, Zr, Hf, Sr, Os и др., для интерметаллидов AgCd, AgCd₃, AuCd, CuZn₃ и др. Отношение параметров ячейки c/a для этой упаковки должно быть равно 1,633.

В трехслойной, или кубической, плотнейшей упаковке ...*ABCABC*... перпендикулярно слоям плотнейшей упаковки располагается ось симметрии 3. Над пустотой *O* размещается пустота *T* и наоборот; сплошных колонок из пустот нет. Четвертый слой повторяет расположение первого. В результате шары размещаются по узлам гранецентрированной кубической решетки (ГЦК). Плотнo упакованные слои перпендикулярны четырем объем-

ным диагоналям куба, т. е. направлениям $\langle 111 \rangle$. В этой структуре все плоскости $\{111\}$ — наиболее плотно упакованные, а лежащие в этих плоскостях ряды $\langle 110 \rangle$, т. е. диагонали граней, — наиболее плотно упакованные: атомы касаются друг друга вдоль диагоналей граней. Поэтому в кубической плотнейшей упаковке не одно, а четыре направления $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно которым располагаются плотнейшие плоские слои. Координационное число здесь также равно 12. Плотнo упакованной кубической структурой обладают металлы Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ -Fe, Ca, Sr, Th, Pb, Nb, α -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt.

В пустотах между шарами плотнейших упаковок металлов могут располагаться Si, C, O, H, N, образуя силициды, карбиды, окислы, гидриды, нитриды. Принцип плотнейшей упаковки

остается справедливым и для ионных соединений: анионы образуют плотнейшую упаковку, а катионы размещаются в пустотах.

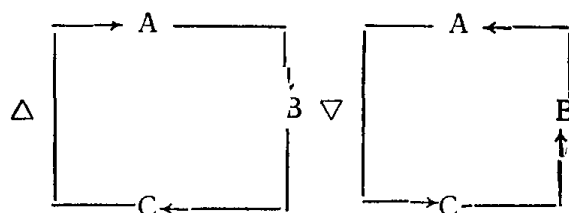
Двухслойная и трехслойная упаковки — плотнейшие. У всех остальных структур коэффициент компактности $K < 74,05\%$. Все остальные плотные упаковки представляют собой различное сочетание мотивов: гексагонального ... *АВАВАВ* ... или кубического ... *АВСАВСАВС* ...

Существуют упаковки четырехслойные, пятислойные и т. п. Известны структуры с многослойной упаковкой, состоящей из десятков и сотен слоев (политипия, см. § 31).

С ростом числа слоев увеличивается и количество вариантов каждой *n*-слойной упаковки. Так, четырех- и пятислойных упаковок по одной, шестислойных — две, семислойных — три, восьмислойных — шесть, десятислойных — 16, двенадцатислойных — 43. Для обозначения упаковки любой слойности достаточно трех букв. Например, четырехслойная упаковка *АВСВАВ*..., пятислойная *АВСАВАВ*... и т. д. Символы с двумя одинаковыми соседними буквами невозможны, так как такое сочетание означало бы, что шары в соседних слоях располагались бы друг над другом, а не в лунках, т. е. укладывались бы не плотнейшим образом.

Для определения симметрии упаковок применяют еще два способа обозначений. По способу Г. С. Жданова любой шар, располагающийся между повторяющимися друг друга слоями, как в гексагональной упаковке, обозначают буквой «г», а между не повторяющимися друг друга слоями, как в кубической, — «к». По Франку слои обозначаются символами Δ или ∇ в зависимости от последовательности чередования слоев. Если плоскость расположена над нижней, как пара в ряду *АВС*, то ставится символ Δ , а если

как в ряду *ВАС*, то — символ ∇ , что легко запомнить по следующей схеме:



Сопоставим эти способы обозначений для первых шести упаковок:

$n = 2$... *А В А В А В* ...

г г г г г г

$\Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla$

$n = 3$... *А В С А В С А В С* ...

к к к к к к к к

$\Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta$

$n = 4$... *А В А С А В А С А В* ...

г к г к г к г к

$\Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta$

$n = 5$... *А В С А С А В С А С А В* ...

к к г г к к к г г к

$\Delta \Delta \Delta \nabla \Delta \Delta \Delta \nabla \Delta$

$n = 6$ 1) ... *А В С А С В А В С А С В* ...

к к г к к г к к г

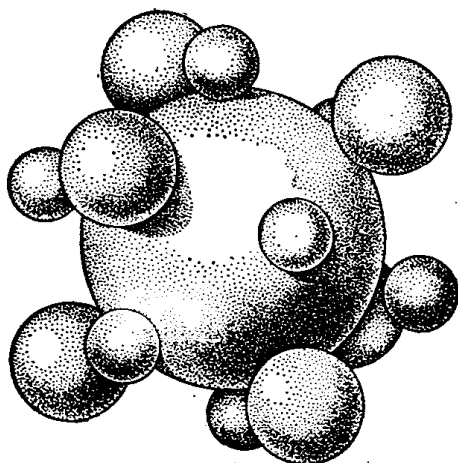
$\Delta \Delta \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \Delta \nabla$

2) ... *А В А В А С А В А В А С* ...

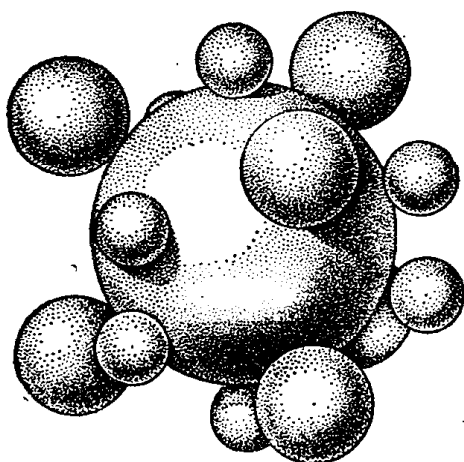
г г г к г к г г г к

$\Delta \nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla$

В обозначениях Франка наглядно видна слойность упаковки. Обозначения Жданова удобны для выявления различной симметрии шаров типа «г» или «к». Шар типа «г» имеет одну ось третьего порядка, а шар типа «к» — четыре таких оси (рис. 140). Единственная поворотная ось симметрии высшего порядка в шаре типа «г» обязательно совпадает с осью упаковки. Вся упаковка имеет одну главную ось третьего порядка, если в формуле, составленной из букв «г» и «к», есть хотя бы одна буква «г». Поэтому только упаковка «...ккк...» принадлежит к



а)



б)

140.

Шары из плотнейших упаковок: кубической (а) и гексагональной (б), — окруженные малыми шарами из тетраэдрических и средними из октаэдрических пустот

кубической сингонии. Пространственная группа ее $Fm\bar{3}m$. Остальные плотнейшие упаковки принадлежат к гексагональной сингонии.

Координационное число 12 — обязательный признак плотнейшей упаковки. Для шаров кубической упаковки координационный многогранник — кубооктаэдр, а для гексагональной плотнейшей упаковки — гексагональный кубооктаэдр.

Объемно-центрированная кубическая структура (ОЦК) не отвечает

плотнейшей упаковке, но близка к ней. Коэффициент компактности для ОЦК $K=0,68$, к. ч. = 8 для первой координационной сферы и к. ч. = 6 для второй. Все пустоты в ОЦК тетраэдрические.

Идея плотнейших упаковок очень плодотворна при описании известных структур и отыскании новых. Более крупные частицы в структурах в большинстве случаев укладываются по законам плотнейших упаковок. Отдельные структуры различаются по количеству и качеству заполненных пустот между шарами.

Плотные упаковки характерны для структур с ненаправленными связями. Стремление к осуществлению плотных упаковок — один из основных принципов структурной кристаллографии. По образному выражению академика Н. В. Белова, плотнейшие упаковки «составляют основу строения большинства представителей минерального мира: более того, значительная часть существующих в природе упаковок является либо простыми гексагональными, либо кубическими. Различия между отдельными видами минералов требуют задания: 1) типа плотнейшей упаковки; 2) сортности и числа заселенных катионами пустот; 3) если заселены не все пустоты данного сорта, — то закона, узора, по которому происходит отбор между заселенными и незаселенными пустотами»*.

Как искать плотнейшие упаковки на моделях структур?

Плотнейшие упаковки следует искать в структурах, имеющих ось 3, т. е. в тригональной, гексагональной и кубической сингониях.

* Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1974.

Так как плотнейшие слои перпендикулярны оси z , надо сначала отыскать эту ось (в кубической сингонии все четыре оси z равноценны). Затем в плоскости, перпендикулярной оси z , рассматривать слои атомов. Если в слое атом окружен шестью одноименными атомами, то такой слой уложен плотно. Если слои предыдущего и следующего слоев укладываются между шарами слоя, выбранного за исходный, то они уложены друг относительно друга плотнейшим образом.

При таком сочленении плотных слоев любой шар оказывается окруженным 12 такими же шарами: шестью в том же слое, тремя в соседнем сверху, тремя в соседнем снизу. Таким образом, для шара (атома) плотнейшей упаковки координационное число, рассчитываемое по таким же шарам, должно быть равно 12.

В неискаженной плотнейшей упаковке расстояния между ближайшими шарами (атомами), образующими упаковку в плотном слое, должны быть равны расстояниям до ближайших шаров в соседних слоях.

В кубических структурах атомы, расположенные только в узлах F -ячейки Браве, образуют плотнейшую упаковку. Если окажется, что в какой-либо паре слоев шар одного слоя располагается над шаром соседнего слоя, то плотнейшей упаковки в структуре нет.

В гексагональной и тригональной сингониях возможна лишь гексагональная упаковка, в кубической сингонии — кубическая. Кубическая упаковка бывает только трехслойной, а для гексагональной необходимо определять слойность. Для этого обозначают слои буквами A , B , C и устанавливают, через сколько слоев наступает повторение в их чередовании. Период повторяемости слоев равен слойности упаковки.

Если в структуре помимо атомов, образующих упаковку, имеются атомы другого сорта, то они располагаются в пустотах упаковки. Если атом, находящийся в пустоте, окружен четырьмя атомами плотнейшей упаковки, т. е. имеет по ним к. ч. = 4, то он находится в тетраэдрической пустоте, а если к. ч. = 6, то — в октаэдрической пустоте.

Для определения доли заполненных пустот сначала подсчитывают число шаров N , приходящихся на одну элементарную ячейку. Число тетраэдрических пустот на ячейку равно $2N$, октаэдрических N . Затем находят число атомов K , приходящихся на одну ячейку и располагающихся в тетраэдрических пустотах. Тогда $K/(2N)$ есть доля заполненных тетраэдрических пустот.

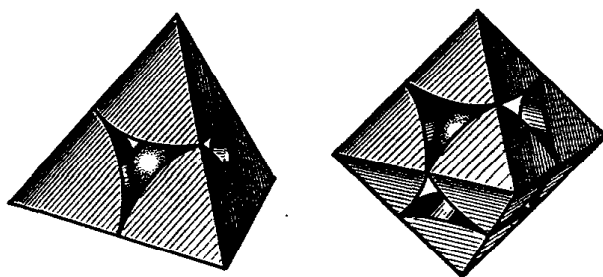
Определив число атомов L , приходящихся на ячейку и расположенных в октаэдрических пустотах, находим долю L/N занятых октаэдрических пустот.

§ 29. ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ (МНОГОГРАННИКОВ)

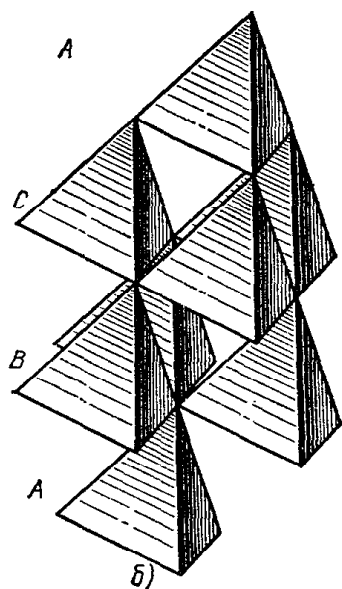
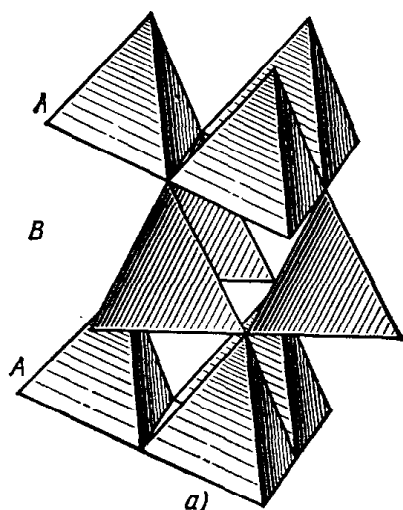
В ионных кристаллах расположение анионов обычно задано плотнейшей упаковкой анионных сфер, а все многообразие структур зависит от способов размещения катионов в пустотах между шарами. Л. Полинг (р. 1901) предложил изображать структуры не шарами, а координационными многогранниками, получаемыми при соединении прямыми линиями центров анионов, окружающих катион. Число вершин многогранника равно координационному числу (к. ч.) катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает узор распределения катионов.

Структуру кристалла можно строить из таких многогранников. Для плотнейших кубической и гексагональной упаковок многогранниками с к. ч., равными 4 и 6, являются тетраэдр и октаэдр, соответственно октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам плотнейших упаковок (рис. 141).

Если катионные тетраэдры соприкасаются с тетраэдрами, а октаэдры с октаэдрами, то сферы анионов уложены по закону двухслойной, т. е. гексагональной, плотнейшей упаковки. Если тетраэдры соприкасаются с октаэдрами и наоборот, то укладка анионов трехслойная кубическая (рис. 142).



141.
Катионные тетраэдры и октаэдры



142. Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшие упаковки из тетраэдров (по Полингу)

Вершины, по которым соприкасаются многогранники, соответствуют центрам анионов. Вопрос о том, какие пустоты заняты в ионном кристалле, тетраэдрические или октаэдрические, зависит от отношения ионных радиусов: для $0,225 < r_X/r_A < 0,414$ имеет место

143. Структура каменной соли (по Н. В. Белову)
а — общий вид; б — структура с раздвинутыми слоями из октаэдров (заселенных) и тетраэдров (пустых)

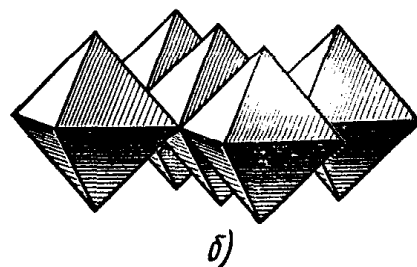
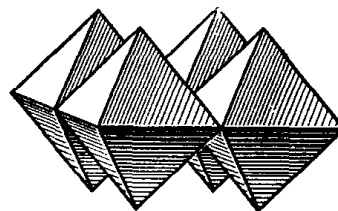
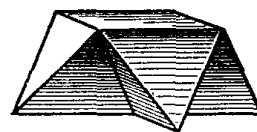
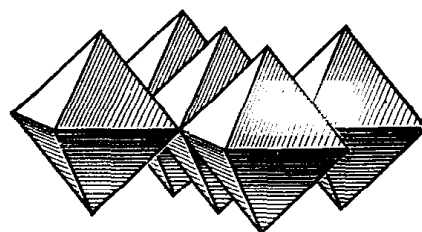
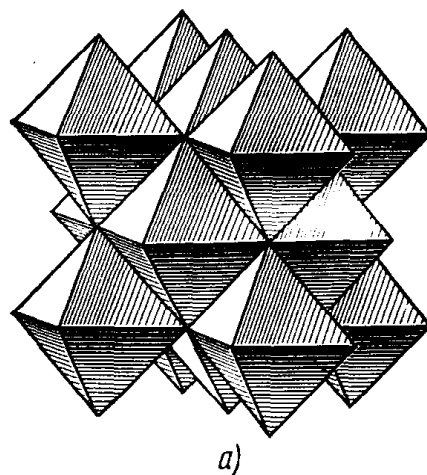
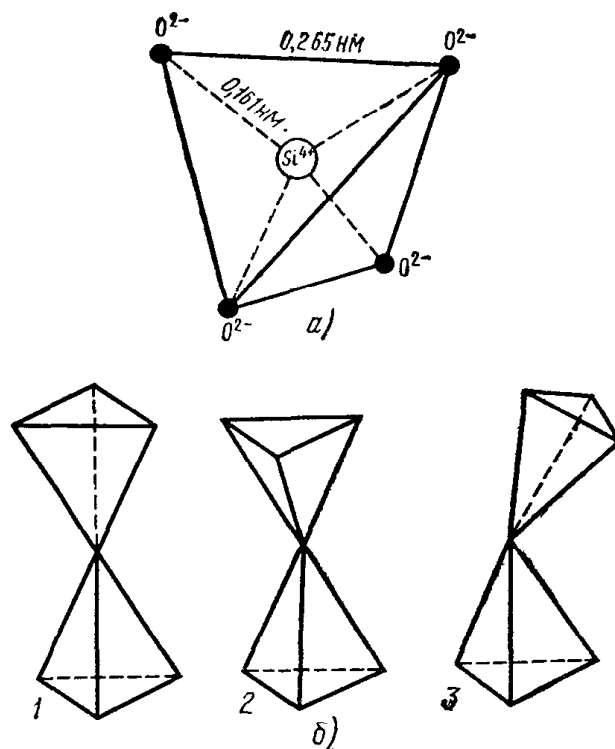


Таблица 3.4
Кристаллические структуры некоторых
бинарных соединений, образующих
плотнейшую упаковку

Вещество	Упаковка анионов	Заполнение пустот катионами
MgO, NaCl CdCl ₂	Гранецентрированная кубическая	Все <i>O</i>
K ₂ O		Половина <i>O</i> , чередующиеся слои
ZnS (сфалерит) Zn(CN) ₂		Все <i>T</i> Все <i>T</i> вершинами вверх $\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ } T \text{ вершинами вверх} \\ 1/4 \text{ } T \text{ вершинами вниз} \end{array} \right.$
NiAs Al ₂ O ₃ CdI ₂	Гексагональная плотноупакованная	Все <i>O</i> 2/3 <i>O</i>
ZnS (вюрцит)		1/2 <i>O</i> , чередующиеся слои Все <i>T</i> вершинами вверх

тетраэдрическая координация, для $0,414 < r_X/r_A < 0,732$ — октаэдрическая (см. табл. 3.4 и рис. 143). Доля занятых катионных мест зависит только от химической формулы вещества, так как число пустот задано: на N шаров имеется N пустот октаэдрических (O), $2N$ — тетраэдрических (T), из них N тетраэдров обращены вершинами вверх («прямые»), N — вниз («обратные»). В табл. 3.3 приведены мотивы заполнения пустот для некоторых типовых кристаллических структур.

В структурах с неплотнейшей упаковкой координационные тетраэдры соприкасаются менее плотно. Например, во всех модификациях SiO₂, где заряд катиона равен 4 и нет плотнейшей упаковки, каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, т. е. структура построена из тетраэдров (см. рис. 144, а), имеющих об-



144.

Координационный тетраэдр SiO₄ (а) и схема (б) сочленения тетраэдров SiO₄ в трех модификациях SiO₂:

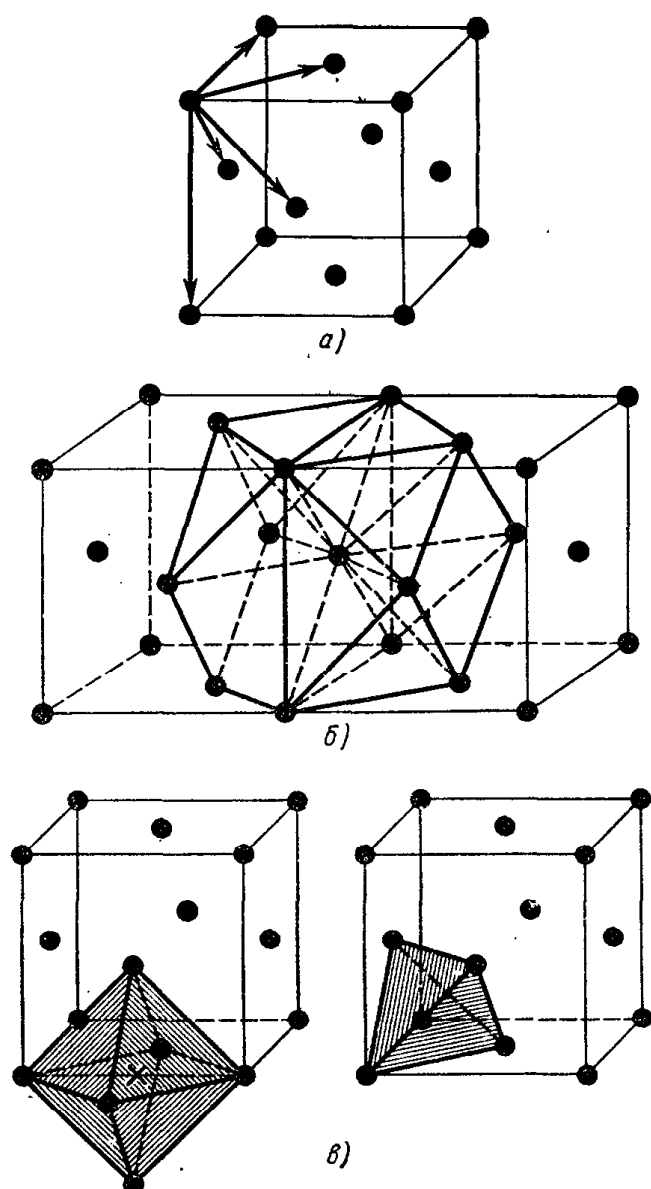
1 — кристобалит, 32; 2 — тридимит, *ттт*; 3 — кварц, 422

щие вершины. Способ сочленения тетраэдров в разных модификациях SiO₂ различен (рис. 144, б).

Академик Н. В. Белов (1891—1982), Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственной премий, определил формы катионных многогранников и построил модели множества сложных структур с редко встречающимися к.ч., вписав тем самым принципиально новую главу в кристаллохимию. Н. В. Белову удалось расшифровать многие сложные структуры, в том числе структуры силикатов.

§ 30. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР

Структура кристалла — это конкретное расположение частиц в пространстве. Описывая структуру, надо ука-



145.

Структура меди:

а — элементарная ячейка с выделенными элементарными трансляциями; б — две элементарные ячейки с выделенным координационным кубооктаэдром; в — положение октаэдрических и тетраэдрических пустот

зять вид и размер частиц и расстояния между ними. Но так как многие структуры сходны, можно иногда указать лишь относительное расположение частиц (атомов или атомных групп) в кристалле, а не абсолютные расстояния между ними. Так определяется *структурный тип*. Структуры кристаллов, принадлежащих к одному струк-

турному типу, одинаковы с точностью до подобия. Чтобы описать конкретную структуру, надо указать структурный тип и параметры структуры. Рассмотрим некоторые основные типы структур.

В Международном структурном справочнике (Strukturbericht (1913—1938, Leipzig, Akad. Yerl.), Structure Reports, Int. Union for Crystallography, с 1939 г. по настоящее время продолжающееся издание) принята классификация по группам структур, которая в дальнейшем указывается в скобках при названии типа:

- A — элементы;
- B — соединения типа AB (например, NaCl, CsCl);
- C — соединения типа AB_2 (CaF_2 , TiO_2);
- D — » » A_nB_m (Al_2O_3);
- E — соединения, образованные больше чем двумя сортами атомов без радикалов или комплексных ионов (например, $CuFeS$);
- F — структуры соединений с двух- или трехатомными ионами (KCN , $NaHF_2$);
- G — соединения с четырехатомными ионами ($CaCO_3$, $NaClO_3$);
- H — соединения с пятиатомными ионами ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaWO_4$);
- L — сплавы;
- S — силикаты.

Разновидности типов внутри групп различаются номерами.

Структура меди (тип A)

В структурном типе меди кристаллизуются очень многие металлы: золото, серебро, никель, алюминий, кальций, торий, свинец, α -кобальт и др. (см. табл. 3.4). Все эти металлы сравнительно мягкие, пластичные, легко обрабатываются. Многие из них образуют непрерывные ряды твердых растворов, например Ag-Au, Cu-Au. Структурой типа меди обладают также интерметаллические соединения $AuSb$, Au_2Bi , Au_2Pb , Cu_2Mg , Bi_2K , ZrH , TiH и др.

Элементарная ячейка меди — кубическая, гранецентрированная (ГЦК) (рис. 145, а). Атомы располагаются в вершинах и центрах граней F -ячейки. На элементарную ячейку приходится

4 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами, к.ч. = 12. Координационный многогранник — кубооктаэдр (рис. 145, б).

Плоскости зеркального отражения m проходят параллельно грани элементарной ячейки и диагоналям граней (рис. 146). Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

В структуре имеется одна правильная система точек с кратностью 4. Координаты всех атомов в ячейке, т. е. базис: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 0, 1/2]]$, $[[0, 1/2, 1/2]]$.

Плотнейшие слои $\{111\}$ перпендикулярны осям 3 , т. е. направлениям $\langle 111 \rangle$; каждый атом в слое окружен шестью атомами. Эти слои сочетаются между собой тоже плотнейшим образом: атом одного слоя ложится в лунку между тремя атомами предыдущего слоя. Плотнейшая упаковка — кубическая, трехслойная $ABCABC...$. Все пустоты между шарами не заполнены (рис. 145, в).

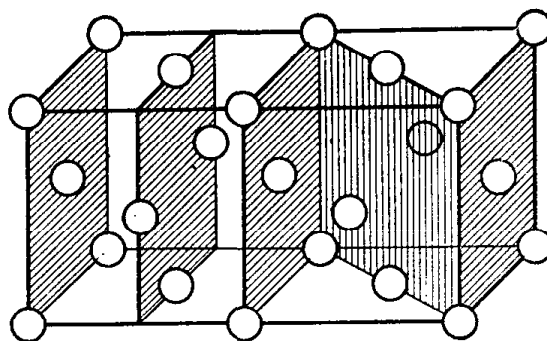
Центры октаэдрических пустот находятся на серединах ребер и в центре кубической элементарной ячейки, а центры тетраэдрических пустот — в серединах каждого из восьми октантов, на которые мысленно можно разделить кубическую ячейку (ср. рис. 130).

Структура магния (тип А 3)

В структурном типе магния кристаллизуются гексагональные металлы: кадмий, бериллий, таллий, титан, никель, хром и др. (см. табл. 3.4, 3.5). Эта структура также обычна для интерметаллических соединений $AgCd$, $AgCd_3$, $AuCd$, $AuCd_3$, $CuCd_3$, $AgZn_3$, $AuZn_3$, $CuZn_3$, $NiMo$, Ag_5Al_3 , TiH , W_2C и др.

Элементарная ячейка магния — гексагональная примитивная (рис. 147).

На рис. 148 представлена структура магния в проекции на плоскость (0001) (атомы верхнего слоя заштрихованы).



146.

Две элементарные ячейки структуры меди. Штриховкой выделены плоскости симметрии

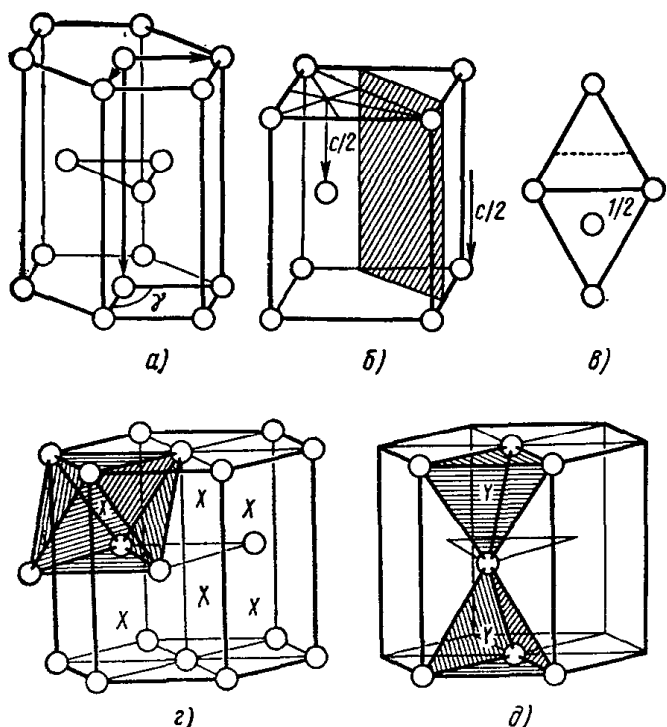
Центры атомов располагаются по вершинам правильных шестиугольников: в трех вершинах, через одну, — атомы верхнего слоя, в трех других вершинах — атомы нижнего слоя. Элементарная ячейка построена на трех трансляциях, две из которых лежат в плот-

Таблица 3.5

Структуры элементов, кристаллизующихся в кубической сингонии

Здесь d — кратчайшее расстояние между атомами, ам. Значения приводятся при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

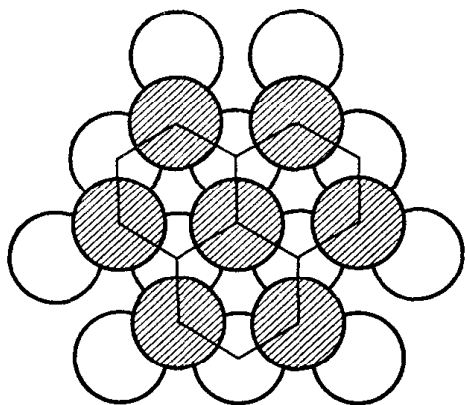
Гранецентрированная структура (ГЦК), $Fm\bar{3}m$		Объемно-центрированная структура (ОЦК), $Im\bar{3}m$	
Элемент	d	Элемент	d
Al	0,286	Li	0,304
Ca	0,394	Na	0,371
Sc	0,321	K	0,463
Ni	0,249	V	0,263
Cu	0,256	Cr	0,250
Sr	0,430	Fe	0,248
Rh	0,269	Rb	0,490
Pd	0,275	Nb	0,286
Ag	0,289	Mo	0,272
Ce	0,365	Cs	0,525
Yb	0,387	Ba	0,435
Ir	0,271	Eu	0,396
Pt	0,277	Ta	0,286
Au	0,288	W	0,274
Pb	0,349		
Ac	0,375		
Th	0,360		



147.

Структура магния:

a — гексагональная призма из трех элементарных ячеек; *б* — элементарная ячейка с заштрихованной плоскостью скользящего отражения типа *c*; *в* — проекция элементарной ячейки на плоскость базиса (0001); *г* — октаэдрические, *д* — тетраэдрические пустоты в структуре



148.

Структура магния в проекции на плоскость базиса (0001)

Для наглядности здесь и на рис. 149 атомы раздвинуты

но упакованном слое атомов и составляют между собой угол $\gamma = 120^\circ$, третья перпендикулярна этому слою.

Элементарную ячейку можно разделить плоскостью на две тригональные призмы. В центре одной из призм расположен атом, другая «не заселена», «заселенные» и пустые призмы чередуются между собой. На элементарную ячейку приходится два атома магния.

Каждый атом магния окружен двенадцатью ближайшими атомами: шестью в том же слое, тремя в соседнем слое сверху и тремя в соседнем слое снизу, т. е. к. ч. = 12, что служит признаком плотнейшей упаковки. Координационный многогранник — гексагональный кубооктаэдр. Плотные слои — плоскости базиса (0001) — перпендикулярны оси b_3 . В этой плоскости имеется шесть плотно упакованных направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (см. рис. 136). Упаковка гексагональная, двухслойная ... *АВАВАВАВ* Все пустоты не заняты. Две октаэдрические пустоты (рис. 147, г) находятся между тремя атомами плоскости базиса и тремя атомами внутри объема гексагональной призмы; их координаты: $[[1/3, 2/3, 1/4]]$, $[[1/3, 2/3, 3/4]]$. Четыре тетраэдрические пустоты находятся между тремя атомами плоскости базиса и одним атомом внутри объема гексагональной призмы (рис. 147, д); их координаты: $[[0, 0, 3/8]]$, $[[0, 0, 5/8]]$, $[[2/3, 1/3, 1/8]]$, $[[2/3, 1/3, 7/8]]$.

Кристаллы металлов с плотно упакованной гексагональной структурой легче всего деформируются по плоскостям (0001) и направлениям $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, соответствующим наиболее плотной упаковке атомов.

Пространственная группа магния $R6_3/mmc$. Через центры правильных шестиугольников (рис. 149, а) перпендикулярно слоям проходит ось b_3 , а перпендикулярно ей — плоскость зеркального отражения m , совпадающая с горизонтальными слоями атомов. В направлении длинной диагонали ромба, представляющего грань ячей-

Таблица 3.6

Кристаллические структуры элементов

Обозначения: d — кратчайшее расстояние между атомами, нм; c/a — отношение осевых параметров. Значения приводятся при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)			Другие типы структур		
элемент	d	c/a	элемент	структура	d
Be	0,224	1,57	B	Тригональная	1,71
Mg	0,321	1,62	C (графит)	Гексагональная	1,42
Ti	0,295	1,60	C (алмаз)	Алмазная	1,54
Co	0,251	1,62	Si	»	2,35
Zn	0,266	1,86	P (черный)	Ромбическая	2,17
Y	0,362	1,57	S	»	2,12
Zr	0,320	1,59	Ge	Алмазная	2,45
Tc	0,270	1,60	Mn	Кубическая	2,24
Ru	0,265	1,58	Ga	Ромбическая	2,44
Cd	0,298	1,88	As	Тригональная	2,90
La	0,375	3,22	Se	Гексагональная	2,32
Gd	0,356	1,59	In	Тетрагональная	3,25
Tb	0,353	1,58	Sn	»	3,02
Dy	0,350	1,57	Te	Гексагональная	2,87
Ho	0,352	1,57	I	Ромбическая	2,71
Er	0,355	1,57	Pr	Гексагональная	3,64
Tu	0,348	1,57	Nd	»	3,66
Lu	0,346	1,58	Hg	Тригональная	3,00
Hf	0,316	1,58			
Re	0,274	1,61	Bi	»	3,11
Os	0,268	1,58	Po	Простая кубическая	3,35
Tl	0,341	1,60			

ки, перпендикулярную оси b_3 , также проходит плоскость зеркального отражения m (см. рис. 149, б). Параллельно короткой диагонали ромба через ось симметрии b_3 проходит плоскость скользящего отражения c (на рисунке она заштрихована).

Атомы магния образуют одну правильную систему точек с кратностью 2. Атомы, расположенные в вершинах ячейки, связаны друг с другом трансляциями, а с атомом внутри ячейки — либо осью b_3 , либо плоскостью c . Координаты атомов базиса ячейки: $[[000]]$, $[[1/3, 2/3, 1/4]]$, $[[2/3, 1/3, 3/4]]$.

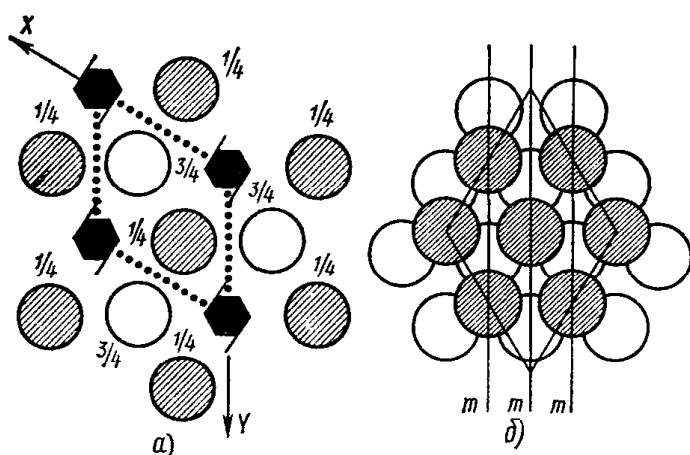
В идеальных плотно упакованных гексагональных металлах отношение высоты элементарной ячейки c к расстоянию a между соседними атомами

в базисной плоскости, т. е. c/a , равно 1,633, хотя сами параметры c и a для разных веществ различны.

В тех гексагональных металлах, где $c/a=1,633$, ближайшие атомы подразделяются на две координационные сферы: 6+6. Шесть атомов расположены в горизонтальном слое на расстоянии a друг от друга, а по три атома — сверху и снизу на расстоянии $d = \sqrt{a^2/3 + c^2/4}$.

Структура вольфрама (тип А 2)

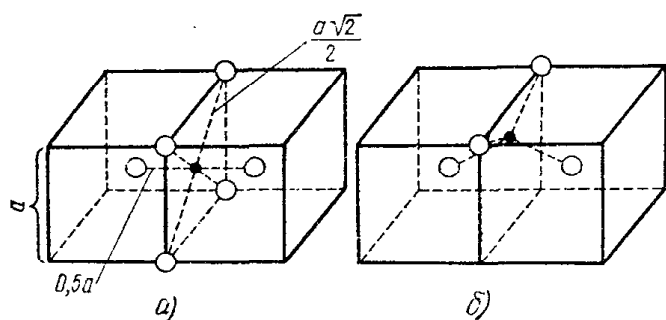
К структурному типу вольфрама (тип ОЦК-металлов) относятся тугоплавкие металлы: хром, ванадий, молибден, ниобий, тантал, β -кобальт; α -железо (ниже 900° и выше 1400°С, а в обла-



149.

Структура магнетита:

a — схема расположения винтовых осей и выбора системы координат; *b* — схема расположения плоскостей симметрии



150.

Расположение октаэдрических и тетраэдрических пустот в ОЦК-структуре

сти 910° — 1400°C железо имеет ГЦК-структуру), титан, цирконий, гафний, щелочные элементы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий, щелочно-земельные — кальций, стронций, барий, актиниды — уран, нептуний, плутоний. Из интерметаллических соединений в ОЦК-структуре кристаллизуются AgZn , Cu_3Al , CoAl , Cu_5Sn , LiAg , LiAl , TaH и др.

Структура вольфрама характеризуется объемно-центрированной кубической ячейкой — ОЦК (см. рис. 99). Атомы располагаются по вершинам и в центре ячейки, т. е. на ячейку приходится два атома.

Плоскости зеркального отражения проходят параллельно грани элемен-

тарной ячейки и диагоналям граней. Координаты атомов базиса ячейки: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$.

Расстояния между атомами равны $3\sqrt{a}/2$, где a — ребро элементарного куба.

Пространственная группа $Im\bar{3}m$. ОЦК-структура не является плотнейшей упаковкой атомов. Наиболее плотно упакованные в ней плоскости $\{110\}$, направления $\langle 111 \rangle$. Коэффициент компактности равен лишь 0,68. Это объясняется тем, что на каждый атом (если считать атом шаром с радиусом r) приходится по три октаэдрических и по шесть тетраэдрических пустот, тогда как в плотнейших ГЦК- и гексагональной упаковках — соответственно по одной октаэдрической и по две тетраэдрических пустоты. Большое число пустот обеспечивает «рыхлость» структуры и более легкое вхождение примесей.

Октаэдрические пустоты в ОЦК-решетке находятся в центрах граней куба (или в эквивалентных им серединах ребер), они окружены четырьмя атомами по вершинам этой грани и двумя атомами, центрирующими объемы двух соседних кубических ячеек. Эти октаэдры, как видно из рис. 150, *a*, не равноосны. Октаэдрические пустоты в ОЦК-решетке имеют объем значительно меньший, чем в ГЦК: всего $0,154r$. Тетраэдрические же пустоты в ОЦК-структуре больше по объему октаэдрических: в каждую из тетраэдрических пустот можно вписать шар радиусом $0,291r$. Из четырех атомов, окружающих эту пустоту, два расположены тоже в центрах двух соседних ячеек, а два — по вершинам куба (рис. 150, *b*).

Структура каменной соли (тип В 1)

Структуру типа NaCl (см. рис. 95 и цветн. рис. I) можно описать как две кубические гранецентрированные ре-

шетки, сдвинутые одна относительно другой так, что узел $[[000]]$ одной ячейки совпадает с узлом $[[1/2, 1/2, 1/2]]$ другой ячейки, или, иначе говоря, как ячейку меди, в которой заняты все октаэдрические междоузлия.

Структура NaCl характеризуется гранецентрированной *F*-ячейкой Бравэ: четыре оси третьего порядка совпадают по направлению с телесными диагоналями элементарной ячейки — гранецентрированного куба, плоскости симметрии *m* проходят в координатных и диагональных направлениях. Пространственная группа *Fm3m*.

Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора — шестью ионами натрия: к. ч. $\text{NaCl} = \text{к. ч. Cl}_{\text{Na}} = 6$. Координационный многогранник — октаэдр. Во второй координационной сфере к. ч. $\text{Cl}_{\text{Cl}} = \text{к. ч. Na}_{\text{Na}} = 12$.

Можно сказать, что здесь взаимопроникающие плотнейшие упаковки: одна — из атомов хлора, другая — из атомов натрия.

Анионы хлора занимают узлы кубической гранецентрированной ячейки Бравэ и образуют кубическую плотнейшую упаковку. Перпендикулярно любой оси третьего порядка располагаются слои плотнейшей упаковки шаров. Упаковка трехслойная ...ABCABC...

Катионы натрия заполняют все октаэдрические пустоты. Стехиометрическая формула AX, т. е. число ионов натрия равно числу ионов хлора, число октаэдрических пустот также равно числу ионов хлора; следовательно, заполнены все октаэдрические пустоты, а тетраэдрические остаются свободными.

Такую же структуру имеют другие галогениды щелочных металлов (табл. 3.7), кроме галогенидов цезия, структура которых показана на рис. 127 и цветн. рис. II. Структурой типа NaCl обладают также оксиды

Таблица 3.7

Параметры решетки (им) щелочно-галогидных кристаллов со структурой типа NaCl

	Br	Cl	F	I
Ag	0,577	0,555	0,492	*
K	0,660	0,629	0,535	0,707
Li	0,550	0,513	0,403	0,600
Na	0,597	0,564	0,462	0,647
Rb	0,685	0,658	0,564	0,734

* AgI имеет структуру типа сфалерита (см. табл. 3.3).

переходных элементов TiO, MnO, FeO, NiO, соединения NH_4Cl (выше 184°C), NH_4Br (выше 138°C), NH_4I (выше -18°C), нитриды и карбиды переходных подгрупп Ti и V, галоиды серебра AgCl, AgBr, AgF (и AgI при больших давлениях), сульфиды и селениды свинца и теллура.

Структура алмаза (тип A 4)

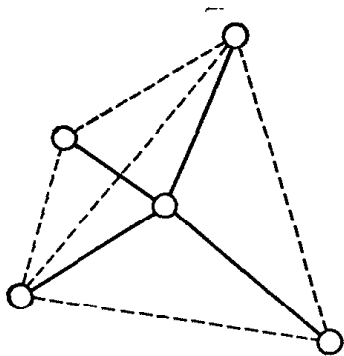
В структурном типе алмаза кристаллизуются важнейшие элементарные полупроводники, элементы IV группы периодической системы элементов: германий, кремний, а также серое олово (табл. 3.8).

Кристаллы принадлежат к классу *m3m* кубической сингонии. Тип ячейки Бравэ — гранецентрированная ку-

Таблица 3.8

Характеристики элементарных полупроводников со структурой типа алмаза

Элемент	Параметр решетки, нм	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Ширина запрещенной зоны, эВ
Алмаз	0,357	—	5,6
Кремний	0,543	1420	1,21
Германий	0,566	936	0,78
Серое олово	0,649	232	0,08



151.
Координационный тетраэдр в структуре алмаза

бическая (ГЦК). Атомы углерода занимают все узлы ГЦК-ячейки, а также центры половины октантов, на которые можно разбить куб (см. рис. 130), причем заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке: рядом с заполненным октантом — незаполненный, под незаполненным — заполненный и т. д. Это выглядит так, как если бы в элементарную ГЦК-ячейку вдвинули вторую такую же ячейку, так что атом $[[000]]$ одной из ячеек совпадает с атомом $[[1/4, 1/4, 1/4]]$ второй ячейки (см. рис. 100 и разбор симметрии структуры алмаза в § 16).

Пространственная группа структуры алмаза $Fd\bar{3}m$; в координатных направлениях проходят плоскости скользящего отражения типа d («алмазные»), в диагональных — плоскости типа m . На их пересечениях порождаются винтовые оси 4_1 .

Все связи в структуре алмаза направлены по $\langle 111 \rangle$ и составляют друг с другом углы $109^\circ 28'$. Каждый атом окружен четырьмя такими же атомами, располагающимися по вершинам тетраэдра (рис. 151); к. ч. = 4, к. м — тетраэдр.

На одну элементарную ячейку приходится 8 атомов: в вершинах ячейки — $8 \cdot 1/8$, на гранях — $6 \cdot 1/2$ и внутри ячейки — 4. Все атомы относятся к одной правильной системе точек,

Координаты базиса: $[[000]]$, $[[0, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 1/2, 0]]$, $[[1/4, 1/4, 1/4]]$, $[[1/4, 3/4, 3/4]]$, $[[3/4, 1/4, 3/4]]$, $[[3/4, 3/4, 1/4]]$.

Плотнейшей упаковки в структуре нет. Однако есть плоскости (слои), упакованные плотнее, чем любые другие плоскости. Они отчетливо видны на рис. 152, где структура алмаза представлена со стороны плоскости (110) , так что направление $\langle 111 \rangle$, т. е. ось z , вертикально. В этом ракурсе явно выделяются слои плоскостей $\{111\}$, перпендикулярных осям z . Ретикулярная плотность в таких слоях наибольшая, а направления $\langle 110 \rangle$ (диагонали граней куба), лежащие в этих слоях, являются наиболее плотно упакованными направлениями. На рисунке видно, что слои $\{110\}$ двойные, как бы состоящие из двух подслоев: один подслой состоит из атомов, у которых вертикально расположенные связи направлены вверх, второй — из атомов, у которых такие же связи направлены вниз. Подслои двойного слоя соединены между собой тремя связями на атом, а с двумя соседними двойными слоями — одной связью на атом. Такое расположение играет существенную роль в анизотропии механических свойств кристаллов со структурой алмаза (см. гл. V).

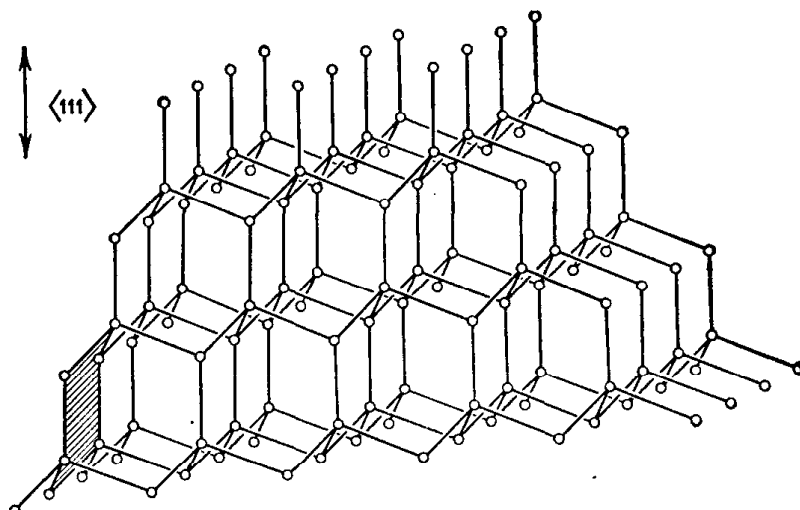
На рис. 152 ясно видно, что в структуре существуют шестисторонние «каналы» в направлениях $\langle 110 \rangle$, проходящие насквозь. По этим каналам особенно легко идет диффузия примесей в кристалле.

Обратим еще внимание на четко вырисовывающуюся фигуру ступенчатого гексагона с вершинами, обращенными в разные стороны (на рис. 152 один из этих гексагонов для наглядности заштрихован).

В точечной группе симметрии алмаза есть центр симметрии, все направления не полярны. В структуре центр симметрии располагается на середине

152.

Структура алмаза в проекции на плоскость (110)



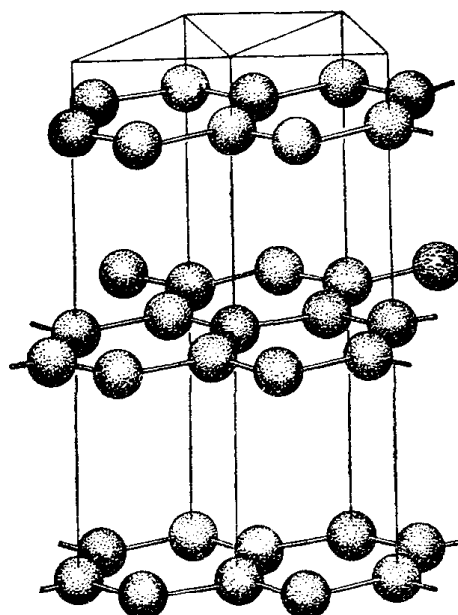
связи между двумя любыми соседними атомами.

Структура графита (тип А 9)

Графит — гексагональная модификация углерода, термодинамически устойчивая при температурах ниже 1000°C .

Структура графита (рис. 153) слоистая, причем каждый из чередующихся слоев (0001) построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек (рис. 154, а). Каждый слой смещен по отношению к двум соседним, точно повторяющим друг друга, на половину большей диагонали гексагона. Поэтому структура двухслойная с чередованием слоев ...АВАВАВ...

На рис. 154, б два соседних слоя А и В частично перекрываются. Это сделано для того, чтобы наглядно показать характер смещения соседних слоев. На фоне области перекрытия слоев показана элементарная ячейка (заштрихованный ромб). Каждый из слоев составлен из гексагональных ячеек. Под центром (незаполненным) гексагона одного слоя лежит вершина гексагона следующего слоя, вершины гексагонов верхнего слоя приходятся попеременно три над вершинами гексагонов нижнего слоя, три — над цент-

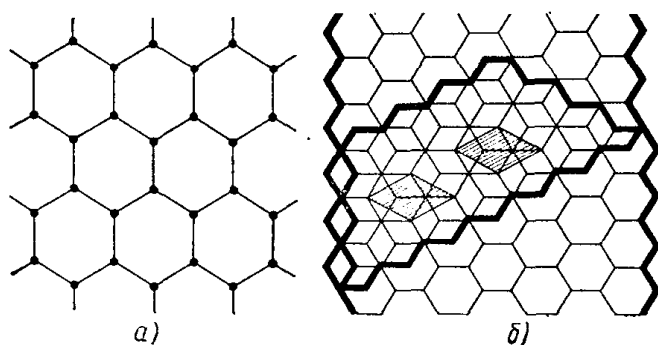


153.

Структура графита (модель)

рами этих гексагонов. Третий слой повторяет первый.

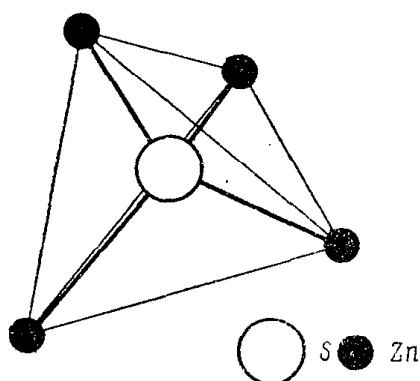
В элементарной ячейке содержится четыре атома. Для подсчета координационного числа учитываются атомы, находящиеся в данном слое на ближайшем расстоянии от данного атома, а затем, во вторую очередь, — ближайшие атомы в соседних слоях. При таком подсчете получаем для одних атомов к. ч. = 3 и 12, для других к. ч. = 3 и 2.



154.

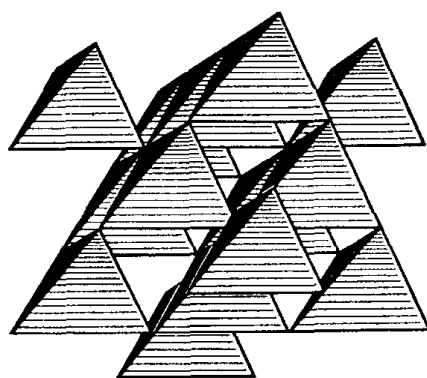
Структура графита:

a — схема плоскости сетки (0001); *b* — мотив расположения пары плоских сеток



155.

Координационный многогранник в структуре сфалерита



156.

Структура сфалерита, построенная из координационных тетраэдров

Пространственная группа структуры графита $P6_3/mmc$. Параллельно большой диагонали элементарной ячейки проходит плоскость m , параллельно малой диагонали — плоскость c . В структуре графита есть две правильные системы точек с кратностью 2. Структура графита является примером слоистой структуры: параметры решетки по оси c и осям, лежащим в плоскости слоев, различаются очень сильно — у графита $c=0,339$ нм, $a=0,142$ нм. Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями — слабые ван-дер-ваальсовы связи.

В кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек главной оси симметрии. Так, в графите электропроводность вдоль оси c в 10^5 раз больше, чем в поперечных направлениях. Вследствие слоистости структуры кристаллы графита легко деформируются путем смещения вдоль плоскостей (0001), что позволяет применять графит в качестве смазки. Графитовые чешуйки, соскальзывающие вдоль плоскостей (0001), оставляют след на бумаге, когда пишут графитовым карандашом.

Структуры сфалерита (тип В 3) и вюрцита (тип В 4)

Сульфид цинка ZnS кристаллизуется в виде кубического сфалерита (цинковой обманки) или гексагонального вюрцита. Такие же структуры характерны для многих полупроводниковых кристаллов типа $A_{II}B_{VI}$ или $A_{III}B_{V}$, как-то: CdS , $CdSe$, $CdTe$, $GaAs$, GaP , $InSb$, $InAs$, InP , AlP , $AlSb$ и др. (см. цветн. рис. IV и VII и также рис. 72).

В сфалерите и вюрците каждый ион цинка тетраэдрически окружен ионами серы, а каждый ион серы — ионами цинка, расположенными по вершинам тетраэдра (рис. 155). В соедине-

ниях $A_{II}V_{VI}$ и $A_{III}V_V$ связи не только ковалентные, но и частично ионные.

Эти структуры рассматриваются как плотнейшая упаковка ионов серы, в которой ионы цинка занимают половину тетраэдрических пустот. Структура сфалерита соответствует плотнейшей кубической упаковке ... $ABCABC...$, плотнейшие слои нормальны к четырем полярным направлениям $\langle 111 \rangle$. Структура вюрцита характеризуется плотнейшей гексагональной упаковкой ... $ABABAB...$, плотнейшие слои нормальны к единичному полярному направлению $[0001]$.

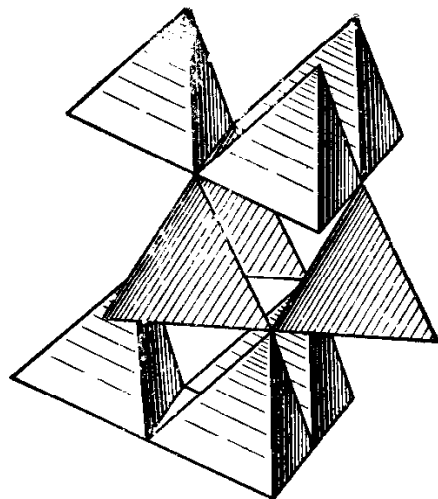
На рис. 156 и 157 показаны структуры двух модификаций ZnS , построенные из координационных тетраэдров. В кубической упаковке сфалерита треугольные основания тетраэдров любого слоя ориентированы так же, как и основания тетраэдров предыдущего слоя. В гексагональной упаковке вюрцита треугольные основания тетраэдров в последующих слоях повернуты на 60° . Каждая вершина является общей для четырех тетраэдров.

В структурах сфалерита и вюрцита нет центра симметрии, структуры полярны. В кристаллах, принадлежащих к полярным классам симметрии, возможны полярные физические свойства (см. гл. IV). Полупроводники с такими структурами могут принадлежать к важному классу — пьезоэлектрикам.

Кроме сфалерита и вюрцита у ZnS имеется множество структур, переходных между ними, — так называемые политипы (см. § 31).

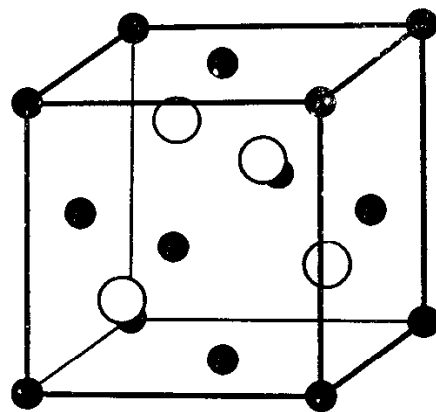
Сфалерит принадлежит к классу $\bar{4}3m$, в котором нет центра симметрии, а оси 3, т. е. направления $\langle 111 \rangle$, полярны. Возможны простые формы — куб $\{100\}$, ромбический додекаэдр $\{110\}$ и тетраэдр $\{111\}$.

Структура сфалерита (рис. 158) сходна со структурой алмаза: это графенцентрированная кубическая решетка

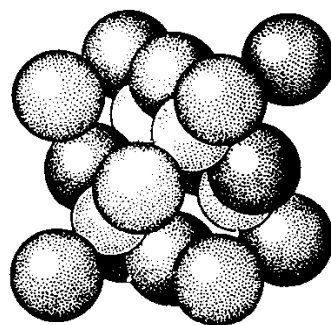


157.

Структура вюрцита, построенная из координационных тетраэдров



а) ● Zn ○ S

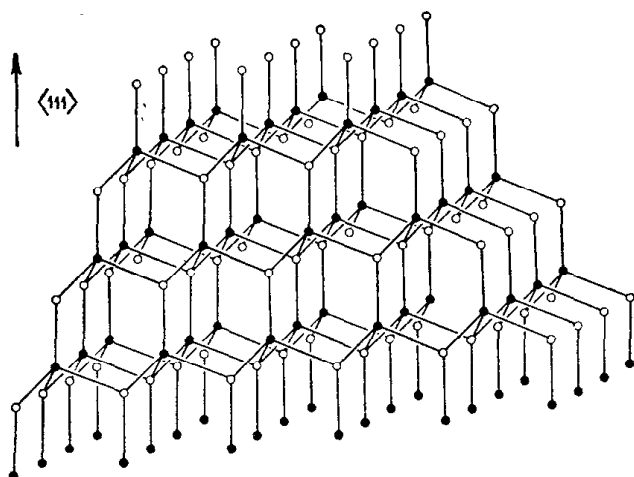


б)

158.

Элементарная ячейка структуры сфалерита

(ГЦК), в которой заселена половина тетраэдрических пустот. Заселенные октанты чередуются с незаселенными в шахматном порядке. Отличие от структуры алмаза заключается в том,



159.
Структура сфалерита в проекции на плоскость (110)

что в алмазе все атомы одинаковы, а в сфалерите атомы одного сорта (например, серы) занимают узлы ГЦК-ячейки, а атомы другого (например, цинка) — центры четырех октантов. Структуру сфалерита можно описать как две ГЦК-решетки — серы и цинка, смещенные друг относительно друга на четверть телесной диагонали кубической ячейки, или как плотнейшую упаковку ионов серы, смещенную на такое же расстояние от аналогичной упаковки ионов цинка. Атомы цинка и серы находятся во взаимозаменяемых положениях и образуют две правильные системы точек, каждая с кратностью 4.

Структуры алмаза и сфалерита имеют одну и ту же ГЦК-решетку Бравэ, но алмаз относится к голоэдрическому классу кубической сингонии $m\bar{3}m$, а сфалерит — к гемиздри $4\bar{3}m$. Соответственно у алмаза большее богатство наборов симметрично эквивалентных плоскостей и направлений, чем у сфалерита (см. § 14, табл. 1.9), но значительно меньшая анизотропия физических свойств. Пространственная группа сфалерита $F\bar{4}3m$ (алмаза $Fd\bar{3}m$). В отличие от алмаза у сфале-

рита нет центра симметрии, структура полярна.

Геометрическая полярность структуры сфалерита хорошо видна на рис. 159, особенно если сравнить его с рис. 152 для алмаза. Двойные слои, параллельные $\{111\}$, в сфалерите состоят как бы из двух подслоев разных ионов — подслоев цинка и подслоев серы. Поэтому плоскости (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, так же как и направления $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, различны по своим физическим свойствам.

Наиболее плотно упакованные плоскости — это плоскости $\{111\}$, перпендикулярные осям 3. Каждый ион серы в этой плоскости окружен шестью такими же ионами. Ионы соседних слоев находятся в пустотах между ионами исходного слоя, т. е. число ближайших соседей равно 12, что служит характерным признаком плотнейшей упаковки. Ионы цинка окружены четырьмя ионами, значит, они располагаются в тетраэдрических пустотах. К. ч. $Zn_{Zn} = \text{к. ч. } S_S = 12$; к. ч. $Zn_S = \text{к. ч. } S_{Zn} = 4$.

Вюрцит принадлежит к классу $6mm$, в котором ось 6 является не только полярным, но и единичным направлением. Поэтому анизотропия физических свойств в кристаллах со структурой вюрцита еще сильнее, чем в сфалерите.

Элементарная ячейка вюрцита составлена из двух тригональных призм. Внутри правой из призм нет ионов, а левая призма заполнена: в ней есть еще по одному катиону и аниону на линии, проходящей через центры ее оснований (рис. 160, а). На одну элементарную ячейку приходится по два аниона $(8 \cdot 1/8 + 1)$ и по два катиона $(4 \cdot 1/4 + 1)$. К. ч. $Zn = \text{к. ч. } S = 4$.

Обычно гексагональная структура описывается не такой ячейкой, а гексагональной призмой, составленной из шести элементарных тригональных

призм (рис. 160, б). Ионы одного элемента располагаются в вершинах гексагональной призмы, в центрах ее базисных граней и в центрах трех тригональных призм, а ионы второго элемента — в тех же трех тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах гексагональной призмы.

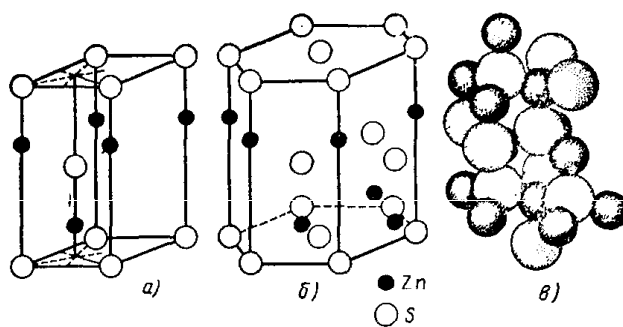
Пространственная группа вюрцита $R\bar{6}_3mc$. Винтовая ось 6_3 проходит через линию центров масс незаполненной тригональной призмы. Вдоль большой диагонали основания примитивной элементарной ячейки проходит плоскость m , а вдоль малой диагонали — плоскость скользящего отражения типа c .

На рис. 161 структура вюрцита спроектирована на плоскость базиса (0001). Видно, что, как и сфалерит, вюрцит построен из двойных слоев, каждый из которых состоит из двух подслоев ионов разного сорта. Ионы внутри двойного слоя соединены тремя связями на каждый ион, а между двойными слоями — одной связью на ион. Двойные слои параллельны плоскости базиса (0001).

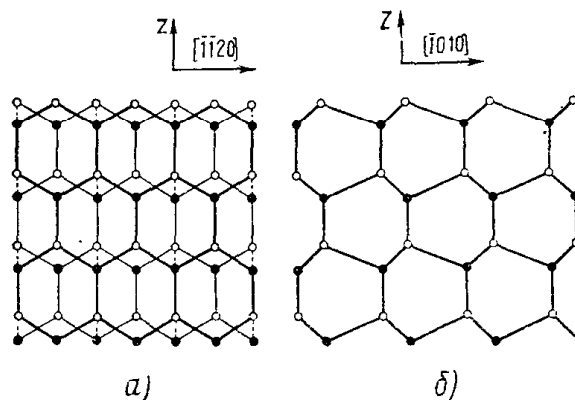
Плотнейшая упаковка в структуре вюрцита образована параллельными слоями анионов. Каждый анион окружен двенадцатью анионами (рис. 160, в). Катионы находятся между четырьмя анионами на равных расстояниях от них, заполняя половину тетраэдрических пустот.

Структура перовскита (тип $E 2_1$)

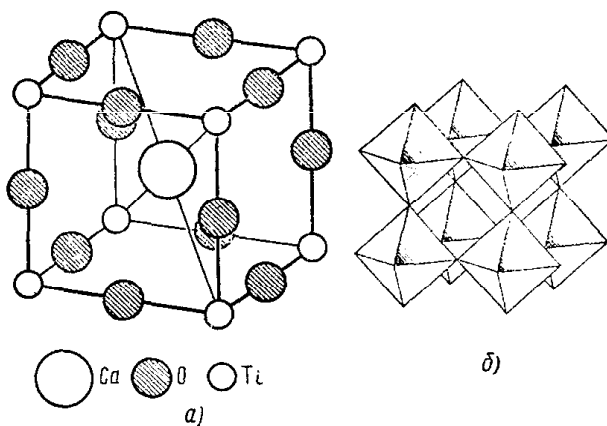
Соединения со структурой типа перовскита CaTiO_3 и изоморфных ему соединений BaTiO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 интересны своими диэлектрическими свойствами. Многие из них являются сегнетоэлектриками. В элементарной ячейке перовскита ионы титана занимают вершины, ионы кислорода помещаются в серединах ребер, а ион кальция — внутри ячейки (рис. 162 и цветн. рис. V). Несмотря на то что в центре



160. Элементарная ячейка структуры вюрцита



161. Структура вюрцита в проекции на плоскость базиса (0001)



162. Схема (а) и модель (б) элементарной ячейки структуры перовскита

ячейки имеется ион, решетка не объемно-центрированная, а примитивная: трансляций внутрь объема нет, потому что, по определению, на концах трансляций не могут располагаться разно-

родные точки, в данном случае атомы кальция и титана; ячейка построена на трансляциях a, b, c .

Если выбрать начало координат в одном из ионов титана, тогда координаты ионов: титана $[[000]]$, кальция $[[1/2, 1/2, 1/2]]$, кислорода $[[0, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 0, 1/2]]$, $[[1/2, 1/2, 0]]$.

Ион кальция принадлежит ячейке целиком. Ионы титана, находящиеся в вершинах, дают вклад $8 \cdot 1/8 = 1$; ионы кислорода — $12 \cdot 1/4 = 3$. Стехиометрическое отношение $\text{Ca}:\text{Ti}:\text{O} = 1:1:3$, т. е. CaTiO_3 , число структурных единиц равно 1. Координационные числа и координационные многогранники в структуре перовскита:

	К. ч.	К. м.
Ti по Ca	8	Куб
Ti по O	6	Октаэдр
O по Ti	2	Гайтель
O по Ca	4	Квадрат
Ca по O	12	Кубооктаэдр

Пространственная группа $R\bar{3}m$. В направлениях $\langle 100 \rangle$, т. е. по ребру элементарной ячейки, и в направлениях $\langle 110 \rangle$, т. е. вдоль диагонали грани, проходят плоскости m .

В структуре имеются три правильные системы точек: 1) титана с кратностью 1, 2) кальция с кратностью 1, 3) кислорода с кратностью 3. Ионы титана связываются друг с другом трансляциями a, b, c , ионы кислорода — плоскостями зеркального отражения.

В структуре перовскита к. ч. $\text{CaO} = \text{к. ч. O}_{\text{Ca}} \text{ и } \text{O} = 12$, поэтому можно считать, что ионы кальция и кислорода сообща образуют плотнейшую упаковку. Такие случаи, когда катион (в данном случае кальций) имеет к. ч. $= 12$, встречаются у катионов большого размера. Такие катионы сами зани-

мают положения шаров плотнейшей упаковки.

На $4N$ шаров плотнейшей упаковки (1 ион кальция и 3 иона кислорода) приходится всего N катионов титана, которые располагаются в октаэдрических пустотах между кислородно-титановыми октаэдрами (рис. 162). Ионами занята всего $1/4$ октаэдрических пустот, все тетраэдрические пустоты свободны. Кислородно-титановые октаэдры соединяются друг с другом вершинами. Таков в данном случае мотив сочленения координационных многогранников.

Структурный тип перовскита характерен для соединений ABX_3 в тех случаях, когда размеры иона В позволяют ему разместиться в октаэдрах из ионов X, а большой катион А по своим размерам близок к ионам X.

Структура типа перовскита характерна для высокотемпературной, параэлектрической фазы обширного семейства соединений, таких, как титанат бария. Ниже температуры Кюри они переходят в сегнетоэлектрическую фазу. При фазовом переходе кубическая ячейка слегка искажается, становясь тетрагональной или ромбической (см. рис. 173); в результате атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация. Многие соединения семейства перовскита являются сегнето- или антисегнетоэлектриками, пиро- и пьезоэлектриками, сегнетомагнетиками, антисегнетомагнетиками, полупроводниками-сегнетоэлектриками и очень широко применяются в технике.

Структура шпинели (тип $\text{H } 1_1$)

Структура шпинели MgAl_2O_4 характерна для соединений типа $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{2+}\text{O}_4^{2-}$, где X и Y — катионы, из которых хотя бы один принадлежит к группе переходных элементов, O — кислород (известны также шпинели, в которых

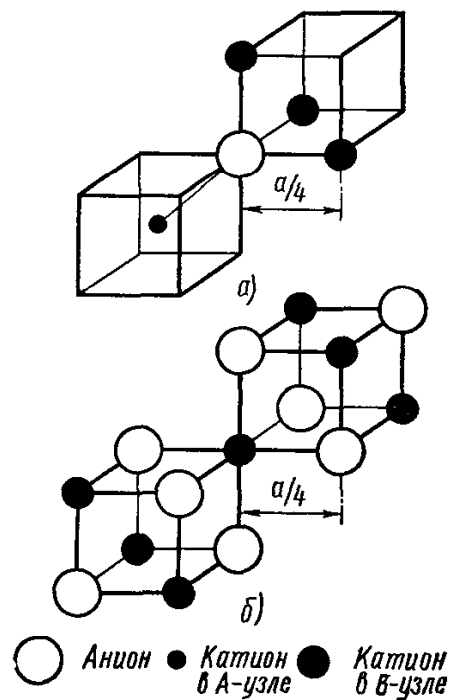
анионами являются F^- , Cl^- , CN^- , S_2^{2-} , Se_2^{2-} , Te_2^{2-}). В так называемых нормальных шпинелях катион X является двухвалентным (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), катион Y — трехвалентным (Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}).

Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы располагаются в междоузлиях, заполняя их лишь частично. Элементарная ячейка шпинели — куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X , 16 катионов Y и 32 анионов (см. цветн. рис. VI). На 32 аниона плотнейшей упаковки приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но из них катионы занимают 8 тетраэдрических (A -узлы) и 16 октаэдрических (B -узлы). В общей формуле шпинели $X[Y_2]O_4$ или $X[XY]O_4$ квадратными скобками выделены катионы, занимающие B -узлы.

Каждый анион окружен одним X -и тремя Y -катионами (рис. 163). Каждый катион X окружен четырьмя анионами, удаленными от него на расстояние $1/8$ пространственной диагонали элементарной ячейки, т. е. на $\frac{a}{8} \sqrt{3}$,

где a — параметр элементарной ячейки. Координационный многогранник для X -катионов — тетраэдр. Каждый Y -катион окружен шестью анионами, отстоящими от него на расстоянии $a/4$, его координационный многогранник — октаэдр. Таким образом, структура построена из тетраэдров и октаэдров и каждый ион кислорода принадлежит одному тетраэдру и трем октаэдрам.

Мысленно разделим элементарную ячейку шпинели на 8 октантов (см. рис. 130). Анионы расположены одинаково во всех октантах: в каждом октанте по четыре аниона, образующих тетраэдр. В противоположность этому



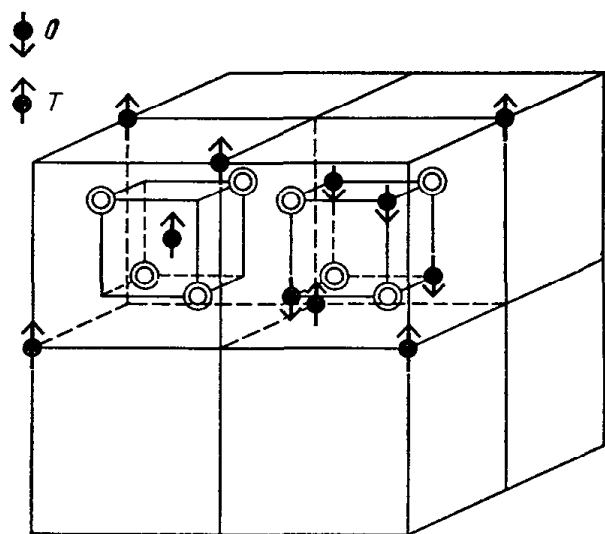
163.

Фрагмент ближайшего окружения аниона (а) и катиона в B -узле (б) в структуре шпинели

расположение катионов одинаково лишь в октантах несмежных и имеющих одно общее ребро, т. е. только в заштрихованных или только в белых октантах.

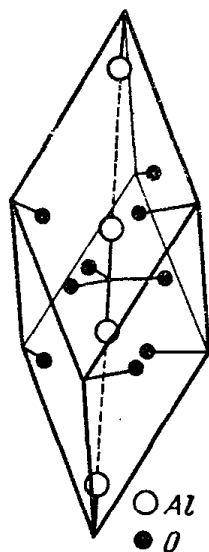
Тетраэдрические A -узлы образуют две ГЦК-решетки с ребром a , смещенные друг относительно друга на $\frac{a}{4} \sqrt{3}$ в направлении пространственной диагонали куба, т. е. как бы структуру алмаза. В правом октанте X -катионы находятся в центре и в четырех из восьми вершин, а в левом они занимают четыре другие вершины, центральное же место не занято ионом.

Октаэдрические B -узлы располагаются в узлах четырех взаимопроникающих ГЦК-решеток с ребром a , смещенных друг относительно друга на расстояние $\frac{a}{4} \sqrt{2}$ в направлении диагоналей граней куба, т. е. $\langle 110 \rangle$. B -узлы находятся только в несмежных октантах. Вместе с ионом кисло-



164.

Два смежных октанта в структуре шпинели. Двойные кружки — ионы кислорода: O — октаэдрические, T — тетраэдрические междуузлия



Элементарная ячейка структуры корунда

рода они образуют в занятом квадранте куб с ребром $a/4$ (рис. 164).

Таким образом, в структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая, или A -подрешетка, и октаэдрическая, или B -подрешетка.

Пространственная группа для структуры шпинели $Fd\bar{3}m$. В структуре че-

редуются плоскости типа d с взаимно перпендикулярными направлениями скольжения.

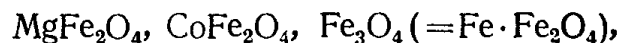
Заполненные и незаполненные октаэдрические пустоты в направлениях $\langle 100 \rangle$ чередуются через одну, образуя цепочки. В пределах одной элементарной ячейки уместится четыре «этажа» тетраэдрических пустот, расположенных друг над другом.

Цепочечный характер расположения пустот наблюдается по всем направлениям $\langle 100 \rangle$.

В структуре имеется два сорта слоев катионов: слои только из катионов X и смешанные слои, состоящие из катионов X и Y .

Пространственная схема заполнения пустот очень сложна. Пересечение слоев катионов цепочками октаэдров происходит в направлениях $\langle 110 \rangle$.

Связи в структуре шпинели смешанные, ионно-ковалентные. Распределение катионов по междуузлиям может быть и иным. Если в нормальных шпинелях катионы X^{2+} занимают тетраэдрические A -, а катионы Y^{3+} — октаэдрические B -междуузлия, так что общая формула $X^{2+}_2 Y^{3+}_2 O_4^{2-}$, то в обращенных шпинелях октаэдрические междуузлия заняты двумя сортами катионов: все катионы X^{2+} занимают B -положения, половина катионов Y^{3+} тоже находится в B -положениях, а вторая половина — в A -положениях, так что общая формула будет $X^{2+}_4 Y^{3+}_2 O_4^{2-}$. К обращенным шпинелям относятся, например,



Как в нормальных, так и в обращенных шпинелях остаются не заполненные катионами пустоты обоих сортов.

Кроме того, существует ряд шпинелей, промежуточных между нормальными и обращенными.

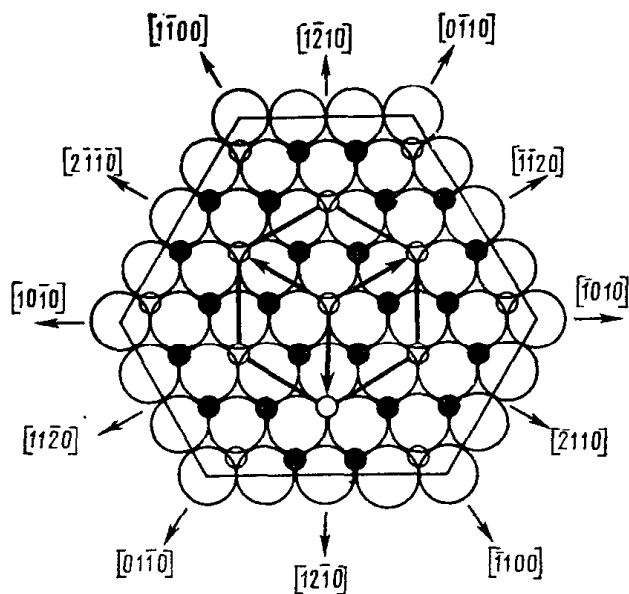
Структура шпинели характерна для ферритов — неметаллических магнитных кристаллов, обладающих замечательным сочетанием полупроводниковых и магнитных свойств и играющих исключительно важную роль в технике сверхвысоких частот, особенно в запоминающих устройствах ЭВМ.

Структура корунда (тип Д 5)

Структуру корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно описать как ромбоэдрически деформированную структуру NaCl, в которой ион Na или ион Cl заменен группой Al_2O_3 (рис. 165). Двухвалентные ионы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку ...ABABAB..., а трехвалентные ионы алюминия заполняют $2/3$ октаэдрических пустот, лежащих в направлениях $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (рис. 166). Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из двух смежных октаэдров, и каждый из этих октаэдров связан с одной и той же парой ионов алюминия. Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винтовые оси 3_1 , характеризующие так называемый корундовый мотив упаковки вдоль оси c . Расположение структурных единиц вдоль оси c повторяется через шесть слоев ионов кислорода с шестью промежуточными слоями ионов алюминия (рис. 167, 168).

Корунд кристаллизуется в классе $\bar{3}m$ тригональной сингонии. Пространственная группа $R\bar{3}c$.

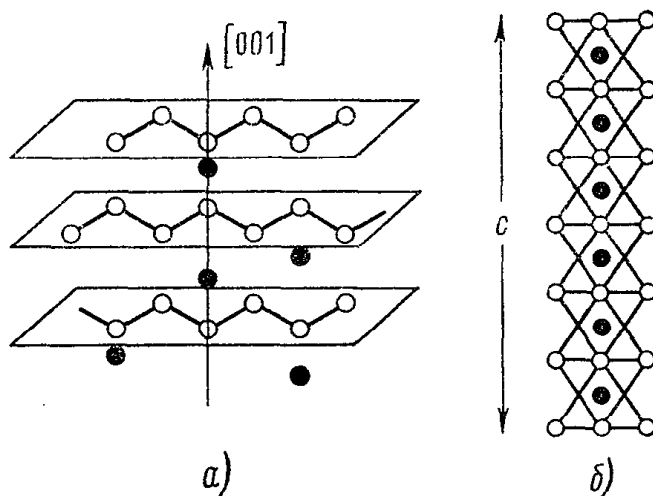
Из-за большого электростатического притяжения между катионами алюминия и анионами кислорода слои кислорода несколько сближены по сравнению с их расположением в идеальной гексагональной плотнейшей упаковке, а ионы алюминия смещены по отношению к плоскости (0001): они поочередно занимают места прибли-



166.

Расположение ионов в плоскости базиса (0001) в структуре корунда

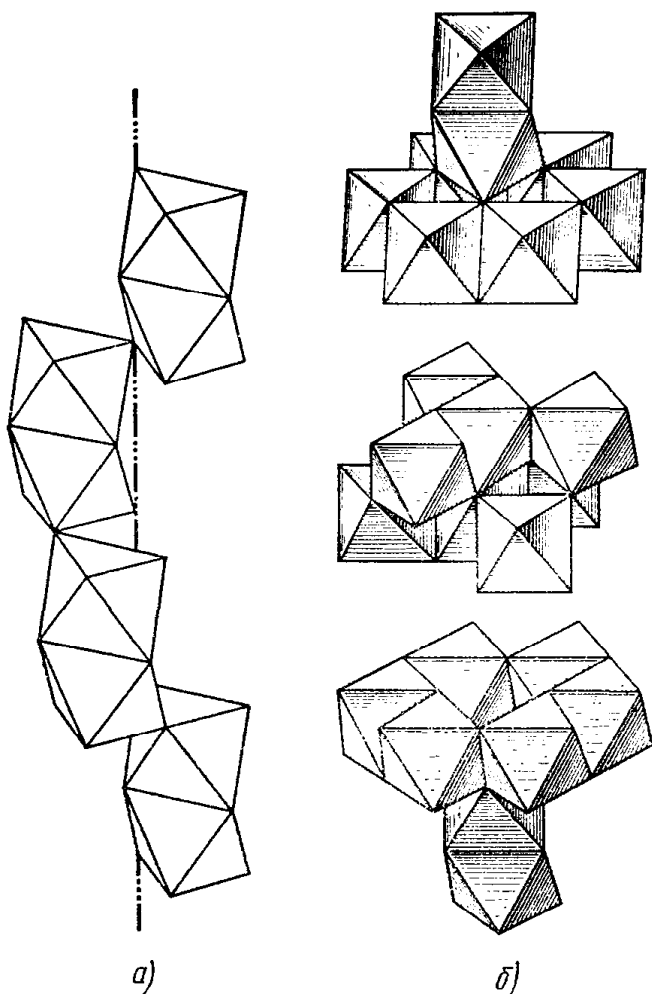
Черные кружки — ионы алюминия, светлые кружки — ионы кислорода (малые — в плоскости чертежа, большие — под плоскостью чертежа)



167.

Чередование слоев атомов кислорода и алюминия вдоль главной оси симметрии (а) и схема расположения слоев (б) в структуре корунда (c — высота элементарной ячейки)

тельно на высотах, равных $1/3$ и $2/3$ расстояния между слоями ионов кислорода. Поэтому и отношение осей c/a отличается от идеального (1,33) и составляет 1,58. Параметр решетки по оси c равен 0,1297 нм.



168. Фрагмент структуры корунда (по Н. В. Белову):

а — винтовая ось 3_1 из спаренных октаэдров; *б* — элементарный ромбоэдр из октаэдров

Сильное электростатическое притяжение наряду с плотной упаковкой обуславливает также высокую твердость корунда: корунд — один из самых твердых минералов, по твердости он уступает только алмазу.

Чистые кристаллы корунда прозрачны и бесцветны. Примеси, которые легко входят в структуру, окрашивают корунд в разные цвета: примесь хрома — в красный (рубин), титана — в синий (сапфир), кобальта, урана — в зеленый, железа, никеля, титана — в желтый.

Рубин — кристалл корунда, в котором часть ионов алюминия изо-

морфно замещена трехвалентными ионами хрома. Содержание Cr_2O_3 от 0,05 до 0,5% придает рубину цвет от бледно-розового до темно-красного, а при дальнейшем увеличении концентрации хрома (выше 8%) цвет кристалла становится зеленым, что обусловлено возникновением связей между атомами хрома (чистый Cr_2O_3 имеет зеленый цвет). Радиус ионов хрома (0,065 нм) больше радиуса ионов алюминия (0,057 нм), поэтому при изоморфном замещении алюминия трехвалентным хромом параметры решетки *a* и *c* корунда увеличиваются, и хотя каждый ион хрома окружен шестью ионами кислорода, т. е. находится в октаэдрической координации, но он оказывается не в центре октаэдра ионов кислорода, а несколько смещен вдоль оси *c*. Из-за этого в структуре возникают напряжения, растущие по мере увеличения концентрации хрома.

§ 31. ПОЛИТИПИЯ

Политипия (или *политипизм*) — явление, характерное для некоторых плотно упакованных и слоистых структур. Политипы — это структуры, построенные из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Различие политипов проявляется и в некоторых их свойствах, особенно в оптических.

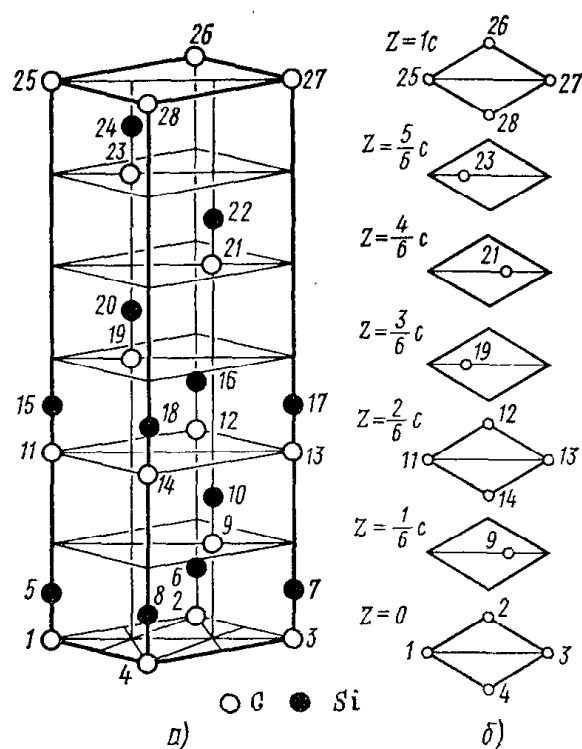
Наибольшее богатство политипов обнаружено у карбида кремния SiC , т. е. химического соединения кремния и углерода (A_4B_4) с высокой температурой плавления (более 2000°C). Эти кристаллы обладают ценными полупроводниковыми свойствами. Кроме того, карбид кремния вследствие своей исключительно высокой твердости

получил широкое распространение в абразивной промышленности. Карбид кремния встречается в кубической модификации типа сфалерита — так называемый β -SiC и в гексагональной модификации α -SiC, структуру которой мы рассмотрим.

Элементарная ячейка гексагонального карбида кремния (рис. 169, а и цветн. рис. VIII) представляет собой вытянутую продолговатую призму с сечением в виде ромба: вершины заняты атомами 1, 2, 3, 4, 25, 26, 27 и 28. Тупой угол ромба — 120° , так что ромбическую призму можно считать составленной из двух тригональных призм с основаниями в виде равносторонних треугольников. Для большей наглядности расположение ионов углерода в пределах одной элементарной ячейки показано на рис. 169, б, причем указана высота расположения z каждого слоя в долях параметра по оси c . Атомы кремния как бы повторяют закон расположения атомов углерода: над каждым атомом углерода на одинаковых расстояниях помещается атом кремния. Структура состоит из параллельных равноотстоящих слоев атомов, перпендикулярных оси b_3 .

Пространственная группа $R\bar{6}_3/mc$. Вертикальная ось b_3 проходит по линии центров масс правой тригональной призмы. Через большую диагональ элементарной ячейки проходит вертикальная плоскость m , а через малую диагональ — вертикальная плоскость скользящего отражения типа c .

Координационное число углерода по кремнию и кремния по углероду равно 4, к. м. — тетраэдр. К. ч., взятое по атомам того же самого сорта, равно 12, что соответствует плотнейшей упаковке. На одну элементарную ячейку приходится 6 атомов кремния, образующих плотнейшую упаковку, 6 октаэдрических и 12 тетраэдрических пустот. Атомы углерода занимают 6 тетраэдрических пустот. Все октаэдриче-



169.

Элементарная ячейка структуры гексагонального карбида кремния (а) и схема послойного расположения ионов углерода в ней: чередование плоских сеток (0001) (б)

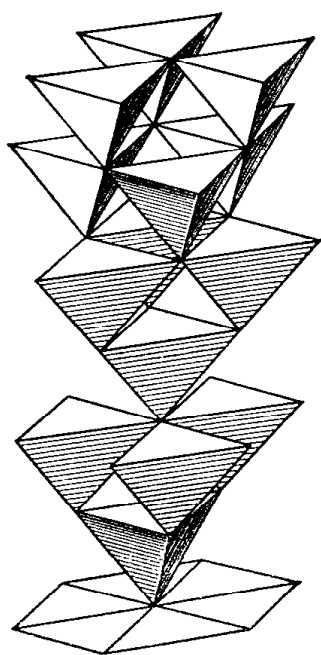
Для удобства сопоставления рисунков а и б атомы перенумерованы

ские пустоты свободны (рис. 170). Заполненные тетраэдры расположены шестью ярусами, причем среди них нет совпадающих. Упаковка шестислойная с чередованием слоев:

...В А В С А С В А В С А С В А В С А С В А...
г к к г к к г к к г к к г к к г к к
 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla \triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla \triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla$

Параметры ячейки: $a=b=0,3078$ нм, $c=0,2518$ нм.

Шестислойная упаковка у карбида кремния наиболее распространена. Кроме нее у этого вещества встречаются политипные модификации, представляющие собой укладки из таких же слоев, но с другим порядком их чередования, так что параметры ячейки a и b остаются теми же, а параметр c принимает значение nc , где n — пери-



170.
Структура гексагонального карбида кремния

ментарными ячейками вплоть до $c = 150$ нм у политипа 594 R .

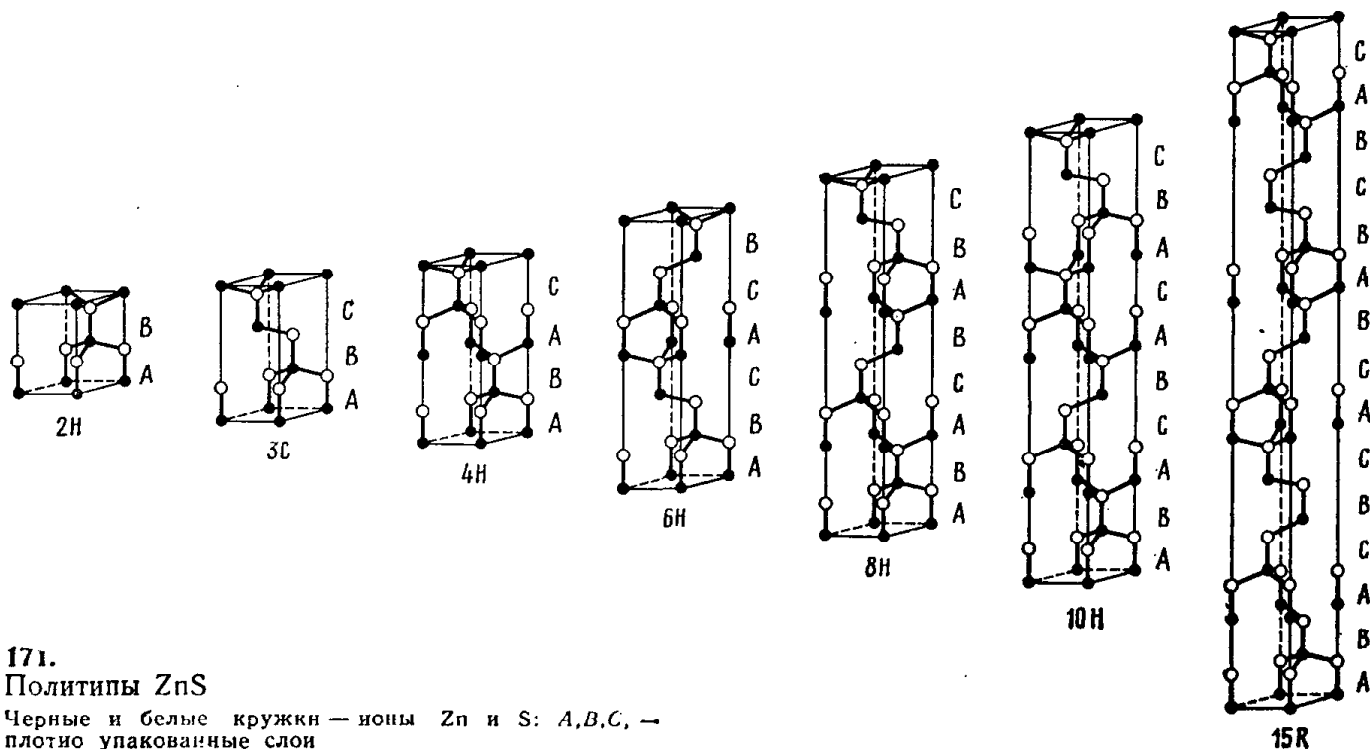
Политипы характеризуются цифрой, указывающей число слоев в элементарной ячейке, и буквой, выражающей тип ячейки: nH означает структуру с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и примитивной гексагональной ячейкой, а nR — структуру с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и решеткой, у которой примитивная ячейка ромбоэдрическая (так называемые обозначения Рамсдела).

Шестислойная модификация с чередованием... $B ABCACB ABCACB A \dots$ записывается в этих обозначениях как $6H$, а в обозначениях Полинга (см. § 28) как $(гкк)_2$. Часто встречающаяся четырехслойная модификация с чередованием слоев

... $B ABCB ABCB \dots$

записывается как $4H$ или $(гк)_2$ и так далее вплоть до $70H$, $174R$, $192R$, $594R$ и даже $1200R$; здесь R — ромбоэдрическая ячейка. Для карбида кремния наиболее распространены полити-

од идентичности чередования слоев в структуре. Известны политипы, у которых $n=4, 6, 15, 21, 33, 51$ и далее до $n=192, 270, 400, 594$ и даже 1200 , т. е. с самыми разнообразными чередованиями слоев и с гигантскими эле-



171.
Политипы ZnS
Черные и белые кружки — ионы Zn и S ; A, B, C , —
плотно упакованные слои

пы $6H$, $4H$, а также политип $15R \equiv \dots$
 $B \text{ ABCBACABABACBACB } ABCBA$
 $CAACBACBACB A \dots$ (гкгкк)₃.

У кристаллов политипных модификаций несколько различаются и физические свойства, в основном те, которые зависят от параметра решетки по оси c . Так, величина двупреломления света прямо пропорциональна степени усложнения политипа, т. е. параметру nc .

Карбид кремния — самый представительный пример политипии. Для него найдено более 50 политипных модификаций.

Более десяти политипных модификаций обнаружено у монокристаллов ZnS . Кроме разобранных выше сфалерита ($3C$; здесь C — кубическая ячейка) и вюрцита ($2H$) имеются политипы $4H$, $6H$, $8H$, $10H$, $9R$, $12R$, $15R$ и др. (рис. 171). Очень часто кристаллы ZnS состоят из набора политипов или сростков разных политипов, которые трудно разграничить.

Политипия наблюдается в графите, молибдените MoS_2 , в кристаллах CdI_2 , $CdBr_2$, PbI_2 , в дионидах переходных элементов титана, ванадия, марганца, железа, цинка, кобальта и др., в дибромидах магния, марганца, железа, кобальта, в соединениях TiS_2 , $TiSe_2$, ZrS_2 , SnS_2 , PtS_2 и многих других веществах со слоистой структурой.

§ 32. ИЗОМОРФИЗМ

Свойство химически и геометрически близких атомов, ионов и их сочетаний замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя кристаллы переменного состава, называется изоморфизмом. Химически близкими считают атомы с одинаковыми валентностями, типом связи, поляризацией, геометрически близкими — атомы с равными радиусами или объемами (с отклонением не более 5—7%). Близкие, но не тождественные по составу изо-

морфные вещества кристаллизуются в одинаковых формах.

Так, например, изоморфны кристаллы дигидрофосфатов и арсенатов щелочных металлов: KH_2PO_4 (KDP), $NH_4H_2PO_4$ (ADP), RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , PbH_2AsO_4 и др.

Все они при комнатной температуре кристаллизуются в классе $\bar{4}2m$, сочень сходной внешней формой и близкими параметрами решетки, все имеют сегнето- и параэлектрические фазы. Этот изоморфный ряд интересен тем, что здесь ни замена катиона (например, K^+ на NH_4^+), ни замена аниона (например, PO_4 на AsO_4) не меняет морфологию кристалла.

Изоморфным является также ряд сегнетоэлектриков с общей формулой ABO_3 : $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, $ZrTiO_3$, $Zr(Ti, Nb)O_3$ и т. п. Все они в высокотемпературной (параэлектрической) фазе имеют кубическую структуру типа перовскита (см. цветн. рис. V), испытывают фазовое превращение при температуре Кюри, переходя в сегнетоэлектрическую фазу. Эти вещества могут замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя непрерывный ряд кристаллов переменного состава — так называемые *твердые растворы замещения*. В ряду изоморфных твердых растворов физические свойства изменяются непрерывно в зависимости от концентрации каждого компонента. Это дает возможность подбирать и кристаллизовать материал с преимуществом каждого из исходных компонентов, создавая вещества с заданными свойствами.

В ряду изоморфных шпинелей (см. с. 164), меняя состав, можно создавать заданное распределение катионных подрешеток и тем самым требуемые магнитные свойства.

Изоморфные кристаллы германия и кремния могут образовывать непре-

рывный ряд твердых растворов замещения. Оба эти вещества кристаллизуются в структуре алмаза, параметры решетки у них: $a_{\text{Ge}} = 0,565$ нм, $a_{\text{Si}} = 0,542$ нм, $a_{\text{Ge}}/a_{\text{Si}} = 1,0402$, т. е. различие параметров меньше 4%. Поэтому возможно образование смешанных кристаллов, в которых атомы германия или кремния располагаются в узлах алмазной решетки. Плотность, параметр решетки, твердость в изоморфном ряду смешанных кристаллов Ge—Si изменяются линейно. Но так как энергетические спектры германия и кремния различны, то ширина запрещенной зоны, удельная электропроводность, термоэлектродвижущие силы в этом ряду полупроводников изменяются нелинейно. Подбором различных изоморфных составов удастся варьировать области рабочих температур и электрические характеристики для этих полупроводниковых соединений.

Кристалл изоморфного вещества может вызвать кристаллизацию другого вещества из пересыщенного раствора или расплава.

Способность изоморфных веществ к взаимному нарастанию кристаллов используется в технике выращивания кристаллов.

§ 33. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ПОЛИМОРФИЗМ

Кристаллическое состояние, как указывалось в § 1, соответствует минимуму свободной энергии вещества. Процесс кристаллизации, т. е. переход от неупорядоченного состояния (газ, жидкость) в упорядоченное (кристалл), является *фазовым переходом I рода*. При этих переходах происходит выделение или поглощение теплоты и скачком меняются внутренняя энергия и энтропия, а также структура и физические свойства, зависящие от расположения атомов в структуре: плотность,

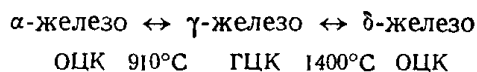
удельная теплоемкость, теплопроводность, электропроводность и др.

Полиморфизм называется свойство некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических фазах, отличающихся по симметрии структуры и по свойствам. Каждая из этих фаз, стабильная в определенной области температур и давлений, называется полиморфной модификацией. Относительная устойчивость разных фаз определяется величиной их свободной энергии и внешними условиями. Изменение внешних условий вызывает полиморфное превращение.

Полиморфизм элементов принято называть *аллотропией*.

В понятие аллотропии включают также существование некристаллических фаз, таких, как кислород и озон, орто- и параводород. Понятие полиморфизма применимо только к фазам кристаллическим и жидкокристаллическим.

Большинство простых веществ существует в нескольких аллотропных модификациях. Для чистого железа при атмосферном давлении известны три модификации:



Общеизвестен пример существования двух модификаций олова: серое α -олово — полупроводник со структурой типа алмаза (см. табл. 3.8) и белое β -олово — типичный металл.

Каждая полиморфная модификация вещества стабильна лишь в своей области температур и давлений, но в метастабильном, неустойчивом состоянии — в «чужой» области она может существовать достаточно долго. Полиморфизм олова является здесь хорошим примером. Белое олово может переохлаждаться ниже температуры перехода, равной 13,2°C, и существовать в виде белого металла достаточно долго. Однако его состояние при $t < 13,2^\circ\text{C}$ неустойчиво, поэтому сотрясение, ме-

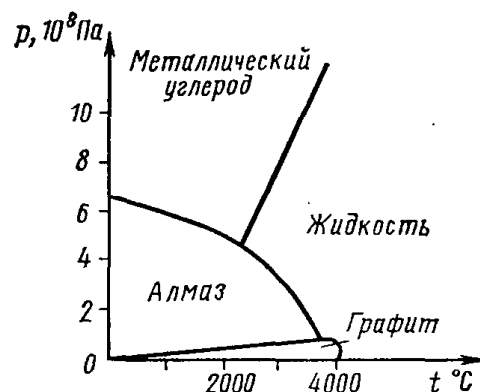
ханическое повреждение, внесение стабильной затравки вызывают резкий скачкообразный фазовый переход, получивший название «оловянной чумы». Переход из β - в α -модификацию олова происходит с изменением типа связи от металлической к ковалентной и сопровождается резким изменением объема. Коэффициент линейного расширения у серого олова в четыре раза больше, чем у белого; поэтому белое олово, переходя в серое, рассыпается в порошок.

На примере олова можно проиллюстрировать также существенное влияние примесей, которые могут задерживать или предотвращать фазовые переходы: добавка примерно 0,001% висмута предотвращает переход белого олова в серое, стабилизируя металлическое олово и при низких температурах. Наоборот, добавка 0,1% Al ускоряет этот переход. В свою очередь, добавка 0,75% германия стабилизирует полупроводниковое серое олово, удерживая его от фазового перехода вплоть до 60°C.

Фазовое состояние вещества удобно характеризовать p , T -диаграммой, где по оси абсцисс откладывается термодинамическая температура T , по оси ординат — давление p и каждая точка характеризует состояние вещества при заданных температуре и давлении. Участки на p , T -диаграмме, определяющие область существования данной фазы, разделены линиями, характеризующими термодинамическое равновесие между фазами. Такая p , T -диаграмма приведена на рис. 172 для углерода с его полиморфными кристаллическими модификациями — алмазом и графитом.

Полиморфный переход графит $\rightleftharpoons$ алмаз тоже сопровождается изменением типа связи: в алмазе связи чисто ковалентные, в слоистой структуре графита связи между слоями ван-дер-ваальсовы, а внутри слоев — ковалентные с некоторой долей металличности.

Алмаз — кубический, $Fd\bar{3}m$, прозрачный, самый твердый из всех при-



172.

Диаграмма состояния углерода

родных кристаллов, диэлектрик или полупроводник.

Природный алмаз при комнатной температуре имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E = 5$ эВ, как у диэлектрика, но при повышенных температурах проявляет полупроводниковые свойства. Синтетические алмазы с хорошими полупроводниковыми свойствами при невысоких температурах удается получать с помощью примеси бора или фосфора.

Графит — гексагональный $R\bar{6}_3/mmc$, черный, непрозрачный, один из самых мягких минералов, хороший проводник электричества.

Алмаз гораздо плотнее, чем графит: когда алмаз превращается в графит, объем материала увеличивается на 36%.

При комнатной температуре и атмосферном давлении стабильной модификацией является графит, а алмаз — нестабильная модификация. Область стабильности алмаза лежит при высоких температурах и давлениях (см. рис. 172). Однако скорость превращения алмаза в графит чрезвычайно мала и алмаз существует при обычных условиях в виде вполне устойчивой модификации.

Полиморфное превращение кристаллов углерода — пример монотропного, т. е. необратимого, перехода. При температуре выше 1000°C алмаз легко и быстро переходит в графит. В проти-

Таблица 3.9

**Полиморфные модификации
полупроводниковых кристаллов типа A_2B_6**

Веще- ство	Параметры, нм			Физа высокого давления
	<i>a</i> для сфалерита	<i>a</i>	<i>c</i>	
		для вюрцита		
ZnS	0,54903	0,3820	0,6260	Металл?
ZnSe	0,5687	0,4003	0,6540	»
ZnTe	0,61037	0,427	0,699	»
CdS	0,5820	0,41368	0,67163	NaCl
CdSe	0,605	0,42985	0,70150	NaCl
CdTe	0,6481	0,457	0,747	NaCl и ме- талличес- кая

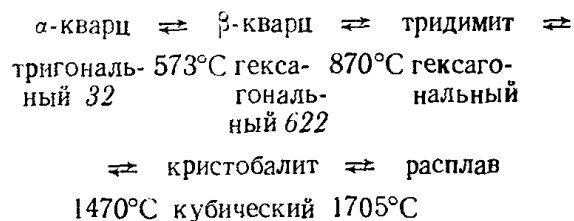
воположность этому превратить графит в алмаз удастся лишь при температурах более 3000°C и давлениях до 100 МПа, т. е. при условиях термодинамической устойчивости алмаза. Поэтому долгие и многочисленные попытки синтеза кристаллов алмаза увенчались успехом лишь в последние годы, когда научились создавать столь высокие давления.

В § 30 подробно разбирались две полиморфные модификации сульфида цинка ZnS — сфалерит и вюрцит. При фазовом переходе вюрцит $\rightleftharpoons$ сфалерит координационное число 4 не меняется, претерпевает изменения лишь вторая координационная сфера. Этот фазовый переход связан с изменением типа плотнейшей упаковки: от трехслойной кубической с чередованием слоев... *ABC ABC ABC* ... у сфалерита к двухслойной гексагональной с чередованием слоев... *ABABAB* ... у вюрцита. Полиморфный переход сфалерит $\rightleftharpoons$ вюрцит происходит при 1020°C , причем структура вюрцита термодинамически устойчива при высоких температурах. Однако как в природе, так и среди синтетических кристаллов образуется как сфалерит, так и вюрцит, а также политипные модификации. Тип структуры и степень его устойчивости зависят от условий кристаллизации, примесей и дефектности решетки.

При высоких давлениях обнаружен переход ZnS в металлическую фазу.

Такие же полиморфные модификации сфалеритной и вюрцитной структур имеются и у других полупроводниковых кристаллов типа A_3B_5 и A_2B_6 (табл. 3.9).

Остановимся еще на системе SiO_2 , в которой существует сложный ряд полиморфных превращений (при атмосферном давлении):



Тридимит и кристобалит тоже имеют α - и β -модификации*. В кварце, тридимите и кристобалите атомы кремния тетраэдрически окружены атомами кислорода, к. ч. $\text{SiO}=4$. Два соседних тетраэдра SiO_4 соединяются вершинами, но характер сочленения тетраэдров различен: в кристобалите тетраэдры сочленяются «инверсионно», в тридимите — «зеркально», в кварце — «по спирали», завиваясь вокруг оси z . Полиморфные превращения связаны с поворотами тетраэдров (см. рис. 145).

При сверхвысоких давлениях получены три новые модификации кремнезема. Из них особенно интересен стишовит — тетрагональная модификация $4/mmm$, тип рутила с плотностью $4,35 \text{ г/см}^3$ (!), тогда как плотность кварца составляет $2,65 \text{ г/см}^3$. В этой модификации SiO_2 изменилось даже и координационное окружение: атомы кремния имеют шестерную координацию, к. ч. $\text{SiO}=6$, вследствие чего и увеличивается плотность. Стишовит был получен сначала в лаборатории

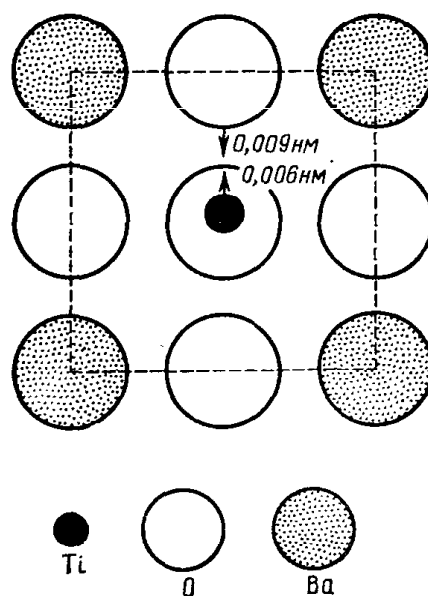
* Принято низкотемпературную ($<573^\circ\text{C}$) модификацию кварца обозначать буквой α и высокотемпературную ($>573^\circ\text{C}$) — β , однако в некоторых книгах по кристаллографии обозначения обратные.

при 1200—1400°C и давлении порядка $1,6 \cdot 10^8$ Па, а затем обнаружен в природных условиях: в метеоритном кратере, где он, очевидно, образовался в результате громадных давлений и резкого повышения температуры в момент падения метеорита. Моноклинная, $2/m$, модификация SiO_2 (коэсит) тоже гораздо плотнее, чем кварц (его плотность $3,001 \text{ г/см}^3$); получается при большом давлении.

От фазовых переходов I рода, к которым относятся приведенные примеры, отличаются *фазовые переходы II рода*, при которых нет скачкообразного изменения внутренней энергии, соответственно нет поглощения или выделения теплоты и кристаллическая структура меняется не скачком, а постепенно. В точке фазового перехода меняется симметрия, так что симметрия одной из фаз является подгруппой группы симметрии другой фазы. Обычно (но не всегда) высокотемпературная фаза более симметрична, чем низкотемпературная.

Титанат бария (BaTiO_3) при температуре выше 120°C имеет структуру типа перовскита (см. рис. 162 и цветн. рис. V). Когда температура снижается до 120°C, происходит сегнетоэлектрический фазовый переход II рода, заключающийся в том, что ион титана (ион В) находится в центре кубической ячейки, ионы бария (ионы А) занимают вершины ячейки, а ионы кислорода расположены в центрах граней куба, т. е. образуют кислородный октаэдр с ионом в центре; октаэдры соединены друг с другом вершинами, а в пустотах между ними размещаются ионы бария.

Деформация структуры при фазовом переходе из параэлектрической кубической в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу заключается в том, что ион титана слегка смещается из центра кислородного октаэдра (рис. 173), а за ним смещаются и все



173.

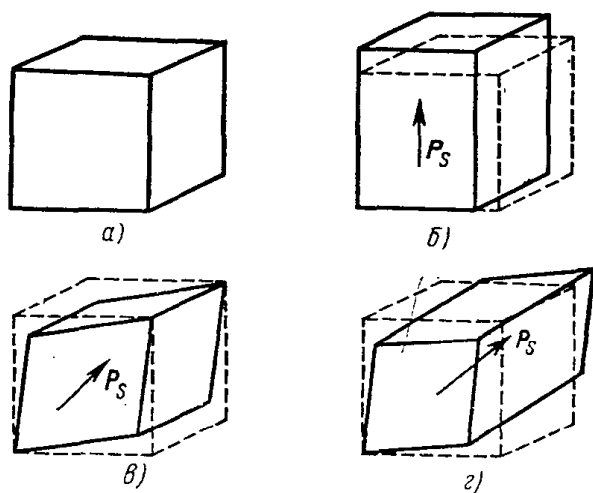
Перестройка структуры титаната бария при его фазовом переходе из параэлектрической кубической в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу

Проекция элементарной кубической ячейки на плоскость куба (ср. с рис. 162).

остальные ионы, так что кубическая ячейка, деформируясь, становится тетрагональной с отношением осей $c/a = 1,01$. Смещение иона титана очень мало, всего 0,006 нм, но оно достаточно для того, чтобы симметрия кристалла понизилась до тетрагональной: пространственная группа теперь $P4mm$, точечная $4mm$. Изменение физических свойств, вызванное этим переходом, описано на с. 164.

При охлаждении до -5°C титанат бария испытывает новое фазовое превращение, переходя в ромбическую фазу $mm2$, что можно описать как дальнейшую деформацию ячейки: ионы титана смещаются вдоль диагонали грани исходной кубической ячейки, так что ячейка в этом направлении удлиняется.

При -80°C структура титаната бария снова меняется, становясь ромбоэдрической, поскольку ионы титана



174.

Элементарные ячейки четырех фаз титаната бария:

a — кубическая, стабильная при $T > 120^\circ\text{C}$; *b* — ромбическая, стабильная в области $-5^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$; *v* — ромбоэдрическая, стабильная в области $-80^\circ\text{C} < T < -5^\circ\text{C}$; *z* — ромбоэдрическая, стабильная при $T < -80^\circ\text{C}$

Вектор P_s показывает направление спонтанной поляризации в каждой фазе

смещаются вдоль объемной диагонали исходной элементарной ячейки (рис. 174).

Такой фазовый переход II рода, при котором к понижению симметрии приводит смещение атомов, называется

фазовым переходом типа смещения.

Иной механизм понижения симметрии действует в фазовых переходах II рода типа «порядок-беспорядок». Так, сплав CuZn (β -латунь) при высоких температурах имеет структуру типа вольфрама, т. е. ОЦК. Атомы меди и цинка распределены статистически равномерно, занимая с равной вероятностью любые узлы ОЦК-решетки; пространственная группа $Im\bar{3}m$. При понижении температуры до 480°C происходит упорядочение структуры, так что, например, атомы меди располагаются преимущественно в вершинах кубической ячейки, атомы цинка — в ее центре. Структура утратила трансляции, соединявшие вершины кубов с их центрами, и теперь представляет собой две простые кубические решетки, вставленные друг в друга. Новая пространственная группа $Pm\bar{3}m$, т. е. опять в результате фазового перехода симметрия понизилась.

Сегнетоэлектрические ферромагнитные фазовые переходы (см. § 42, 50), а также изменения степени упорядоченности в сплавах — это примеры фазовых переходов II рода.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

§ 34. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Для описания физических свойств кристалла его часто представляют как сплошную среду. Это возможно в том случае, если физические свойства измеряют у столь малых объемов в кристалле, что для непрерывной их последовательности получается непрерывная последовательность значений параметров, характеризующих эти свойства. В то же время на значениях параметров не должна сказываться дискретность строения кристалла, т. е. выбираемые объемы должны быть достаточно большими по сравнению с межатомными расстояниями в структуре кристалла*.

Предельными группами симметрии, или группами Кюри, называются точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии бесконечного порядка. Кюри показал, что имеется 7 предельных точечных групп. Симметрия каждой из них наглядно изображается соответствующей геометрической фигурой (рис. 175).

1. Группа ∞ содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка. Ей соответствует равномерно вращающийся круговой конус. Группа полярна и энантиоморфна, потому что конус может вращаться вправо и влево. Очевидно, группа ∞ является пре-

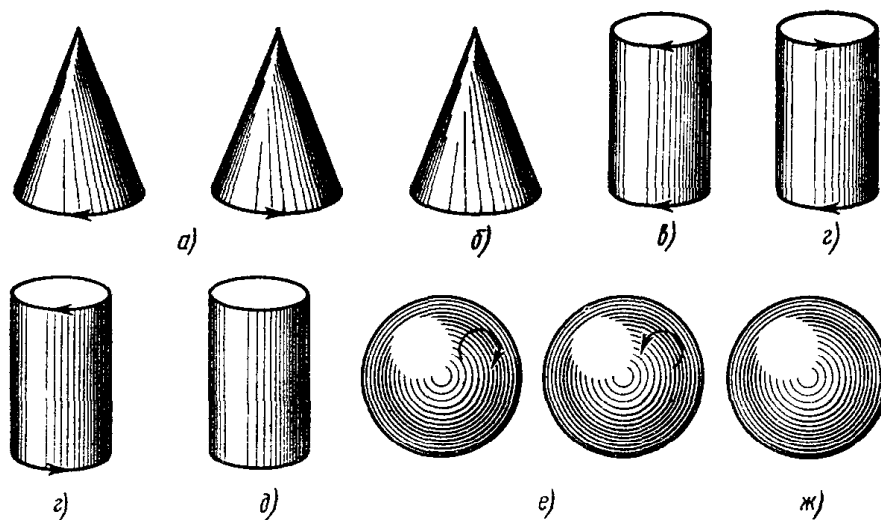
дельной для кристаллографических групп 6, 4, 3, 2, 1.

2. Группа ∞m , т. е. имеется ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии. Ее символизирует покоящийся круговой конус. Группа полярна, но не энантиоморфна*. Такова симметрия однородного электрического поля: вектор его напряженности E можно изобразить полярной стрелкой (рис. 176, а), положительный и отрицательный заряды физически различны, поэтому концы стрелки несовместимы, нет и не может быть поперечных элементов симметрии. Вдоль стрелки проходит бесконечное число продольных плоскостей симметрии.

3. Группа ∞/m , т. е. имеются ось бесконечного порядка, поперечная плоскость симметрии и центр инверсии. Это симметрия вращающегося цилиндра. Торцы цилиндра неодинаковы. Их можно различить, глядя на цилиндр с торца: с одной стороны мы видим, что вращение совершается по часовой стрелке, с другой — против часовой стрелки. Однако ось симметрии здесь не полярна: оба ее конца можно совместить друг с другом путем отра-

* См. замечание в § 1 о двойственности подхода к описанию кристаллов.

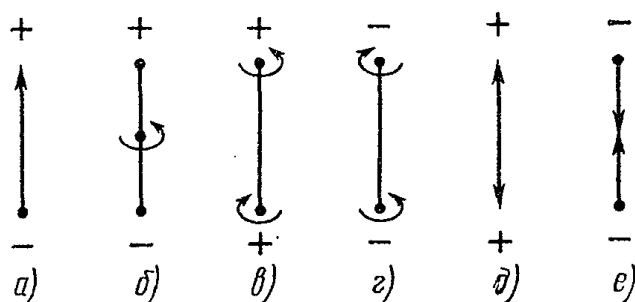
* Напомним, что энантиоморфными называются правые и левые фигуры, которые можно совместить друг с другом только путем зеркального отражения.



175.

Геометрические фигуры, символизирующие предельные группы симметрии П. Кюри

а) ∞ , правая и левая; б) ∞/m ; в) ∞/m ; г) $\infty 2$, правая и левая; д) ∞/mmm ; е) ∞/∞ , правая и левая; ж) $\infty/\infty m$



176.

Графическое пояснение понятий полярности и аксиальности направлений:

а — полярное; б — аксиальное; в, г — биаксиальные; д, е — биполярные

жения в поперечной плоскости симметрии.

Цилиндр, вращающийся вправо, можно совместить с цилиндром, вращающимся влево, отражая его в имеющемся центре инверсии или просто перевернув и наложив один на другой, без отражения. Поэтому в этой группе нет энантиоморфных форм.

Симметрией ∞/m обладают поле постоянного магнита и магнитное поле прямолинейного тока. Вектор напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$, так же как и вектор индукции $\mathbf{B}$, — это век-

тор аксиальный. В отличие от полярного вектора напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ вектор $\mathbf{H}$ должен изображаться, как на рис. 176, б: отрезок длиной $|\mathbf{H}|$ и круговая стрелка, указывающая направление вращения. У такой стрелки есть поперечная плоскость симметрии, но нет продольных плоскостей. Северный и южный полюсы магнитного поля $\mathbf{H}$ преобразуются друг в друга с помощью операции симметрии, присущей самому магнитному полю. В этом смысле они равны друг другу и неразделимы. Этим они отличаются от полюсов электрического поля, которые не преобразуются друг в друга никакими операциями симметрии, присущими электрическому полю.

Глубокий физический смысл разной симметрии магнитного и электрического полей отражен в уравнениях Максвелла: для полярного вектора индукции $\mathbf{D}$ электрического поля

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho,$$

где ρ — объемная плотность заряда, а для аксиального вектора * индукции $\mathbf{B}$ магнитного поля

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0.$$

* Аксиальным вектором является векторное произведение двух векторов $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$, меняющее знак при переходе от правой системы координат к левой (и наоборот) или при перемени порядка векторов.

Эти два уравнения математически выражают тот факт, что силовые линии электрического поля не замкнуты, имеются положительные и отрицательные заряды, на которых начинается и кончается полярный вектор $\mathbf{E}$, а силовые линии магнитного поля замкнуты из-за отсутствия магнитных зарядов и зеркального равенства полюсов магнита.

4. Группа $\infty 2$ содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число поперечных осей 2 и может быть представлена цилиндром, концы которого закручены в разные стороны. В этой группе возможен энантиоморфизм.

Такая симметрия характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде: независимо от того, как смотреть на цилиндр, снизу или сверху, правое вращение остается правым, левое — левым.

5. Группа ∞/mmm , изображаемая покоящимся цилиндром (см. рис. 175, д) или стрелкой с двумя одинаковыми концами (рис. 176, в, г), содержит одну ось бесконечного порядка, одну поперечную и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, бесконечное множество продольных осей 2 и центр симметрии. Такова симметрия одноосного сжимающего или растягивающего механического усилия (являющегося тензорной величиной, см. § 47).

6. Группа ∞/∞ описывает симметрию обычного шара (см. рис. 175, е); имеется центр симметрии и бесконечное множество осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Это симметрия таких скалярных воздействий, как гидростатическое сжатие или однородный нагрев.

7. Последняя, седьмая, группа $\infty/\infty m$ включает в себя бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка, без плоскостей и цент-

ра симметрии. Изображают ее своеобразным шаром (рис. 175, ж), у которого все диаметры закручены по правому или левому винту соответственно правой или левой энантиоморфной формам. Такова симметрия удельного вращения плоскости поляризации в изотропной среде.

32 точечные группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами семи предельных групп.

Взаимные соотношения между группами и подгруппами показаны на рис. 177. Толстые штриховые линии соединяют группы одной сингонии, сплошные линии — группы с их подгруппами. Так, подгруппами предельной группы ∞m будут группы $6mm$, $4mm$, $3m$, $mm2$, m , 1 ; подгруппой предельной группы ∞m является предельная группа ∞ , для которой, в свою очередь, подгруппами будут точечные группы 6 , 4 , 3 , 2 , 1 . Высшая группа ромбической сингонии mmm включает в себя две подгруппы: 222 и $mm2$. Так как в группе три оси второго порядка и каждая из них может стать единственной осью в группе $mm2$, то группа mmm включает в себя три подгруппы: $mm2_x$, $mm2_y$, $mm2_z$; на рисунке эти связи показаны тройной штриховой линией.

Группа $2/m$ включает в себя моноклинные группы 2 и m , что в теории групп записывается символами

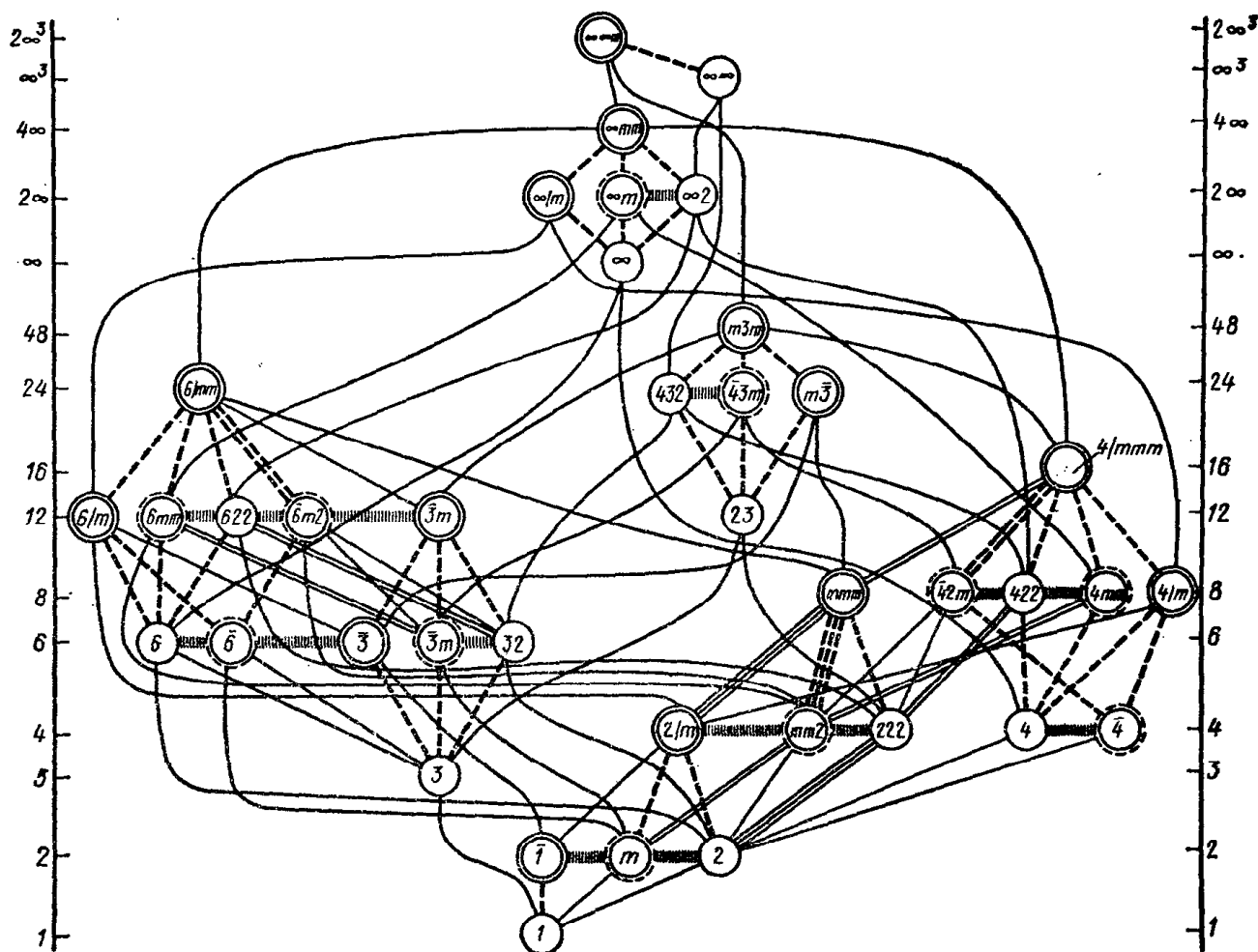
$$2/m \supset 2 \supset 1; \quad 2/m \supset m \supset 1,$$

где $\supset$ — знак включения подгруппы в группу. Ряд

$$2/m \supset \bar{1} \supset 1$$

показывает, что подгруппами группы $2/m$ являются и точечные группы триклинной сингонии.

По краям на рис. 177 указана кратность каждой группы, т. е. число гра-



177.

свойств, невозможных в изотропных телах. Задачей кристаллофизики, т. е. раздела кристаллографии, посвященного изучению физических свойств кристаллов, является установление общих симметричных и термодинамических закономерностей для физических свойств кристаллов. Математический аппарат кристаллофизики, основанный на тензорном исчислении и теории групп, устанавливает закономерности, общие для самых различных свойств кристаллов.

бирая и комбинируя эти воздействия, можно создавать кристаллы с уникальными, необычными свойствами, которые применяются в источниках, приемниках, преобразователях, усилителях различных видов энергии. Процессы таких преобразований энергии также изучает кристаллофизика.

Кристаллофизика тесно связана с кристаллохимией и учением о росте кристаллов, потому что физические свойства кристалла зависят от типа структуры и частиц, составляющих эту структуру, а также от условий роста.

Ниже излагаются основы кристаллофизики идеального кристалла, т. е. кристалла, не имеющего дефектов структуры.

Влияние симметрии на все физические явления определяется общим принципом симметрии, который сформулировал П. Кюри:

Если определенные причины вызывают соответствующие следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях. Если в каких-либо явлениях обнаруживается определенная дисимметрия, т. е. нарушение, расстройство симметрии, то эта же дисимметрия должна проявляться в причинах, их породивших.*

Положения, обратные этим, неправильны, по крайней мере практически; иначе говоря, следствия могут обладать более высокой симметрией, чем вызвавшие их причины.

Это универсальный принцип, применимый ко всем физическим явлениям. В приложении к кристаллам принцип Кюри означает, что все элементы симметрии кристалла являются в то же время элементами симметрии любого его физического свойства. Иначе говоря, элементы симметрии каждого

физического свойства кристалла должны включать в себя элементы макроскопической симметрии кристалла, или, точнее, группа симметрии любого физического свойства кристалла должна включать в себя точечную группу симметрии самого кристалла. Это положение известно как **основной закон кристаллофизики**, или **принцип Ф. Нейманна**.

Физическое свойство кристалла может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл, но оно обязательно должно включать в себя и симметрию точечной группы кристалла. Из-за анизотропии кристалла его свойства по разным направлениям различны. Однако при симметричных преобразованиях кристалл должен оставаться тождественным в отношении всех свойств, как геометрических, так и физических. Физические свойства по кристаллографически эквивалентным направлениям должны быть одинаковыми. Всякое преобразование симметрии кристалла есть также преобразование симметрии и для его физического свойства — иначе получилось бы, что, например, только из-за поворота вокруг оси симметрии или отражения в плоскости симметрии изменились бы физические свойства кристалла. Смысл принципа Нейманна заключается в том, что преобразование симметрии, свойственное кристаллу, не может изменить его физические свойства.

Как показал П. Кюри, не только кристаллы и другие вещественные объекты, но и физические явления, поля, воздействия могут иметь симметрию, которая описывается семью предельными группами симметрии, или группами Кюри (см. § 34).

Для изучения физических свойств кристаллов надо знать, какой предельной группе подчинена точечная группа симметрии данного кристалла.

Свойства кристалла, подвергнутого

* Не смешивать с асимметрией, т. е. отсутствием симметрии.

внешнему воздействию, определяются принципом суперпозиции Кюри:

когда различные внешние воздействия или воздействия и явления накладываются друг на друга, образуя единую систему, их дисимметрии складываются. В результате остаются лишь общие элементы симметрии.

Принцип суперпозиции симметрии уже иллюстрировался выше (см. рис. 45) на примере двух геометрических фигур: квадрат имеет симметрию $4mm$, равносторонний треугольник — симметрию $3m$; но в геометрической фигуре, составленной из квадрата и треугольника, остается лишь одна плоскость симметрии, общая для них обоих. У квадрата нет оси 3 , у треугольника нет оси 4 — эти дисимметрии, т. е. совокупности отсутствующих элементов симметрии, сложились. Если расположить треугольник в квадрате не симметрично, а косо, то исчезнет и эта плоскость симметрии.

По принципу суперпозиции симметрии, кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла в отсутствие воздействия и для воздействия в отсутствие кристалла. Используя геометрическое представление симметрии явлений (см. рис. 175), можно рассматривать взаимодействия физических явлений или воздействие на кристалл как «сложение» симметрии геометрических фигур с помощью проекции.

Рассмотрим, например, влияние одноосного механического растягивающего усилия на кристалл класса $m3m$. Растягивающее усилие относится к группе симметрии ∞/mmm , т. е. симметрии покоящегося цилиндра (рис. 178).

Приложим это усилие к кристаллу вдоль одной из его осей 4 . Для наглядности представим себе, что цилиндр поставлен на грань куба; сох-

ранились лишь общие элементы симметрии: одна ось 4 , четыре поперечные оси 2 , четыре продольные и одна поперечная плоскости m и центр симметрии, а выпали те элементы симметрии куба, которых нет у цилиндра, и кубический кристалл класса $m3m$ под воздействием механического сжатия вдоль оси 4 приобретает свойства тетрагонального кристалла класса $4/mmm$.

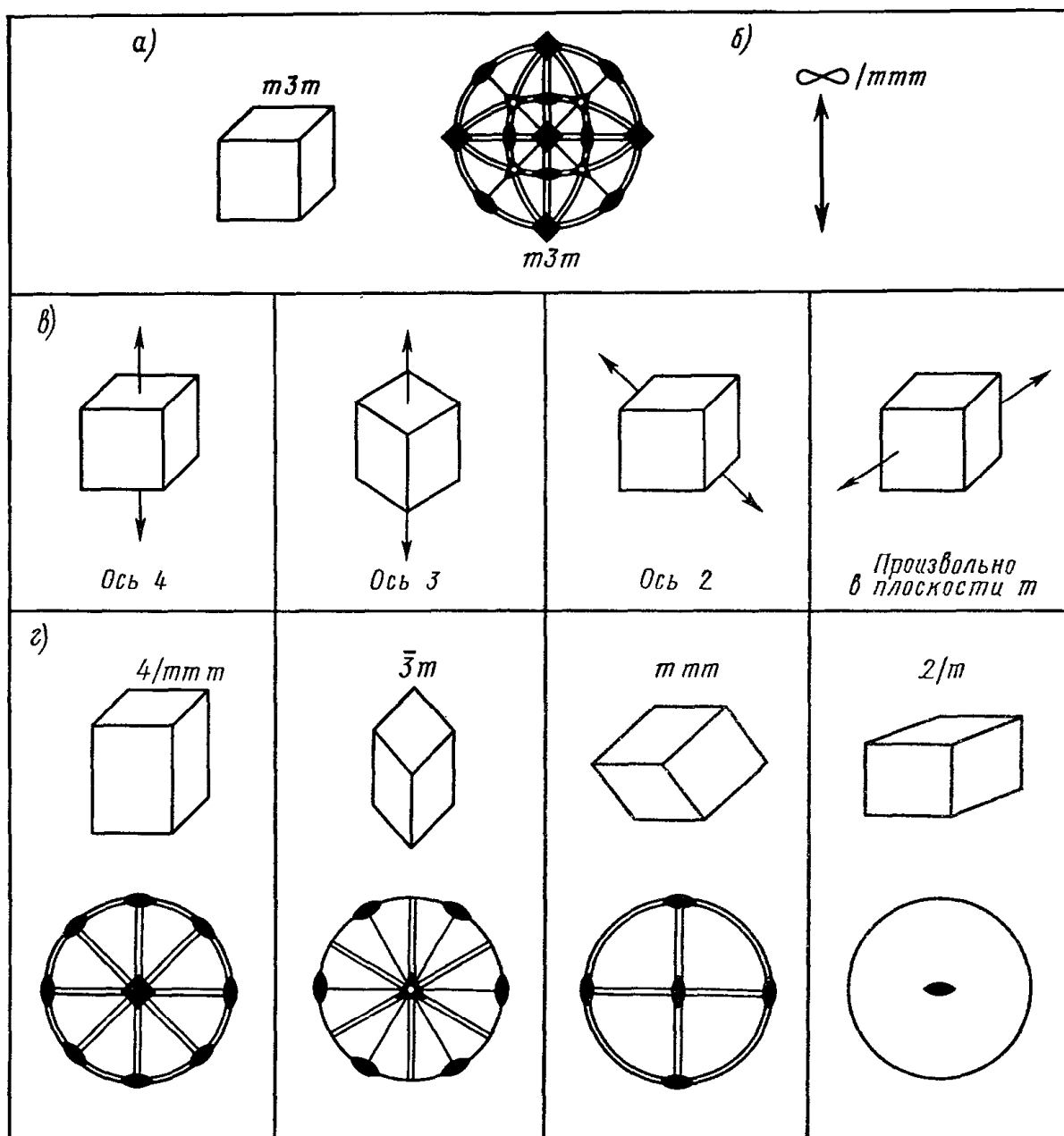
Если к тому же кристаллу приложить то же усилие вдоль одной из его осей 3 , то останутся только общие элементы симметрии: ось 3 , три продольные плоскости симметрии m , три поперечные оси 2 и центр симметрии, т. е. кристалл станет тригональным класса $3m$; куб, растянутый или сжатый вдоль оси 3 , превращается в ромбоэдр. Нетрудно видеть, что механическое усилие, приложенное вдоль любой из осей 2 , превратит тот же кристалл в ромбический класса mmm , а если приложить усилие произвольно в одной из плоскостей симметрии класса $m3m$, кристалл станет моноклинным с симметрией $2/m$.

Все эти изменения симметрии не вымышлены. Их можно обнаружить на опыте, например, по пьезооптическому эффекту (см. § 53).

Влияние электрического поля на оптические свойства кристалла (электрооптический эффект, см. § 51) тоже наглядно объясняется при помощи принципа суперпозиции симметрии.

Действие электрического поля повлияет на симметрию кристалла не так, как действие механического напряжения, потому что симметрии электрического поля и механического усилия различны. Симметрию однородного электрического поля можно изобразить как симметрию конуса ∞m (см. рис. 175, б).

Сравнивая последовательно рис. 179, б, в, г с такими же рисунками 178, б, в, г, можно проследить различные



изменения симметрии кристалла при одинаково направленных воздействиях механического усилия (симметрия $\infty/m\bar{3}m$) и электрического поля (симметрия ∞m). Физическая сущность этих изменений рассматривается в § 51 и 53.

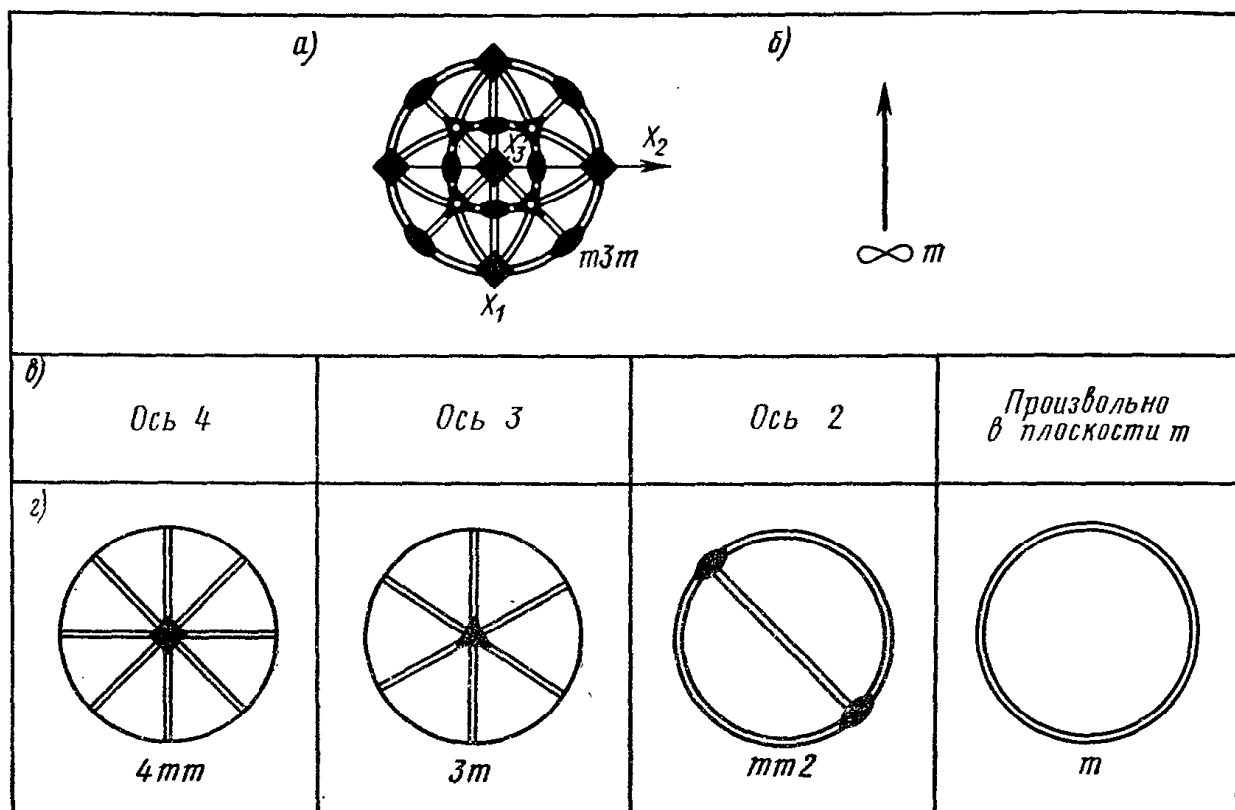
Для наглядного представления симметрии и анизотропии свойства используются *указательной поверхностью*, радиусы-векторы которой характери-

178.

К объяснению изменения симметрии кристалла под действием механического усилия:

а — исходная симметрия кристалла; *б* — симметрия механического усилия; *в* — направление действия механического усилия; *г* — результирующая симметрия кристалла

зуют относительные величины свойства в данном направлении. Чтобы построить указательную поверхность, измерим значения величин, определяю-



179.

К объяснению изменения симметрии кристалла под действием электрического поля:

a — исходная симметрия кристалла; b — симметрия электрического поля; $в$ — направление приложенного поля; $г$ — результирующая симметрия кристалла

щих анизотропное свойство кристалла (коэффициент теплового расширения, диэлектрическую проницаемость, пьезоэлектрические модули и т. п.), по всем возможным направлениям и отложим эти значения на радиусах-векторах, исходящих из какой-либо точки, выбранной за начало координат (предполагается, что точка находится внутри кристалла). Соединив концы этих векторов, получим указательную поверхность, описывающую данное физическое свойство.

По форме указательной поверхности можно выявить экстремальные направления, в которых величина, определяющая свойство, принимает максимальное или минимальное значение. Можно также увидеть симметрию са-

мого свойства. Из принципа Неймана следует, что симметрия свойства, а значит и указательной поверхности, может быть выше, чем симметрия кристалла. Но симметрия указательной поверхности должна содержать в себе все элементы симметрии кристаллического многогранника.

Для построения указательной поверхности анизотропного физического свойства удобно пользоваться стереографической проекцией. Каждая точка на проекции соответствует определенному направлению в пространстве. В свою очередь, в кристалле каждому направлению соответствует определенное значение анизотропного свойства. Соединив точки на стереографической проекции, которым отвечает одна и та же величина физического свойства, получаем линию уровня данного свойства, а совокупность этих линий образует стереографическую проекцию указательной поверхности этого физического свойства.

§ 36. ТЕНЗОРНОЕ ОПИСАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ. КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ

Для описания физических свойств кристаллов пользуются правой прямоугольной системой координат. Для кубической, тетрагональной и ромбической сингоний оси этой кристаллофизической системы координат X_1, X_2, X_3 совпадают с кристаллографическими X, Y, Z , для остальных сингоний кристаллофизические оси ориентированы относительно кристаллографических по правилам стандартной установки (см. табл. 4.1).

Уравнения, описывающие одно и то же явление, записываются по-разному в разных системах координат. Чтобы разобраться, имеем ли мы здесь дело с одним и тем же физическим явлением, записанным в разных координатных системах, или же с разными физическими явлениями, нужно знать, как преобразуется физическая величина при переходе из одной системы координат в другую. Эти преобразования особенно важны в кристаллофизике, поскольку характерной особенностью кристаллов является анизотропия физических свойств. В изотропных веществах свойства не зависят от направления и поэтому описываются скалярными величинами, а в кристаллах — векторными и тензорными.

Как правило, вследствие анизотропии свойств кристаллов явление, вызванное в кристалле каким-либо воздействием, не совпадает по направлению с этим воздействием.

Взаимную связь между воздействием, способным изменить какое-либо свойство кристалла, и достигнутым эффектом, т. е. измеряемым явлением, можно представить соотношением

$$\text{явление (эффект)} = \text{свойство} \times \text{воздействие} \quad (4.1)$$

Таблица 4.1

Правила кристаллофизической установки

Сингония	Ось X_1	Ось X_2	Ось X_3
Триклинная	В плоскости, перпендикулярной направлению [001]		[001]
Моноклинная	В плоскости (100)	[010]	[001]
Ромбическая	[100]	[010]	[001]
Тетрагональная	[100]	[010]	[001]
Тригональная и гексагональная	[2110]	[0110]	[0001]
Кубическая	[100]	[010]	[001]

Если воздействие и вызванное им явление изотропны (скалярны), то и соответствующее свойство кристалла изотропно, т. е. скалярно. Скалярные величины (тензоры нулевого ранга) не меняются при переходе от одной системы координат к другой. Таковы, например, масса, плотность, температура, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия (см. § 38).

Если при изотропном (скалярном) воздействии на кристалл возникающее явление имеет векторный характер, то соответствующее свойство кристалла — векторное. Так, в кристаллах 10 полярных классов возможен пьезоэлектрический эффект (см. § 39): под воздействием однородного изменения температуры (скаляр) кристалл электризуется; возникающее электрическое поле характеризуется вектором поляризации P . Схема (4.1) показывает, что свойство здесь векторное. Действительно, коэффициент пьезоэлектрического эффекта в кристалле — векторная величина. Вектор (тензор первого ранга) вполне определяется тремя его компонентами по осям координат.

При переходе от прямоугольной системы координат X_1, X_2, X_3 к новой, то-

же прямоугольной системе X'_1, X'_2, X'_3 , отличающейся от старой поворотом на угол φ и имеющей с ней общее начало, векторная величина $\mathbf{A}$ преобразуется по закону, который записывается в виде символического равенства:

$$A'_i = c_{ki} A_k, \quad (4.2)$$

где $i, k=1, 2, 3$; A_1, A_2, A_3 — компоненты вектора $\mathbf{A}$ по исходным осям координат X_1, X_2, X_3 соответственно; A'_1, A'_2, A'_3 — компоненты того же вектора по новым осям X'_1, X'_2, X'_3 ;

$$c_{ik} = \cos X'_i X_k. \quad (4.3)$$

В обозначении косинусов c_{ik} первый индекс относится к новой системе осей координат (отмеченной штрихом), второй — к исходной системе осей (нестрихованной). Угол поворота считается положительным, если при наблюдении из положительного конца оси в направлении к началу координат поворот от старой оси к новой происходит против часовой стрелки. Для пользования равенствами (4.2) или (4.3) нужно выписать их полностью, придавая индексам i, k все значения от 1 до 3. Так, например,

$$\begin{aligned} A'_1 &= A_1 \cos(X'_1 X_1) + A_2 \cos(X'_1 X_2) + \\ &+ A_3 \cos(X'_1 X_3) = c_{11} A_1 + c_{12} A_2 + \\ &+ c_{13} A_3. \end{aligned}$$

Эти равенства выписываются с помощью таблицы косинусов:

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

Для обратного перехода от новой системы координат к старой используем соотношение

$$A_i = c_{ki} A'_k, \quad (4.4)$$

где c_{ki} определен по формуле (4.3), причем, k, i принимают значения от 1 до 3.

Свойства кристалла, связывающие воздействие и явления по схеме (4.1), могут описываться также и тензорами второго, третьего и четвертого рангов.

Тензор второго ранга a_{ij} имеет девять (3^2) независимых компонент:

$$a_{ij} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}. \quad (4.5)$$

При переходе от прямоугольной системы координат X_1, X_2, X_3 к новой прямоугольной системе X'_1, X'_2, X'_3 , повернутой на угол φ и имеющей общее начало, компоненты тензора второго ранга преобразуются по закону, который запишем тоже в виде символического обобщенного равенства:

$$a'_{ik} = c_{il} c_{km} a_{lm}, \quad (4.6)$$

где $i, k, l, m=1, 2, 3$; c — косинусы углов между осями, определяемые как в соотношении (4.3).

Преобразования тензора третьего ранга, имеющего 27, т. е. 3^3 , компонент, выполняются по формулам

$$a'_{ikl} = c_{mi} c_{nk} c_{pl} a_{mnp},$$

$$a_{ikl} = c_{im} c_{kn} c_{lj} a'_{mnp}$$

и т. д.

Из-за симметрии кристаллов часть компонент тензора, описывающего какое-либо из его физических свойств, может оказаться равной нулю. Число независимых компонент в таком тензоре всегда тем меньше, чем выше симметрия кристалла.

Таблица 4.2

Тензоры, описывающие свойства кристаллов

Тензор нулевого ранга (скаляр)	Тензор первого ранга (сектор)	Тензор второго ранга (связывающий два вектора)	
Плотность	Пироэлектрический коэффициент	Диэлектрическая проницаемость	Удельная электропроводность
Сжимаемость	Теплота поляризации	Диэлектрическая непроницаемость	Удельное сопротивление
Теплоемкость	Электрокалорический коэффициент	Диэлектрическая восприимчивость	Коэффициент теплопроводности
	Электрическая поляризация при гидростатическом сжатии	Магнитная проницаемость	Тепловое сопротивление
		Магнитная восприимчивость	Термоэлектрические коэффициенты
Тензор второго ранга (связывающий скаляр и тензор второго ранга)	Тензор третьего ранга (связывающий вектор и тензор второго ранга)	Тензор четвертого ранга (связывающий два тензора второго ранга)	
Деформация при гидростатическом сжатии	Модуль прямого пьезоэлектрического эффекта	Коэффициент магнитострикции	Электрооптический эффект (квадратичный)
Тепловое расширение	Модуль обратного пьезоэлектрического эффекта	Пьезооптический коэффициент	Электрострикция
Термическое напряжение	Коэффициент электрооптического эффекта (линейного)	Пьезорезистивный коэффициент	Эффект Коттона — Муттона
Термоэлектрические коэффициенты	Коэффициент Холла	Коэффициенты упругости	
Пельтье			

Чтобы применять на практике физическое свойство кристалла, нужно знать, изотропно оно или анизотропно; если анизотропно, то установить характер его анизотропии, а если возможно тензорное описание, то найти ранг тензора, характеризующего это свойство. Далее надо установить связь этого тензора с симметрией кристалла.

Симметрия физического свойства кристаллического вещества тесно связана с кристаллографической симметрией этого вещества, именно с его точечной группой (классом) симметрии. Чем ниже симметрия кристалла, тем сложнее анизотропия его свойств.

Если при скалярном воздействии на кристалл возникающее явление имеет тензорный характер, то соответствующее свойство кристалла — тензорное. Тензорные свойства могут обнаруживаться также и при векторных, и при тензорных воздействиях (см. табл. 4.2).

Чтобы измерить тензорное свойство кристалла, в общем случае надо сделать столько независимых измерений, сколько имеется независимых компонент в тензоре этого свойства. Например, чтобы измерить векторное свойство $\mathbf{A}$, в общем случае надо вырезать три пластинки из кристалла, ориентируя каждую из них по одной из координатных осей, затем произвести три

независимых измерения и найти таким образом три компоненты: A_1 , A_2 , A_3 , по которым и определяется значение A . Естественно, что число независимых измерений, а значит и число различно ориентированных образцов кристалла, должно в общем случае соответствовать числу компонент тензора, т. е. 3^n , где n — ранг тензора.

Конечно, на практике несколько измерений можно произвести и на одном образце, соответственно изменив условия опыта, т. е. направления воздействий и измерений.

Очевидно, что измерить физические свойства у кристалла несравненно труднее, чем у изотропного тела. Для свойств, описываемых тензорами высшего ранга, задача была бы неразрешимо трудной, если бы не симметрия кристалла: из-за нее многие компоненты тензоров оказываются равными друг другу или обращаются в нуль. Кроме того, существенное упрощение достигается благодаря законам термодинамики, а также из-за симметрии самих тензоров.

Так, в тензоре четвертого ранга имеется $3^4=81$ независимая компонента, примером могут служить упругие константы кристалла, составляют тензор четвертого ранга. Но 81 измерение упругих констант производить не приходится. Как показано в § 52, симметрия тензоров деформации и напряжения сокращает число компонент тензора упругости с 81 до 36, из законов термодинамики следует равенство ряда компонент, вследствие чего число их уменьшается до 21. А далее вступает в силу симметрия кристалла. Лишь в классах 1 и $\bar{1}$ триклинной сингонии коэффициенты упругости включают в себя 21 компоненту, а чем выше симметрия кристалла, тем меньше число независимых компонент; в кубической сингонии их всего три.

Нелинейные упругие константы выражаются тензором шестого ранга

(3^6 компонент), в котором для триклинных кристаллов остается 56 компонент, для класса 32 (кварц) — 14, а для класса $m\bar{3}m$ (кремний, германий) — 6 компонент.

§ 37. АНТИСИММЕТРИЯ

А. В. Шубников развил учение о симметрии, введя в него новое понятие *антисимметрии*.

Преобразования антисимметрии вводятся для объектов, имеющих свойство, которое может менять знак. Примером может служить положительный или отрицательный электрический заряд. Операции антисимметрии преобразуют объект в симметрично эквивалентное положение и одновременно меняют его знак.

Как указал Шубников, такие физически реальные объекты, как электрон и позитрон, проводник в диэлектрике и диэлектрик в проводнике, капля воды в воздухе и пузырек воздуха в воде, фотографические негатив и позитив, формы роста и формы растворения кристаллов, требуют введения в учение о симметрии понятия противоположно равных, или антиравных, фигур. Антиравными считаются фигуры геометрически равные, но имеющие разный знак.

Чтобы составить ясное представление об антиравенстве фигур, приведем пример Шубникова: возьмем перчатки, изготовленные из кожи, окрашенной с лицевой стороны в черный, а с изнанки в белый цвет (рис. 180). Перчатка может быть: 1) правой белой с черным отворотом, 2) левой белой с черным отворотом, 3) правой черной с белым отворотом, 4) левой черной с белым отворотом.

Правую перчатку при желании можно вывернуть наизнанку и надеть на левую руку. В этом смысле каждая перчатка является черной и белой, правой и левой. При этом:

две правые белые перчатки равны;
правая белая и правая черная анти-
равны;

правая и левая белые энантиоморф-
ны;

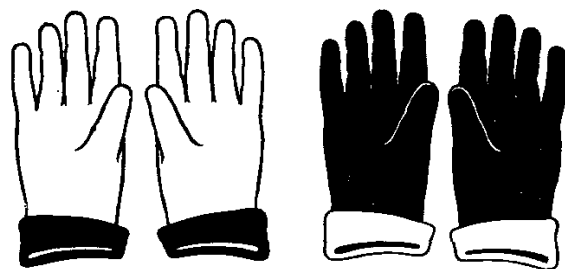
правая белая и левая черная анти-
энантиоморфны.

Напомним, что преобразование в
обычной плоскости симметрии (см.
рис. 37) связывают между собой зер-
кально равные фигуры, не поворачи-
вая их «с лица наизнанку». Преобра-
зование же в плоскости антисиммет-
рии не только переводит белую пер-
чатку в зеркально равное положение,
но и делает ее черной (рис. 181, а).
На рис. 181, б показано преобразова-
ние антисимметричной осью («анти-
осью») второго порядка, нормальной к
плоскости чертежа: черная перчатка
поворачивается на 180° в плоскости
чертежа и одновременно преобразует-
ся в белую.

Черный и белый цвета здесь симво-
лизируют изменение знака свойства,
например знака электрического заря-
да, знака спина электрона.

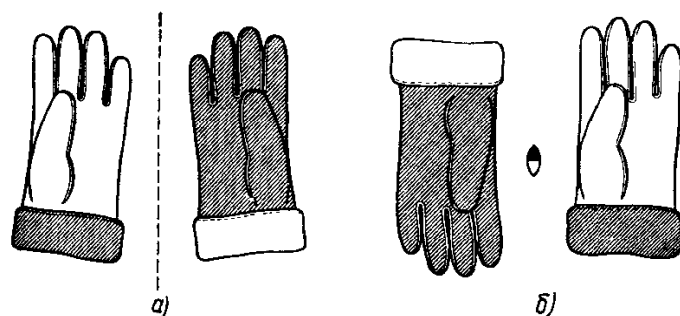
Совмещая правую белую перчатку с
правой черной, получим правую пер-
чатку, не имеющую цвета, т. е. «се-
рую». Классическое учение о симмет-
рии имело дело именно с «серыми»
фигурами. На рис. 182 сопоставлены
некоторые преобразования симметрии
и антисимметрии. В отличие от обы-
чного элемента симметрии под симво-
лом элемента антисимметрии ставят
черту.

Группы симметрии, в которые вхо-
дят операции антисимметрии, называ-
ют «черно-белыми» группами. Для ко-
нечных кристаллографических фигур
существует 58 точечных «черно-белых»
групп. Введение антисимметричной
трансляции увеличивает число ячеек
Бравэ на плоскости от пяти до десяти,
а в пространстве вместо 14 «серых»
ячеек Бравэ получается 36 трехмер-
ных «черно-белых» ячеек Бравэ.



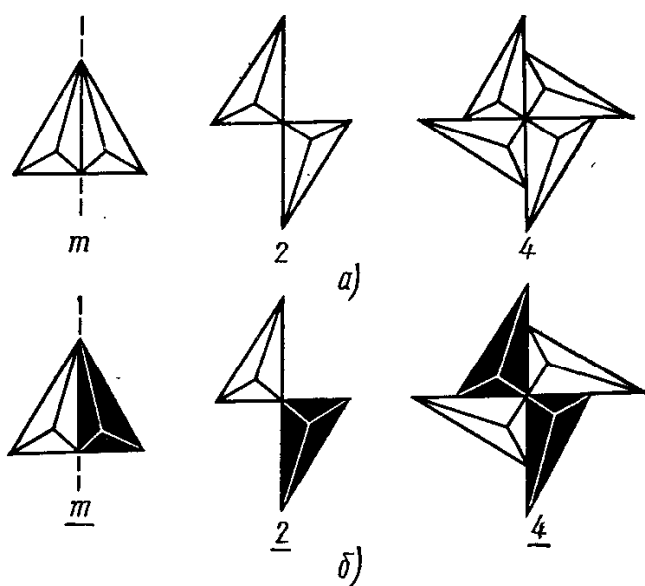
180.

Антиравные фигуры по А. В. Шубникову



181.

Преобразование плоскостью антисимметрии
(а) и осью антисимметрии второго порядка (б)



182.

Симметричные (а) и антисимметричные (б)
преобразования

Бесконечные преобразования описы-
ваются черно-белыми, или так назы-
ваемыми *Шубниковскими группами*,
их имеется 1651. В их число входят и
230 известных нам пространственных
групп.

Понятие антисимметрии играет существенную роль при определении структуры кристаллов и симметрии элементарных частиц.

Вернемся, например, к структуре сфалерита и вюрцита (см. рис. 156, 157 и цветн. рис. IV и VII), в которой заселенные тетраэдры чередуются с незаселенными.

В структуре сфалерита одинаково заселенные тетраэдры одинаково ориентированы. Есть диагональные плоскости симметрии, нет координатных плоскостей, нет центра инверсии, нет диагональных осей симметрии (см. рис. 156). Если интерпретировать заселенные и незаселенные тетраэдры как «черные» и «белые», то видно, что в структуре есть черно-белые координатные плоскости, диагональные оси второго порядка и центр. Геометрические преобразования, выполняемые с помощью элементов антисимметрии, не только переставляют тетраэдры, но и одновременно преобразуют заселенные тетраэдры в незаселенные.

В структуре вюрцита горизонтальная плоскость антисимметрии, проходящая по общему основанию каждого заселенного и пустого тетраэдров, преобразует пустой тетраэдр в заселенный и обратно (см. рис. 157).

С помощью представлений о черно-белой симметрии хорошо описываются магнитные свойства кристаллов (см. § 42).

Введя представление о многоцветном равенстве, академик Н. В. Белов создал новую главу учения о симметрии — многоцветную симметрию и затем многоцветную антисимметрию.

§ 38. СКАЛЯРНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Скалярными являются очень немногие физические свойства кристаллов. Для них нет смысла говорить о зависимости от направления. Таковы плотность,

удельная теплоемкость, температуры фазовых переходов. При фазовом переходе вещества из аморфного состояния в кристаллическое величина каждого из этих свойств меняется скачком. По числовым значениям этих величин можно характеризовать вещества, отличать их друг от друга, судить о нарушениях структуры. Специфических отличий скалярных свойств в кристаллах от тех же свойств в аморфных телах нет (за исключением их числовых значений).

Скалярное свойство изотропно и обладает максимальной симметрией. Его указательной поверхностью является сфера. Скалярная величина определяется одним числовым значением и не зависит от выбора системы координат.

Плотность вещества зависит от типа структуры, коэффициента упаковки, атомной массы, валентностей и ионных (атомных) радиусов частиц. С увеличением коэффициента упаковки возрастает плотность вещества. Так, при полиморфном переходе углерода от структуры графита к структуре алмаза, т. е. при изменении координационного числа с 3 на 4, плотность меняется от $2,2 \cdot 10^3$ до $3,5 \times 10^3$ кг/м³. Каменная соль NaCl, т. е. структура с координационным числом 6 и плотностью $2,6 \cdot 10^3$ кг/м³, под давлением порядка $20 \cdot 10^8$ Па испытывает полиморфное превращение в модификацию со структурой CsCl с к. ч. = 8 и плотностью $2,55 \cdot 10^3$ кг/м³.

Плотность кристалла ρ , его относительная молекулярная масса M_r , объем элементарной ячейки V и число молекул n в ней связаны соотношением

$$\rho = nM_r/(N_A V); \quad (4.7)$$

где N_A — постоянная Авогадро. Объем элементарной ячейки V определяется на основании рентгеновских измерений параметров решетки, а число молекул — по интенсивности интерференционных линий.

Вычисленная по формуле (4.7) величина ρ — это плотность идеального кристалла. Реальная плотность его обычно меньше этого значения из-за наличия дефектов в структуре. Реальная плотность кристаллов может быть чувствительным индикатором степени дефектности структуры. Для определения реальной плотности кристаллов применяют обычные методы измерения плотности твердых тел: метод пикнометра, гидростатическое взвешивание, метод ареометра, флотационный метод и др. Об изменениях плотности можно также судить по изменениям показателя преломления или параметра решетки.

Объемный коэффициент теплового расширения α_p при постоянном давлении равен приращению удельного объема кристалла при нагревании на 1 К:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \approx \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

Коэффициент всестороннего сжатия β_T (коэффициент сжимаемости) при постоянной температуре характеризует изменение объема кристалла при изменении внешнего всестороннего давления:

$$\beta_T = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \approx \frac{\Delta V}{\Delta p}.$$

Коэффициенты α и β тем больше, чем меньше плотность упаковки в структуре. Порядок этих величин для кристаллов обычно 10^{-5} К^{-1} для α и $10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ для β .

Теплоемкость C характеризует изменение внутренней энергии с температурой:

$$C = dF/dT.$$

На опыте обычно измеряется теплоемкость при постоянном давлении C_p , связанная с теплоемкостью при постоянном объеме C_v соотношением

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_m T / \beta,$$

где α — объемный коэффициент теплового расширения, β — коэффициент всестороннего сжатия, V_m — молярный объем, T — термодинамическая температура. Разность $C_p - C_v$ растет при повышении температуры. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов удовлетворительно описывается теорией Дебая.

Теплоемкость меняется скачком при всяком фазовом переходе. На графике зависимости теплоемкости от температуры обнаруживаются пики в области сегнетоэлектрических и ферромагнитных фазовых переходов, в случае изменения атомной упорядоченности в сплавах, при нарушении ориентации молекул в молекулярных кристаллах и т.п.

Температуры фазовых переходов — характерные физико-химические константы вещества. В частности, температура плавления соответствует переходу из кристаллического состояния в жидкое (и обратно). Кристаллические вещества плавятся при определенной, характерной температуре в отличие от аморфных веществ, которые при нагревании постепенно размягчаются и не имеют определенной температуры плавления.

Температура, или точка Кюри, T_K — это температура фазового перехода II рода, связанного с изменением свойств симметрии вещества. При T_K во всех случаях фазовых переходов исчезает какой-либо тип атомной упорядоченности, например, упорядоченность электронных спинов (сегнетоэлектрики, § 50), атомных магнитных моментов (ферромагнетики, § 42), упорядоченность в расположении атомов разных компонент сплава по узлам кристаллической решетки (фазовые переходы в сплавах). Вблизи T_K наблюдаются резкие аномалии физических свойств, например, пьезоэлектрических, электрооптических, тепловых.

Объемный коэффициент теплового расширения α_V равен утроенному коэффициенту линейного теплового расширения α_L , т. е.

$$\alpha_V = 3\alpha_L = \frac{3}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p,$$

где l — длина кристалла при температуре T .

Из теории теплоемкости Дебая выводится соотношение для коэффициента линейного расширения:

$$\alpha_L = \gamma \beta C_V / (3V_m);$$

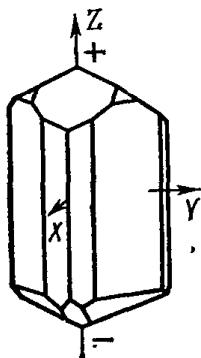
здесь C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме, β — коэффициент сжимаемости, V_m — молярный объем, γ — постоянная Грюнайзена, определяемая уравнением

$$\gamma = - \frac{d \ln \nu}{d \ln V_a},$$

где V_a — атомный объем, ν — частота колебаний атомов в решетке; для металлов значения γ лежат в пределах 1,5—2,5.

§ 39. ВЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА. ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Если в результате скалярного воздействия в кристалле возникает явление, описываемое вектором (или, наоборот, в результате векторного воздействия



183.

Схема пирозлектрического эффекта в кристаллах турмалина (класс $3m$)

возникает скалярное явление), то, очевидно, проявившееся при этом свойство кристалла векторно. Схема здесь такова:

явление = свойство $\times$ воздействие,

вектор = вектор $\times$ скаляр.

Примером векторных свойств кристаллов является пирозлектрический эффект.

Пирозлектричество — это свойство некоторых диэлектрических кристаллов изменять величину электрической поляризации при изменении температуры. В результате нагревания или охлаждения пирозлектрического кристалла на его гранях появляются электрические заряды (рис. 183). Иначе говоря, в пирозлектрическом эффекте происходит прямое преобразование теплоты в энергию электрического поля.

Пирозлектрики, у которых направление спонтанной поляризации можно изменить внешним полем, выделяют в особый класс *мягких пирозлектриков*, или *сегнетоэлектриков* (см. § 50).

Кристаллы пирозлектрических веществ — диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной), электрической поляризацией. Каждая элементарная ячейка в таком кристалле имеет диполи с нескомпенсированным электрическим моментом $\mathbf{p} = q\mathbf{l}$, где q — заряд, $|\mathbf{l}|$ — расстояние между равными, противоположными по знаку зарядами.

Если диполи ориентированы одинаково, то кристалл оказывается электрически поляризованным. Спонтанная поляризация диэлектрика на единицу объема определяется как сумма дипольных моментов в единице объема:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{p}. \quad (4.8)$$

Спонтанная поляризация $\mathbf{P}$ кристалла численно равна поверхностной плот-

ности зарядов σ на противоположных гранях кристалла, нормальных к направлению P :

$$P = \frac{1}{V} \sum_V ql = \frac{\sum q}{S} = \sigma.$$

Если кристалл достаточно долго находится при постоянной температуре, то избыточные заряды на его поверхности компенсируются из-за собственной — хотя бы и ничтожно малой — проводимости кристалла и из-за взаимодействия с заряженными ионами воздуха, и кристалл в целом не обнаруживает электрической поляризации. Если же температура всего кристалла однородно изменяется, тогда анизотропно меняются расстояния и углы между частицами, меняется существующая внутри кристалла спонтанная поляризация, смещаются электрические заряды диполей и в кристалле возникает постоянная поляризация вдоль определенного направления, называемого электрической осью. Таким образом, в результате изменения температуры ΔT , т. е. изотропного воздействия, в кристалле появляется дополнительная электрическая поляризация ΔP , т. е. векторное свойство.

Обратим внимание на то, что ΔT здесь означает не градиент температуры (т. е. вектор), а скалярное изменение температуры (нагрев или охлаждение), одинаковое для всего кристалла. Для обнаружения и измерения пирозлектрического эффекта кристалл длительно выдерживается в термостате.

Уравнение пирозлектрического эффекта (с учетом нелинейного члена) имеет вид

$$\Delta P = \gamma \Delta T + \gamma_1 \Delta T^2,$$

где ΔP — приращение спонтанной поляризации кристалла, γ , γ_1 — коэффициенты пирозлектрического эффекта, являющиеся характерными константа-

ми вещества (обычно $\gamma_1 \ll \gamma$). В дальнейшем ограничимся рассмотрением линейного пирозлектрического эффекта:

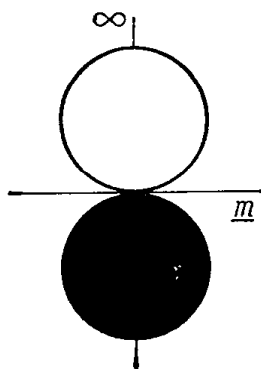
$$\Delta P = \gamma \Delta T.$$

Поскольку ΔT — скаляр, а ΔP — вектор, очевидно, γ — тоже вектор, характеризующий величину пирозлектрического эффекта. Симметрия свойства, описываемая этим вектором, должна соответствовать симметрии явления.

Вектор электрической поляризации, так же как и вектор напряженности однородного электрического поля, можно изобразить полярной стрелкой, симметрия которой отвечает предельной группе Кюри ∞m (см. рис. 175, б).

Когда диэлектрик поляризуется однородным электрическим полем, то симметрия действующего поля (т. е. симметрия полярной стрелки) влияет на симметрию явления, т. е. на поляризацию диэлектрика. В изотропном диэлектрике, помещенном в поле плоского конденсатора, вектор поляризации направлен вдоль этой полярной стрелки.

Но скалярное воздействие не может создать симметрию полярной стрелки, значит, эта симметрия должна существовать в самом кристалле. Отсюда следует, что вектор поляризации P в случае пирозлектрического эффекта должен быть параллелен единичному полярному направлению в кристалле. Если же в кристалле нет такого направления, то ни пирозэффекта, ни других векторных свойств у кристалла быть не может. Из 32 классов симметрии полярные единичные направления могут существовать лишь в 10 классах симметрии, именно в тех, где есть либо одна-единственная ось симметрии, либо одна ось и продольные плоскости симметрии.



184.

Указательная поверхность пироэффекта

Черная и белая сферы соответствуют электрическим зарядам разного знака; между ними проходит плоскость антисимметрии $\underline{m}$

Пироэлектрический эффект может проявляться только в диэлектрических кристаллах, принадлежащих к одному из десяти полярных классов симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$.

Как показано в § 34, все 10 полярных классов симметрии являются подгруппами предельной группы симметрии ∞m . Таким образом, векторное физическое свойство может существовать лишь у тех кристаллов, симметрия которых является подгруппой группы симметрии ∞m , т. е. симметрии полярного вектора. Так наглядно подтверждается принцип Нейманна, согласно которому симметрия физического свойства должна включать в себя симметрию кристалла.

Обратим внимание на то, что принадлежность кристалла к полярному классу симметрии является условием необходимым, но недостаточным для проявления пироэлектричества. Обратное заключение: «кристалл, обладающий полярной симметрией, является пироэлектриком» — было бы грубой ошибкой, так как, например, металлический кристалл не может быть пироэлектриком, хотя бы симметрия его была полярной.

Указательная поверхность пироэлектрического эффекта

Величина любого векторного свойства $|A|$ максимальна вдоль полярной оси кристалла. По любому другому направлению в кристалле величина свойства определяется проекцией вектора A на это направление. Указательная поверхность пироэлектрического коэффициента, т. е. поверхность, радиусы-векторы которой пропорциональны величине γ в данном направлении, а значит, и плотности σ зарядов, имеет вид двух сфер, соприкасающихся в начале координат. Одна из сфер соответствует положительному концу вектора γ , другая — отрицательному, поэтому их удобно изображать двухцветными (рис. 184). Такая форма указательной поверхности наглядно демонстрирует, что, во-первых, знаки возникающих зарядов на противоположных гранях пироэлектрика различны и, во-вторых, плотность зарядов меняется по закону $\sigma = \sigma_0 \cos \alpha$.

Фигура, изображенная на рис. 184, имеет плоскость симметрии, если учитывать только ее геометрию. Если же учесть и цвета (белый и черный), которые здесь символизируют положительный и отрицательный заряды, то видно, что между двумя сферами проходит плоскость антисимметрии $\underline{m}$. Символ антисимметрии указательной поверхности для пироэффекта записывается в виде

$$\frac{\infty}{m} m.$$

Проведем вывод уравнения указательной поверхности, соответствующей векторному свойству.

Задан вектор A в кристаллофизической прямоугольной системе координат X_1, X_2, X_3 . Найдем величину свойства в направлении новой оси X'_3 . Согласно формуле (4.2),

$$A'_3 = c_{13}A_1 + c_{23}A_2 + c_{33}A_3 : \quad (4.9)$$

здесь A_i — компоненты вектора A по осям

X_1, X_2, X_3, c_{ij} — направляющие косинусы оси X_i относительно оси X_j .

Проецируя вектор A на ось X_3' и обозначая x_1, x_2, x_3 — координаты конца вектора проекции A_3' , получаем

$$c_{13} = x_1/A_3', \quad c_{23} = x_2/A_3', \quad c_{33} = x_3/A_3', \quad (4.9a)$$

$$A_3' = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}. \quad (4.9b)$$

Подставляя (4.9a) и (4.9b) в (4.9), находим

$$(A_3')^2 = x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_3 A_3,$$

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - A_1 x_1 - A_2 x_2 - A_3 x_3 = 0.$$

Приведем это выражение к виду

$$(x_1 - A_1/2)^2 + (x_2 - A_2/2)^2 + (x_3 - A_3/2)^2 = \\ = A_1^2/4 + A_2^2/4 + A_3^2/4.$$

Это уравнение сферы с координатами центра, $A_1/2, A_2/2, A_3/2$ и радиусом $1/2(A_1^2 + A_2^2 + A_3^2)$, т. е. уравнение поверхности, изображенной на рис. 184.

Вектор полностью характеризуется тремя его составляющими по осям координат. Значит, для того чтобы определить пьезоэлектрический коэффициент γ кристалла, в общем случае нужно измерить три его составляющих $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ по осям координат. Иначе говоря, нужно знать модуль радиусов-векторов указательной поверхности и расположение ее относительно осей симметрии кристалла. Если величина и ориентировка $\gamma_{\max}$ известны, то для вычисления векторного свойства кристалла по любому направлению достаточно знать $\cos \alpha$, где α — угол между $\gamma_{\max}$ и выбранным направлением.

Однако, зная симметрию кристалла, можно значительно упростить измерение векторного свойства, потому что расположение указательной поверхности относительно осей симметрии кристалла и число независимых параметров векторного свойства полностью определяются симметрией кристалла.

В классах 2, 3, 4, 6, $mm2, 3m, 4mm, 6mm$ вектор любого полярного свойст-

ва должен совпадать с главной осью симметрии (с единичным полярным направлением в кристалле) и для полного знания свойства достаточно задать один его параметр A_3 , так как компоненты $A_1 = A_2 = 0$.

В классе симметрии m вектор A должен быть расположен в плоскости симметрии, т. е. $A = (0, A_2, A_3)$, но ориентировка его в плоскости неизвестна; для полного определения свойства нужно измерить два параметра.

Только в классе 1 вектор A может располагаться произвольно, т. е. для полного его определения необходимо измерить три параметра: A_1, A_2, A_3 .

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Векторными свойствами могут обладать только кристаллы, принадлежащие к одному из 10 полярных классов симметрии, т. е. классов, в которых есть единичные полярные направления.

2. Группа симметрии векторного свойства (∞m) включает в себя в качестве подгруппы все 10 полярных классов.

3. Число независимых параметров, полностью определяющих векторное свойство, составляет: 3 для триклинных кристаллов, 2 для класса m моноклинной сингонии, 1 для остальных полярных классов.

Применения пьезоэлектрического эффекта

Пьезоэлектрические кристаллы используют в качестве датчиков, регистрирующих изменение температуры с точностью вплоть до 10^{-9}°C , а также для изготовления чувствительных приемников инфракрасного излучения, датчиков ударных волн, измерителей напряжения, ячеек памяти. Устройства с пьезоэлектрическими кристаллами используются для прямого преобразо-

вания тепловой энергии (например, солнечной) в электрическую.

Так, например, пластинка турмалина [класс $3m$; пирoeлектрический коэффициент $\gamma = 1,3 \cdot 10^{-5}$ Кл/(м²·К)] толщиной 1 мм регистрирует изменение температуры 10^{-5} °С; если нагреть такую пластинку на 10° , то на ней появляется заряд с поверхностной плотностью примерно $0,5$ мкКл/м², что соответствует разности потенциалов между гранями пластинки $\sim 1,2$ кВ.

В качестве пирoeлектрических материалов применяют в основном сегнетоэлектрические кристаллы, у которых пирoeлектрический коэффициент на 1—2 порядка больше, чем у турмалина. Приведем значения пирoeлектрического коэффициента γ (Кл·м⁻²·К⁻¹) для некоторых кристаллов (при комнатной температуре):

Молибдат гадолиния	$\sim 10^{-6}$
Ниобат лития	$2 \cdot 10^{-3}$
Сегнетоэлектрическая керамика ЦТС (циклонаттитанат свинца) *	до $5 \cdot 10^{-5}$
Селенат лития	$17 \cdot 10^{-5}$
Сульфат лития	$3 \cdot 10^{-4}$
Танталат лития	$(0,8 \div 1) \cdot 10^{-4}$
Титанат бария	$(0,5 \div 1) \cdot 10^{-3}$
Турмалин	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Наблюдение пирoeлектрического эффекта и измерение его коэффициентов сильно осложняются проводимостью кристалла. Кроме того, каждый пирoeлектрический кристалл также является и пьезоэлектриком. Изменение температуры кристалла, особенно неоднородное, вызывает деформацию кристалла, а результатом деформации является пьезоэлектрическая поляризация, которая добавляется к поляризации, вызванной пирoeффектом. Различают «первичный», или «истинный»,

пирoeффект, который наблюдался бы в жестко закрепленном пирoeлектрике (невозможны деформации), и «вторичный», или «ложный», пирoeффект, который наблюдался бы в свободном кристалле (нет механических напряжений).

Если менять электрическое поле, в котором находится пирoeлектрический кристалл, то должен наблюдаться *электрокалорический эффект*, обратный пирoeлектрическому: изменение температуры пирoeлектрика, вызванное изменением приложенного к нему электрического поля. Иначе говоря, векторное воздействие вызывает скалярный эффект. Электрокалорический эффект был предсказан Липманом (1880) и Кельвином (1887) из термодинамических соображений об обратимости явлений и обнаружен вскоре экспериментально. Этот эффект очень мал: так, для пластинки турмалина толщиной 1 мм изменение напряженности поля на $1/300$ В дает изменение температуры примерно 10^{-5} °С. П. П. Кобеко и И. В. Курчатов в 1928 г. предсказали существование электрокалорического эффекта в кристаллах сегнетовой соли и экспериментально показали, что вблизи температуры Кюри у сегнетовой соли электрокалорический эффект намного больше, чем у турмалина. В дальнейшем было показано, что это явление наблюдается и у других сегнетоэлектриков и в области фазовых переходов оно может дать заметные изменения температуры. Так, в кристалле KN_2PO_4 , помещенном в сильное электрическое поле, температура фазового перехода может измениться примерно на 2° только вследствие электрокалорического эффекта.

Помимо пирoeлектрического и электрокалорического эффектов к векторным эффектам относятся теплота поляризации, т. е. изменение энтропии кристалла под действием электрического поля, и пьезоэлектричество, вызванное гидростатическим давлением.

* О сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических керамиках см. § 49.

Все векторные свойства могут наблюдаться только в кристаллах, относящихся к 10 полярным классам симметрии.

§ 40. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Поместим твердый диэлектрик в электрическое поле плоского конденсатора напряженностью E . В диэлектрике возникнет смещение электрических зарядов, характеризуемое вектором электрического смещения D или вектором поляризации P [см. формулу (4.8)]. В изотропном диэлектрике диэлектрическая проницаемость ϵ и диэлектрическая восприимчивость χ скалярны, а векторы E , D , P коллинеарны и связаны между собой соотношениями

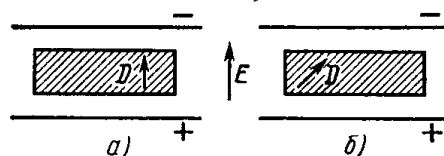
$$D = \epsilon E = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 (1 + \chi) E, \quad (4.10)$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Чтобы на опыте определить ϵ или χ для изотропного диэлектрика, достаточно измерить емкость или заряд конденсатора с диэлектриком и без него и по известной формуле емкости плоского конденсатора вычислить единственное значение искомой величины.

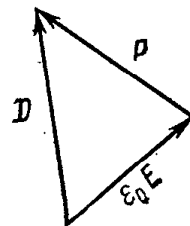
В анизотропном диэлектрике в общем случае электрические заряды смещаются не по направлению приложенного электрического поля (рис. 185) и векторы D , E и P не совпадают ни по модулю, ни по направлению (рис. 186). Поле E , направленное, например, вдоль какой-нибудь из осей координат, создаст в кристалле электрическое смещение D , имеющее компоненты в общем случае по всем трем осям координат: $D_i = f(E_1, E_2, E_3)$. Обратно: любая из компонент вектора D зависит от всех трех компонент вектора E .

Ограничимся пока случаем, когда связь между D и E в анизотропном диэлектрике линейна. (О нелинейных ди-



185.

Схема поляризации изотропного (а) и анизотропного (б) диэлектрика в поле плоского конденсатора



186.

К выводу соотношения между векторами E , D и P в анизотропном диэлектрике

электриках см. § 50.) Кроме того, будем полагать температуру постоянной и внешнее поле — статическим. Компоненты векторов D и E в кристаллофизической системе координат записываются в виде

$$\begin{aligned} D_1 &= \epsilon_{11}E_1 + \epsilon_{12}E_2 + \epsilon_{13}E_3, \\ D_2 &= \epsilon_{21}E_1 + \epsilon_{22}E_2 + \epsilon_{23}E_3, \\ D_3 &= \epsilon_{31}E_1 + \epsilon_{32}E_2 + \epsilon_{33}E_3. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Девять величин ϵ_{11} , ϵ_{12} , ..., ϵ_{33} образуют симметричный тензор второго ранга, характеризующий диэлектрическую проницаемость кристалла:

$$\epsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix}. \quad (4.12)$$

Тензор ϵ_{ij} не зависит от выбора системы координат. Переход от координатных осей X_1 , X_2 , X_3 к любой новой системе координат X_1' , X_2' , X_3' осуществляется согласно (4.5) по формуле

$$\epsilon'_{ij} = c_{i'j} c_{j'i} \epsilon_{ij}, \quad (4.13)$$

где c_{ij} — направляющие косинусы уг-

лов между старыми и новыми осями координат [см. формулу (4.3)]. Напомним, что формула (4.13) символизирует сумму, которая получится, если выписать все члены, придавая индексам i, j последовательно все значения от 1 до 3.

Поясним физический смысл каждой из компонент тензора ϵ_{ij} . Для этого зададим поле $\mathbf{E}$ так, чтобы у него была составляющая только вдоль оси X_1 , т. е. $\mathbf{E} = (E_1, 0, 0)$. В этом случае система уравнений (4.11) принимает вид

$$D_1 = \epsilon_{11}E_1, \quad D_2 = \epsilon_{21}E_1, \quad D_3 = \epsilon_{31}E_1. \quad (4.11a)$$

Это значит, что под действием внешнего поля E_1 в кристалле возникает поле с вектором электрического смещения $\mathbf{D}$, имеющим компоненты не только вдоль вектора $\mathbf{E}$, но и в поперечных направлениях. Первое из уравнений (4.11a) характеризует *продольный эффект*: поле $\mathbf{E}$, направленное вдоль оси X_1 , вызывает электрическое смещение $\mathbf{D}$ вдоль той же оси, как и в изотропной среде, а величина ϵ_{11} выражает количественное соотношение между векторами $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$. Второе и третье уравнения системы (4.11a) описывают *поперечные эффекты*, возможны лишь в анизотропной среде: поле $\mathbf{E}$, заданное вдоль оси X_1 , вызывает индукцию $\mathbf{D}$ в поперечных направлениях X_2 и X_3 , а коэффициенты ϵ_{21} и ϵ_{31} выражают здесь количественные соотношения соответственно между E_1 и D_2 или E_1 и D_3 .

Смысл остальных компонент тензора (4.11) можно пояснить аналогично, задавая поле $\mathbf{E}$ вдоль осей X_2 и X_3 .

Очевидно, любая компонента ϵ_{ij} характеризует количественное соотношение между напряженностью E_j внешнего электрического поля вдоль j -й оси координат и вызванным этим полем электрическим смещением D_i поля в кристалле вдоль i -й оси координат.

На основании закона сохранения

энергии можно показать, что тензор ϵ_{ij} симметричен, т. е.

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}. \quad (4.14)$$

Условие (4.14) означает, что если электрическое поле, направленное по оси X_1 , создает в кристалле электрическое смещение по оси X_2 , то такое же поле, направленное по оси X_2 , будет создавать такое же смещение по оси X_1 . Таким образом,

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{21}, \quad \epsilon_{13} = \epsilon_{31}, \quad \epsilon_{23} = \epsilon_{32}. \quad (4.14a)$$

Чтобы доказать соотношение (4.14), рассмотрим работу сил электрического поля по электризации кристалла. Если к плоскопараллельной кристаллической пластинке площадью S и толщиной h приложена разность потенциалов U и на ней возникают заряды с поверхностной плотностью $d\sigma$, то работа равна

$$dW = USd\sigma = E_i h S d\sigma, \quad (4.15)$$

где E_i — компонента напряженности поля, действующего по нормали к пластинке. Работа, затрачиваемая батареей на создание электрического поля в кристалле объемом v , будет

$$dA = v E_i dD_i. \quad (4.16)$$

Приравнявая выражения (4.15) и (4.16), имеем

$$E_i h S d\sigma = v E_i dD_i,$$

или, используя (4.10),

$$\begin{aligned} dW = v E_i dD_i = v (\epsilon_{11}E_1 dE_1 + \epsilon_{12}E_1 dE_2 + \\ + \epsilon_{13}E_1 dE_3 + \epsilon_{21}E_2 dE_1 + \epsilon_{22}E_2 dE_2 + \\ + \epsilon_{23}E_2 dE_3 + \epsilon_{31}E_3 dE_1 + \epsilon_{32}E_3 dE_2 + \\ + \epsilon_{33}E_3 dE_3). \end{aligned}$$

Найдем частные производные (4.15) по E_1 и E_2 :

$$\frac{1}{v} \frac{\partial W}{\partial E_1} = \epsilon_{11}E_1 + \epsilon_{21}E_2 + \epsilon_{31}E_3; \quad (4.17)$$

$$\frac{1}{v} \frac{\partial W}{\partial E_2} = \epsilon_{12}E_1 + \epsilon_{22}E_2 + \epsilon_{32}E_3. \quad (4.18)$$

Работа (4.15) является функцией только независимых переменных E_1, E_2, E_3 . Для функций такого вида порядок дифференцирования не меняет результата, т. е.

$$\frac{\partial^2 W}{\partial E_1 \partial E_2} = \frac{\partial^2 W}{\partial E_2 \partial E_1}.$$

Поэтому, дифференцируя (4.17) по E_2 , а (4.18) по E_1 , получаем

$$\frac{\partial^2 W}{\partial E_1 \partial E_2} = \frac{\partial^2 W}{\partial E_2 \partial E_1} = \epsilon_{12} = \epsilon_{21}. \quad (4.19)$$

Выписывая и дифференцируя аналогичные выражения для E_1 , E_2 , E_3 , получим все соотношения (4.14а), т. е. окончательно приходим к формуле (4.14).

На основании (4.14) тензор (4.12) можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{vmatrix} \text{ или } \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ & & \epsilon_{33} \end{vmatrix}. \quad (4.20)$$

Системы (4.12) или (4.20) показывают, что для определения диэлектрической проницаемости кристалла недостаточно произвести одно измерение, как для изотропного диэлектрика, а нужно измерить шесть компонент тензора ϵ_{ij} ; для этого, очевидно, нужно иметь шесть ориентированных срезов кристалла. Возникает вопрос: как нужно ориентировать эти срезы и нельзя ли использовать симметрию кристалла, чтобы упростить экспериментальное определение искомого тензорного свойства?

Прежде всего заметим, что тензор ϵ_{ij} как всякий симметричный тензор второго ранга можно привести к главным осям, так что в нем останутся лишь три диагональные компоненты, а остальные будут равны нулю. В главных осях тензор (4.20) принимает вид

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{vmatrix} \text{ или } \begin{vmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ & \epsilon_2 & 0 \\ & & \epsilon_3 \end{vmatrix}, \quad (4.21)$$

где ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} — главные значения компонент тензора диэлектрической проницаемости. В дальнейшем будем обозначать их как ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 .

Хотя в тензоре теперь остались лишь три главные компоненты, но число измерений, необходимых для полного определения диэлектрической проницае-

мости кристалла, не уменьшилось, потому что нужно знать три направляющих косинуса, характеризующих расположение главной системы координат относительно первоначально заданных осей координат.

Вид тензора ϵ_{ij} и ориентировка главной системы координат в кристалле зависят от симметрии кристалла.

Характеристическая поверхность тензора второго ранга

Чтобы наглядно представить анизотропию и симметрию физических свойств кристалла, описываемых тензором второго ранга, удобно воспользоваться геометрической интерпретацией этого тензора. Если какой-либо тензор A_{ij} симметричен, т. е. $A_{ij} = A_{ji}$, то тензор можно представить с помощью характеристической поверхности второго порядка (иногда ее называют квадрикой).

Известно, что общее уравнение поверхности второго порядка с центром, находящимся в начале декартовой системы координат, записывается как

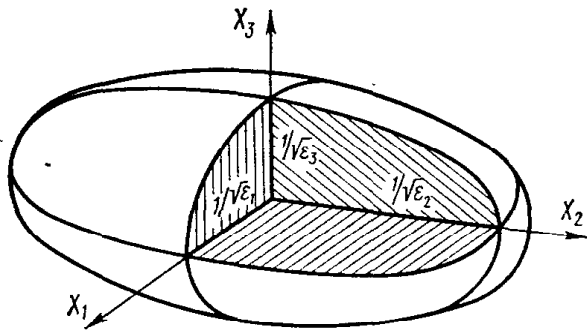
$$s_{ij}x_i x_j = 1 \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (4.22)$$

или

$$s_{11}x_1^2 + s_{22}x_2^2 + s_{33}x_3^2 + 2s_{23}x_2 x_3 + 2s_{13}x_1 x_3 + 2s_{12}x_1 x_2 = 1.$$

При переходе от системы координат X_i к новой системе X'_i коэффициенты в уравнении (4.22) преобразуются так же, как компоненты тензора второго ранга, т. е. по формулам (4.5). Поэтому если в общем уравнении поверхности второго порядка (4.22) в качестве коэффициентов s_{ij} подставить компоненты симметричного тензора второго ранга A_{ij} , то получим уравнение поверхности второго порядка, которое называется **характеристической поверхностью тензора второго ранга**.

Важным свойством поверхности второго порядка является то, что она об-



187.
Характеристическая поверхность тензора ϵ_{ij}

ладает тремя взаимно перпендикулярными главными осями. Если отнести уравнение (4.22) к главным осям, то оно принимает вид

$$A_{11}x_1^2 + A_{22}x_2^2 + A_{33}x_3^2 = 1, \quad (4.23)$$

где A_{11} , A_{22} , A_{33} — главные значения тензора второго ранга A_{ij} .

Если величины A_{11} , A_{22} , A_{33} положительны, то поверхность, определяемая уравнением (4.23), представляет собой эллипсоид, уравнение которого

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1,$$

а длины полуосей:

$$a = 1/\sqrt{A_{11}}, \quad b = 1/\sqrt{A_{22}}, \\ c = 1/\sqrt{A_{33}}. \quad (4.23a)$$

Если A_{ij} — тензор, описывающий физическое свойство кристалла, то длины полуосей характеристического эллипсоида равны значениям (4.23 а), а длина r любого радиуса-вектора характеристической поверхности равна $1/\sqrt{a_r}$, где a_r — значение величины этого свойства в направлении r . Применяя это представление к тензору диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} , находим, что его характеристическая поверхность — эллипсоид, длины главных полуосей которого равны соответственно $1/\sqrt{\epsilon_1}$, $1/\sqrt{\epsilon_2}$, $1/\sqrt{\epsilon_3}$ (рис. 187).

Уравнения (4.16) в главной системе осей координат принимают вид

$$D_1 = \epsilon_1 E_1, \quad D_2 = \epsilon_2 E_2, \quad D_3 = \epsilon_3 E_3,$$

т. е. главные оси в кристалле — это те направления, вдоль которых вектор воздействия и вектор возникающего явления совпадают по направлению. Очевидно, ориентировка главных осей в кристалле задается его симметрией.

Влияние симметрии кристалла на характеристическую поверхность

Симметрия характеристической поверхности должна отвечать симметрии физического свойства.

По принципу Нейманна группа симметрии физического свойства, а значит и каждой из этих поверхностей, должна включать в себя симметрию точечной группы кристалла. Иначе говоря, каждый элемент симметрии кристалла можно найти в группе симметрии свойства.

Для диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} , очевидно, возможны три случая, приведенные в табл. 4.3.

Случай $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$ может отвечать только кристаллам высшей категории. Группа симметрии сферы $\infty/\infty m$ является предельной группой для голоэдрического класса кубической сингонии $m\bar{3}m$, т. е. для наивысшего набора элементов симметрии (см. рис. 177). Это

Таблица 4.3

Влияние симметрии на форму характеристической поверхности тензора диэлектрической проницаемости

Кристалло- графическая категория	Значения компонент тензора	Форма поверхности
Высшая	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$	Сфера
Средняя	$\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$	Эллипсоид вращения
Низшая	$\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$	Трехосный эллипсоид

означает, что в кристаллах кубической сингонии характеристической поверхностью ϵ_{ij} является сфера, т. е. что кристаллы высшей категории изотропны в отношении диэлектрической проницаемости. Это относится не только к диэлектрической проницаемости, но и ко всем свойствам, описываемым тензором второго ранга.

Случай $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$ может отвечать только кристаллам средней категории: симметрия эллипсоида вращения ∞/m включает в себя элементы симметрии тетрагональной, тригональной и гексагональной сингоний. Ось вращения эллипсоида (ось Z) совпадает с наивысшей осью симметрии кристалла. Чтобы полностью определить диэлектрическую проницаемость кристалла средней категории, достаточно измерить всего два значения: ϵ_3 вдоль главной оси симметрии $[0001]$ или $[001]$ и $\epsilon_1 = \epsilon_2$ в плоскости базиса (0001) или (001) . Все направления в плоскости базиса в данном случае равнозначны.

Случай $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$ может отвечать только кристаллам низшей категории.

В ромбической сингонии главные оси трехосного эллипсоида совпадают с кристаллографическими осями координат. Чтобы определить этот эллипсоид, надо измерить три значения: ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} (см. табл. 4.4).

В кристаллах высшей и средней категорий и в ромбической сингонии ориентировка характеристической поверхности полностью задается кристаллографической системой координат. Значительно сложнее обстоит дело с моноклинной и триклинной сингониями, где главные оси характеристической поверхности могут и не совпадать с кристаллографической системой координат.

В моноклинной сингонии одна из осей трехосного эллипсоида совпадает с осью 2 или с нормалью к плоскости m , но эллипсоид может принимать любую ориентацию по отношению к

Таблица 4.4

Значения диэлектрической проницаемости для некоторых кристаллов

Кристалл	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
КУБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ			
LiF	9,27	—	—
NaCl	5,9	—	—
KCl	4,68	—	—
ZnS	8,2	—	—
AgCl	12,3	—	—
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ			
ZnO	8,1	8,1	8,5
CdS	9,35	9,35	10,33
ТРИГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ			
Турмалин	8,2	8,2	7,5
Кальцит	8,5	8,5	8,0
Кварц	4,5	4,5	4,6
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ			
Рутил	87,5	87,5	180
KDP(KH_2PO_4)	44,5	44,5	22,0
РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ			
HfO_3	7,2	8,0	6,9

этой фиксированной оси. Поэтому тензор (4.20) здесь имеет вид

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{vmatrix},$$

т. е. для полного определения диэлектрической проницаемости моноклинного кристалла нужно измерить четыре значения: ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} и ϵ_{12} . Повернув оси координат, можно и здесь привести тензор к виду (4.21), но число независимых параметров от этого не умень-

шится, потому что кроме трех главных компонент ϵ_{ij} нужно еще измерить угол поворота главной системы координат относительно одной фиксированной оси.

Заметим, что вид компонент тензора (4.22) зависит от принятой установки кристалла, например в моноклинной сингонии от того, как направлена ось 2 (см. § 9, табл. 1.3).

Наконец в триклинной сингонии симметрия кристалла не налагает никаких ограничений на ориентировку характеристической поверхности. Для определения свойств нужно измерять все шесть компонент тензора ϵ_{ij} . Можно и здесь привести тензор ϵ_{ij} к виду (4.21), но число независимых параметров от этого не уменьшится: кроме трех компонент ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} придется еще измерять три угла, характеризующих ориентировку главной системы координат.

Итак, запишем число независимых измерений, необходимых для полного определения диэлектрической проницаемости кристалла, как и любого свойства, характеризуемого тензором второго ранга, для различных сингоний:

кубической	1
тетрагональной, тригональной и гексагональной	2
ромбической	3
моноклинной	4
триклинной	6

Здесь наглядно видна закономерность, общая для всех физических свойств кристаллов: *анизотропия физического свойства кристалла требует для своего определения тем большего числа независимых переменных, чем ниже симметрия кристалла.*

Определение n независимых переменных на практике означает, что для измерения свойства нужно иметь n различно ориентированных срезов кристалла (см. замечание петитом на с. 188).

В пьезоэлектрических кристаллах

электрическая поляризация может возникнуть вследствие не только наложения внешнего поля $\mathbf{E}$, но и изменения температуры, а в пьезоэлектрических — вследствие механических напряжений или деформаций. В свою очередь, механические напряжения и деформации могут возникнуть в кристалле из-за теплового расширения, обратного пьезоэлектрического эффекта, электрострикции. Поэтому значения диэлектрической проницаемости, измеренные при изотермических $(\epsilon_{ij})^T$ или адиабатных $(\epsilon_{ij})^S$ условиях, где T — термодинамическая температура, S — энтропия, могут оказаться не совпадающими друг с другом.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_{ij} кристалла зависит от частоты приложенного к нему электрического поля. В прозрачных диэлектриках при частотах оптического диапазона можно полагать $\epsilon = n^2$, т. е. определять ϵ по измерениям показателя преломления n , но соотношение $n = \sqrt{\epsilon}$ хорошо выполняется лишь для молекулярных кристаллов с гомеополярной связью, т. е. с чисто электронным механизмом поляризации. В кристаллах, у которых кроме поляризации имеется и ионная поляризация, ϵ превышает n^2 . Наконец, в полярных кристаллах, где существенна роль ориентационной поляризации, соотношение $n^2 = \epsilon$ не выполняется.

§ 41. О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ, ОПИСЫВАЕМЫХ ТЕНЗОРОМ ВТОРОГО РАНГА

На примере диэлектрической проницаемости мы познакомились с аналитическим описанием и геометрической интерпретацией физических свойств кристалла, описываемых тензором второго ранга. Все эти закономерности справедливы и для всех остальных свойств, описываемых тензором второго ранга.

Свойства, описываемые тензором второго ранга, могут связывать между собой согласно условию (4.1) векторное воздействие и векторное явление. Таковы, например, диэлектрическая непроницаемость η (тензор, обратный тензору диэлектрической проницаемости ϵ), магнитная проницаемость и магнитная непроницаемость, электропроводность и обратный ей тензор электрического сопротивления, теплопроводность и обратный ей тензор теплового сопротивления.

Свойства, описываемые тензором второго ранга, могут связывать также скалярное воздействие и явление, описываемое тензором второго ранга, или наоборот. Таковы тепловое расширение, термические напряжения, напряжения, вызванные гидростатическим сжатием, коэффициенты термоэлектрического эффекта Пельтье.

Все свойства кристаллов, описываемые тензорами второго ранга, кроме термоэлектричества, являются центросимметричными, т. е. для них компоненты $a_{ij} = a_{ji}$, вследствие чего число независимых компонент тензора сокращается с 9 до 6. Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором второго ранга, показано в табл. 4.3 и 4.5. Компоненты тензора даются в главных осях.

Чтобы определить главные значения компонент тензора, надо произвести такое число независимых измерений, каково число независимых компонент тензора в кристаллографическом классе симметрии данного кристалла. Экспериментальную трудность обычно представляет измерение поперечных компонент. Зная величину свойства по главным направлениям, можно рассчитать его для любого направления или же построить характеристическую поверхность и найти длину радиуса-вектора в соответствующем направлении.

Для кристаллов средней категории

анизотропия свойства, описываемого тензором второго ранга, характеризуется отношением a_{33}/a_{11} , или, как принято обозначать, $a_{\parallel}/a_{\perp}$, где значки $\parallel$ и $\perp$ определяют параллельность главной оси симметрии или перпендикулярность ей. Так, анизотропия удельного электрического сопротивления $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ для разных веществ варьирует в пределах 0,75—1,5. Для кристаллов низшей категории анизотропия выявляется еще более резко. Например, для галлия $\rho_{33}/\rho_{11} = 3,2$, а $\rho_{33}/\rho_{22} = 7$.

В § 39 было показано, что симметрия кристалла накладывает определенные ограничения на векторные свойства кристаллов: в кристаллах, в которых нет полярных единичных направлений, не может быть свойств, описываемых вектором, т. е. тензором первого ранга.

Для физических свойств, описываемых тензором второго ранга, таких ограничений нет: кристаллы всех классов симметрии могут обладать физическими свойствами, которые описываются тензором второго ранга.

Перейдем к определению величины свойства кристалла по любому направлению с помощью характеристической поверхности. Чтобы построить указательную или характеристическую поверхность, соответствующую свойству, которое описывается тензором второго ранга, нужно измерить величину этого свойства по главным осям и определить ориентировку этих осей. Для этого надо иметь такое число ориентированных срезов и производить столько измерений, каково число независимых компонент тензора в данном кристаллографическом классе.

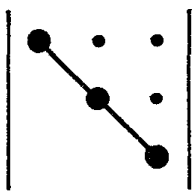
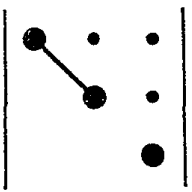
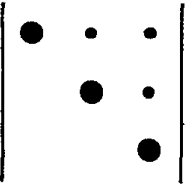
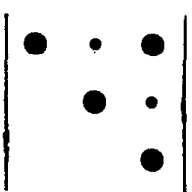
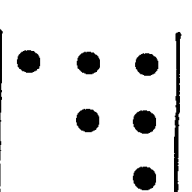
Если же компоненты по главным осям измерены, то дальше для определения величины свойства по любому другому направлению уже не надо делать ориентированных срезов и производить физические измерения: достаточно измерить графически или рассчитать аналитически модуль радиуса-вектора r в

Таблица 4.5

Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором второго ранга

Обозначения:

- компонента, равная нулю
- компонента, отличная от нуля
- равные компоненты

Категория	Сингония	Число независимых переменных	Компоненты тензора	Интернациональное стандартное изображение	Характеристическая поверхность
Высшая	Кубическая	1	a_{11} 0 0 a_{11} 0 a_{11}		Сфера
Средняя	Тригональная Гексагональная Тетрагональная	2	a_{11} 0 0 a_{11} 0 a_{33}		Эллипсоид вращения вокруг главной оси симметрии
Низшая	Ромбическая	3	a_{11} 0 0 a_{22} 0 a_{33}		Трехосный эллипсоид с осями, параллельными кристаллографическим осям
	Моноклинная	4	a_{11} 0 a_{13} a_{22} 0 a_{33}		Трехосный эллипсоид, одна ось которого совпадает с кристаллографической осью
	Триклинная	6	a_{11} a_{12} a_{13} a_{22} a_{23} a_{33}		Трехосный эллипсоид, ориентировка не задана

этом направлении: для указательной поверхности $r_{ij} = |A_{ij}|$, для характеристической $r_{ij} = 1/\sqrt{A_{ij}}$, где A_{ij} — компонента тензора, описывающего данное свойство. Если известны компоненты тензора A_{ik} по главным осям, то величина A_{ij} находится по формуле

$$A_{ij} = c_{ij} c'_{ik} A_{ik}, \quad (4.24)$$

где c_{ij} — направляющие косинусы данного радиуса-вектора.

Нередко приходится решать задачу, например, такого типа: задано внешнее электрическое поле E , найти электрическое смещение D поля, возникшего в кристалле. Для решения используется основное свойство радиуса-вектора и нормали характеристической поверхности.

Это общее свойство характеристической поверхности записывается так: если векторы A и B связаны между собой соотношением $B_i = s_{ij} A_j$, где s_{ij} — тензор второго ранга, и если радиус-вектор r характеристической поверхности тензора s_{ij} проведен параллельно вектору A , то направление вектора B совпадает с нормалью к плоскости, касательной к характеристической поверхности в точке выхода вектора r .

Рассмотрим характеристический эллипсоид (рис. 188), приведенный к главным осям:

$$\epsilon_{11} x_1^2 + \epsilon_{22} x_2^2 + \epsilon_{33} x_3^2 = 1.$$

Проведем радиус-вектор r с направляющими косинусами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ в направлении вектора E , имеющего компоненты $E\alpha_1, E\alpha_2, E\alpha_3$. Так как $D = \epsilon E$, очевидно, компоненты вектора D будут

$$D_1 = \epsilon_{11} E \alpha_1, \quad D_2 = \epsilon_{22} E \alpha_2, \quad D_3 = \epsilon_{33} E \alpha_3,$$

т. е. его направляющие косинусы β_i должны быть

$$\beta_1 = \epsilon_{11} \alpha_1, \quad \beta_2 = \epsilon_{22} \alpha_2, \quad \beta_3 = \epsilon_{33} \alpha_3. \quad (4.1)$$

Проведем плоскость S , касательную к поверхности в точке P выхода радиуса-вектора r ; координаты точки P : $r\alpha_1, r\alpha_2, r\alpha_3$. Уравнение плоскости, касательной в точке P , записываем как

$$r\alpha_1 \epsilon_{11} x_1 + r\alpha_2 \epsilon_{22} x_2 + r\alpha_3 \epsilon_{33} x_3 = 1.$$

Значит, нормаль N в этой плоскости задается направляющими косинусами

$$\epsilon_{11} \alpha_1, \quad \epsilon_{22} \alpha_2, \quad \epsilon_{33} \alpha_3. \quad (4.11)$$

Сравнивая выражения (4.1) и (4.11), видим, что направляющие косинусы нормали N к плоскости S и вектора D одинаковы, т. е. векторы N и D коллинеарны.

§ 42. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

В изотропном магнитном материале, помещенном в магнитное поле напряженности H , намагниченность J и магнитная индукция B связаны соотношениями

$$B = \mu_0 H, \quad J = \psi H,$$

$$\mu = 1 + \psi,$$

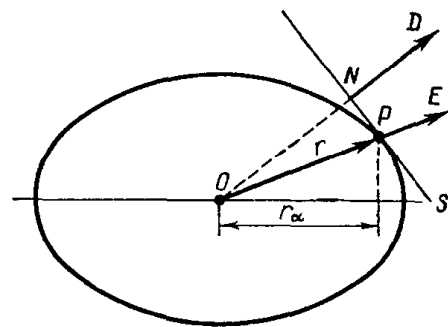
где μ — магнитная проницаемость среды, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, ψ — магнитная восприимчивость среды.

В кристаллах в общем случае векторы B и H не коллинеарны, поэтому

$$B_i = \mu_{ij} H_j,$$

где μ_{ij} — тензор магнитной проницаемости.

Магнитная проницаемость в кристаллах, так же как и обратная ей магнитная восприимчивость, — симметричный тензор второго ранга, который можно описывать с помощью преобразований и наглядных представлений, изложенных в § 40, 41. Так же как для диэлектрической проницаемости, на



188.

К выводу соотношения между радиусом-вектором и нормалью характеристической поверхности

основании закона сохранения можно показать, что

$$\mu_{ij} = \mu_{ji}$$

т. е. тензор магнитной проницаемости симметричен, значит, в общем случае он полностью задается шестью компонентами, а в главной системе координат — тремя компонентами:

$$\mu_{ij} = \begin{vmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{vmatrix}.$$

Таковы же условия для тензора магнитной восприимчивости. У диамагнитных веществ магнитная восприимчивость отрицательна, у парамагнитных — положительна.

Для диа- и парамагнетиков ψ — константа вещества, не зависящая от магнитного поля. Согласно табл. 4.5, кристаллы кубической сингонии изотропны в отношении магнитных свойств, а в кристаллах средней категории анизотропия магнитных свойств характеризуется отношением $\psi_{\parallel}/\psi_{\perp}$ или разностью $\psi_{\parallel} - \psi_{\perp}$ (т. е. разностью значений ψ , измеренных в направлении параллельно и перпендикулярно главной оси симметрии). Эта анизотропия особенно заметна у кристаллов со слоистой структурой.

В ферромагнитных материалах магнитная восприимчивость резко зависит от индукции внешнего магнитного поля и может достигать очень больших значений. Способность монокристалла к намагничиванию анизотропна: в кристаллах существуют направления благоприятные и не благоприятные для намагничивания. Так, в α -железе, имеющем объемно-центрированную кубическую структуру (см. рис. 99), направление $\langle 100 \rangle$ — самое благоприятное для намагничивания, а $\langle 111 \rangle$ — самое неблагоприятное. У никеля, обладающего гранецентрированной кубической структурой типа меди (см.

рис. 146), направление легкого намагничивания параллельно $\langle 111 \rangle$, а гексагональный кобальт, имеющий структуру типа магния (см. рис. 148), легко намагничивается вдоль $[0001]$. Если учесть возможность параллельной или антипараллельной ориентировки атомных спинов, то видно, что у никеля будет 8 направлений легкого намагничивания, у железа — 6, а у кобальта — только 2.

Высокие значения магнитной восприимчивости ферромагнетиков объясняются тем, что в ферромагнитном кристалле имеются *домены* — области самопроизвольной намагниченности. Внутри каждого домена все магнитные моменты атомов расположены параллельно, поэтому домен намагничен до насыщения. Намагниченность кристалла в целом представляет собой векторную сумму магнитных моментов доменов. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты доменов ориентированы так, что сумма этих моментов равна нулю (рис. 189, а). Под действием внешнего поля $\mathbf{H}$ происходит либо рост благоприятно ориентированных доменов (рис. 189, б), либо поворот их магнитных моментов к тому из направлений легкого намагничивания, которое составляет наименьший угол с полем (рис. 189, в), вследствие чего и растет общая намагниченность кристалла. Полная энергия кристалла повышается, когда домены ориентируются параллельно, и понижается, когда ориентировка доменов такова, что их магнитные моменты компенсируют друг друга.

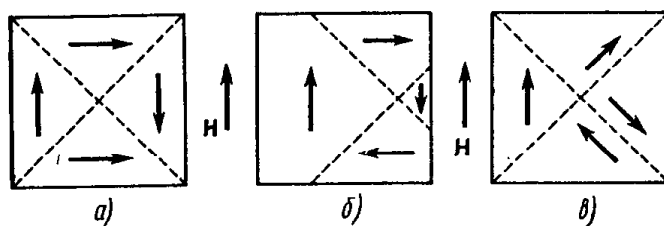
Спонтанная намагниченность ферромагнетика падает с повышением температуры и при некоторой, характерной для каждого материала температуре, — *температуре (точке) Кюри* T_K , становится равной нулю. При температурах выше T_K упорядоченное расположение магнитных моментов атомов полностью разрушается и ферромаг-

нитные свойства исчезают. Кристалл становится парамагнетиком.

Между доменами существует доменная граница (стенка), т. е. пограничная область, в которой магнитные моменты плавно меняют свою ориентацию (рис. 190). Доменные стенки ферромагнитного кристалла можно наблюдать, если на полированную поверхность ферромагнетика нанести суспензию с мелкоизмельченным ферромагнитным порошком, который, притягиваясь к доменным стенкам, оседает на них и позволяет увидеть контуры доменов (рис. 191).

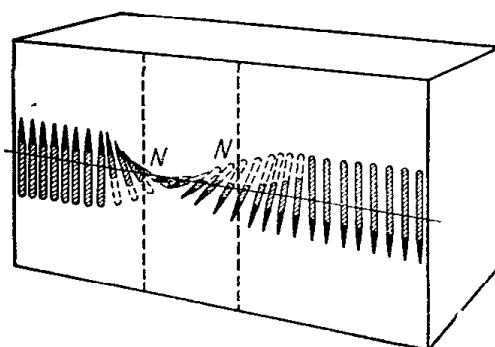
Вещества, в которых магнитные моменты соседних атомов ориентированы антипараллельно, обладают антиферромагнетизмом. Особенно интересны материалы со структурой шпинели (см. § 30). Для этой структуры характерна анионная плотная упаковка и две катионные подрешетки (см. рис. 163, 166 и цветн. рис. VI). Между катионами, находящимися в узлах каждой из этих двух подрешеток, существует сильное обменное взаимодействие, так что магнитные моменты обеих подрешеток ориентированы антипараллельно. Поскольку число занятых октаэдрических и тетраэдрических пустот между шарами в структуре неодинаково, магнитные моменты двух катионных подрешеток тоже неодинаковы: суммарный магнитный момент в одном направлении может оказаться больше, чем в антипараллельном направлении. Появление самопроизвольной намагниченности как разности магнитных моментов называют *ферромагнетизмом* или *нескомпенсированным антиферромагнетизмом*.

Металлические ферромагнетики имеют высокую электропроводность. В технике высоких частот, где необходимо снижать потери на вихревые токи, особое значение имеют ферриты — неметаллические магнитные материалы с малой электропроводностью. Из них



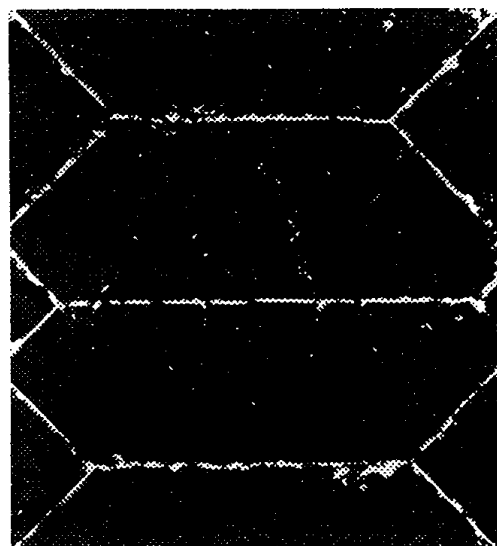
189.

К объяснению процесса намагничивания ферромагнетика во внешнем магнитном поле напряженностью H .



190.

Схема ориентации магнитных моментов в доменной стенке NN



191.

Доменные стенки в монокристалле кремнистого железа

Увеличение 30х

особенно интересны ферриты типа шпинели и прозрачные ферриты типа граната. Элементы из ферритов применяются в ЭВМ, высокочастотных сердечниках трансформаторов, магнитной звукозаписи, магнитных усилителях и т. д.

Симметрия ферромагнитных кристаллов исчерпывающе описывается Шубниковскими группами антисимметрии (см. § 37). Роль «черного» и «белого» играют положительный и отрицательный спины электронов. 58 черно-белых точечных групп симметрии совпадают с группами магнитной симметрии кристаллов. Для магнитных структур операция антисимметрии представляет собой симметричную операцию с одновременным обращением направления спина. Обычная операция симметрии без отражения или инверсии преобразует магнитный момент как полярный вектор. Зеркальное отражение меняет направление вектора, а преобразование антисимметрии меняет еще и его знак. Поэтому операции антисимметрии имеют существенное значение при анализе структуры магнитных кристаллов.

§ 43. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Представим себе внутри кристалла точечный источник тепла, от которого по всем направлениям распространяется тепловой поток. По истечении некоторого времени t в кристалле установится стационарное распределение температур.

Точки, в которых температура одинакова, образуют замкнутые изотермические поверхности, имеющие форму эллипсоидов: трехосного в кристаллах низшей категории, эллипсоида вращения — в кристаллах средней категории, сферы — в кубических кристаллах.

Тепловой поток Q в любой сплошной среде описывается уравнением теплопроводности.

$$Q = -k \frac{\partial T}{\partial x} = -k \text{ grad } T, \quad (4.25)$$

где k — коэффициент теплопроводности, т. е. количество теплоты, перенесенное в 1 с сквозь поверхность площадью S , перпендикулярную направлению теплового потока при градиенте температуры, равном единице, на единицу длины. В кристаллах тепловой поток в общем случае не параллелен градиенту температуры и уравнение (4.25) имеет вид

$$Q_i = -k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j},$$

т. е. каждая компонента вектора теплового потока связана с каждой компонентой вектора $\text{grad } T$, а коэффициент теплопроводности — симметричный тензор второго ранга. Влияние симметрии кристалла на этот тензор полностью описывается табл. 4.5.

Изотермические поверхности представляют собой характеристические поверхности тензора коэффициентов теплопроводности. Анизотропию теплопроводности в кристаллах средней категории характеризуют отношением $k_{\parallel}/k_{\perp}$, где $k_{\perp}$ — теплопроводность в плоскости (001), $k_{\parallel}$ — теплопроводность вдоль направления [001], т. е. вдоль главной оси симметрии (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Анизотропия коэффициентов теплопроводности для некоторых кристаллов средней категории

Вещество	Сингония	$k_{\parallel}/k_{\perp}$
Графит	Гексагональная	0,25
Дигидрофосфат аммония ADP	Тетрагональная	1,35
Кальцит	Тригональная	0,86
Кварц	»	0,64
Рутил	Тетрагональная	1,56
Сапфир	Тригональная	0,92
Цинк	Гексагональная	0,94

Наибольшие значения коэффициента теплопроводности соответствуют обычно направлениям плотнейшей упаковки. Особенно резкая анизотропия теплопроводности наблюдается в слоистых и цепочечных структурах; так, в графите (класс $6/mmm$; см. рис. 153) теплопроводность вдоль слоев (0001) в четыре раза больше, чем по нормали к слоям. Для слюды ($2/m$), структура которой характеризуется слоистостью вдоль (001), имеем $k_{[100]}/k_{[001]}=5,8$ и $k_{[010]}/k_{[001]}=6,3$, т. е. еще более резкую анизотропию. У антимонита Sb_2S_3 , у которого резко выражена цепочечная структура вдоль оси c , $k_{[100]}/k_{[001]}=0,47$ и $k_{[010]}/k_{[001]}=0,29$.

Теплопроводность кристаллов уменьшается при повышении температуры и меняется скачком, если происходит фазовый переход I рода.

Отметим еще, что на коэффициент теплопроводности кристаллов существенно влияет дефектность структуры, т. е. наличие мозаичности, точечных дефектов, примесей.

Теплопроводность вещества в кристаллическом состоянии обычно больше, чем в аморфном. Например, у плавленого кварца теплопроводность k примерно в 10 раз меньше, чем $k_{\parallel}$, и в 6 раз меньше, чем $k_{\perp}$ у кристаллического кварца.

§ 44. ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ

Распространение электромагнитного поля в любой среде определяется уравнениями Максвелла:

$$\text{rot } \mathbf{H} = \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{J}, \quad \text{div } \mathbf{D} = \rho,$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0,$$

уравнением Пойнтинга для потока энергии

$$\mathbf{P} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$$

и уравнениями связи, характеризующими свойства среды:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{J} = j \mathbf{E}.$$

Здесь $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ — векторы напряженности электрического и магнитного полей, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ — векторы электрического смещения и магнитной индукции тех же полей, $\mathbf{J}$ — вектор плотности тока. В непроводящей среде в отсутствие свободных зарядов проводимость j и плотность зарядов ρ равны нулю.

Диэлектрическая ϵ и магнитная μ проницаемости и проводимость j в изотропной среде — скаляры, в анизотропной — тензоры второго ранга. Проницаемости ϵ и μ зависят от частоты поля. Для прозрачных диэлектриков можно принять $\mu=1$.

Из уравнений Максвелла следует, что в непроводящей, непоглощающей диэлектрической среде в оптическом диапазоне частот выполняются следующие основные условия:

электромагнитное поле распространяется в пространстве в виде плоской волны;

электромагнитные волны поперечны: $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ нормальны к направлению распространения волны;

векторы $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ взаимно перпендикулярны и колеблются в фазе;

векторы $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ и $\mathbf{P}$ образуют правую тройку векторов;

векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{H}$ лежат в плоскости волнового фронта. В изотропном теле $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ совпадают по направлению.

В прозрачном диэлектрике, если $\mu=1$, показатель преломления $n=\sqrt{\epsilon}$ (если n и ϵ измеряются на одинаковых частотах).

Если свет не поляризован, то векторы $\mathbf{H}$ и $\mathbf{E}$, оставаясь все время взаимно перпендикулярными, могут не-

прерывно менять свои направления в плоскости, нормальной к направлению распространения волны. У линейно-поляризованного (плоскополяризованного) света направления векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ остаются постоянными, меняется во времени только величина этих векторов.

Плоскостью поляризации называют плоскость, в которой лежат векторы $\mathbf{N}$ и $\mathbf{H}$, *направлением поляризации* — направление $\mathbf{H}$, а *плоскостью колебаний* — плоскость, в которой лежат векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{N}$, где $\mathbf{N}$ — волновая нормаль, т. е. вектор нормали к фронту волны.

Свойства электромагнитных волн в анизотропной среде можно с одинаковым правом характеризовать любой тройкой взаимно ортогональных векторов $\mathbf{D}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{N}$ или $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{P}$.

Волновая поверхность

Волновой поверхностью называется геометрическое место точек, до которых за время t волна доходит в одинаковой фазе, а *волновым фронтом* в момент t — плоскость, касательная к волновой поверхности. Для волны, идущей от точечного источника в изотропной среде, волновая поверхность — сфера.

Фазовая, или *лучевая*, *скорость* волны v_s — это скорость перемещения волнового фронта. Вектор $\mathbf{v}_s$ направлен по нормали к фронту волны, т. е. коллинеарен вектору волновой нормали $\mathbf{N}$. *Групповая*, или *нормальная*, *скорость* волны v_N — это скорость передачи энергии. Вектор $\mathbf{v}_N$ коллинеарен вектору Пойнтинга $\mathbf{P}$, или, проще говоря, направлению луча. В изотропной среде все векторы $\mathbf{v}_N$, $\mathbf{v}_s$, $\mathbf{N}$ и $\mathbf{P}$ коллинеарны.

Показатель преломления среды $n = c/v$. Здесь v — фазовая скорость, c — скорость света в вакууме. Для изотропных тел, если не велика дисперсия, можно пренебречь различием v_N и v_s .

В изотропной среде как для v_N , так и для v_s удовлетворяется закон Снеллиуса — Декарта: $n = \sin i / \sin r$ (i — угол падения, r — угол преломления); луч падающий, луч преломленный и нормаль к плоскости падения лежат в одной плоскости.

В анизотропной среде

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j, \quad E_i = \eta_{ij} D_j.$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ и обратная ей диэлектрическая непроницаемость η — тензоры второго ранга, а значит, в общем случае в кристалле векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ не коллинеарны. Условие ортогональности и однофазности векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ сохраняется и в анизотропной среде. Однако, поскольку $\mathbf{D} \perp \mathbf{H}$, а $\mathbf{E} \perp \mathbf{P}$, векторы волновой нормали $\mathbf{N}$ и потока энергии $\mathbf{P}$ в общем случае не коллинеарны, а значит и скорости — фазовая $\mathbf{v}_s$ и групповая $\mathbf{v}_N$ — тоже не коллинеарны. В анизотропной среде луч (направление потока энергии) и нормаль к волновому фронту (направление распространения волнового фронта) в общем случае не совпадают. Векторы $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{P}$ составляют правую тройку ортогональных векторов, так же как и $\mathbf{D}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{N}$, но эти тройки не коллинеарны.

Электромагнитная волна в кристалле тоже поперечна, но в плоскости волнового фронта лежат только векторы электрического смещения $\mathbf{D}$, а векторы напряженности $\mathbf{E}$ не обязательно находятся в этой плоскости (рис. 192). Степень несовпадения векторов $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ зависит от свойств среды, а именно от диэлектрической проницаемости ϵ или от обратного ей тензора диэлектрической непроницаемости η .

В § 40 показано, что ϵ и η — симметричные тензоры второго ранга, форма которых определяется симметрией кристалла (см. табл. 4.5):

для кристаллов высшей категории $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3$; $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$;

для кристаллов средней категории
 $\eta_1 = \eta_2 \neq \eta_3$; $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$;

для кристаллов низшей категории
 $\eta_1 \neq \eta_2 \neq \eta_3$; $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$.

Отсюда следует, что симметрия оптических свойств кристалла всецело определяется его кристаллографической категорией.

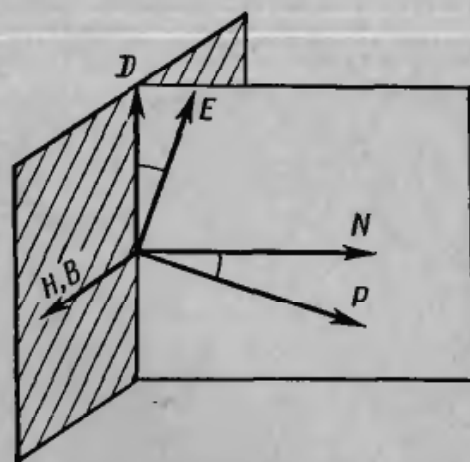
В кристаллах высшей категории, где все значения ϵ (или η) одинаковы, векторы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ всегда коллинеарны. В отношении оптических свойств (как и в отношении всех других свойств, характеризующих тензорами второго ранга) кристаллы высшей категории изотропны.

В кристаллах низшей и средней категории распространение света анизотропно. Луч света, падающий на такой кристалл, испытывает двойное преломление и поляризуется: по любому направлению в кристалле распространяются два плоскополяризованных луча с разными скоростями v' и v'' , разными показателями преломления n' и n'' и взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации (рис. 193).

Луч и нормаль к волновому фронту в кристалле не совпадают по направлению. Векторы фазовой и групповой скоростей неколлинеарны. Волновые поверхности в общем случае несферичны. Это можно показать, решая уравнения Максвелла.

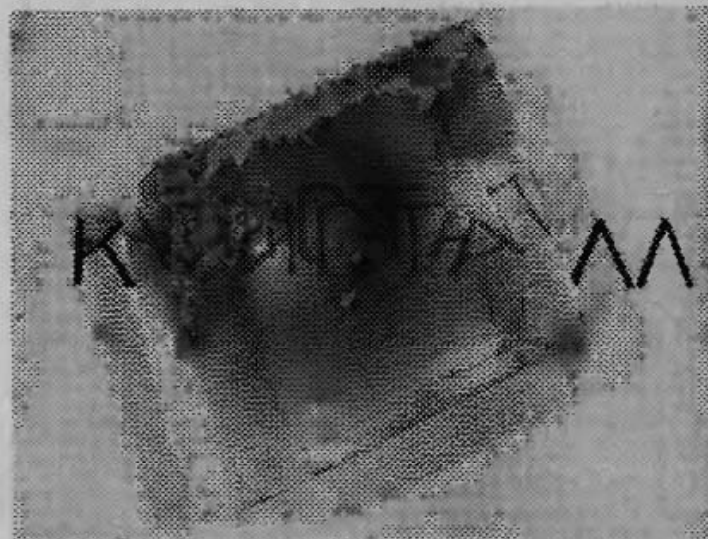
Показатели преломления и скорости волн и лучей в кристалле — величины не тензорные, но соотношения между ними зависят в конечном счете от симметрии тензора диэлектрической проницаемости ϵ или диэлектрической непроницаемости η . Соответственно от симметрии тензоров ϵ и η зависит и форма волновых поверхностей в кристаллах*.

* Обращаем внимание на смысл используемых в этой главе обозначений: n_1, n_2, n_3 — главные показатели преломления; n' и n'' — по-



192.

Расположение векторов $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{N}$, $\mathbf{P}$ в электромагнитной волне, распространяющейся в анизотропном прозрачном диэлектрике



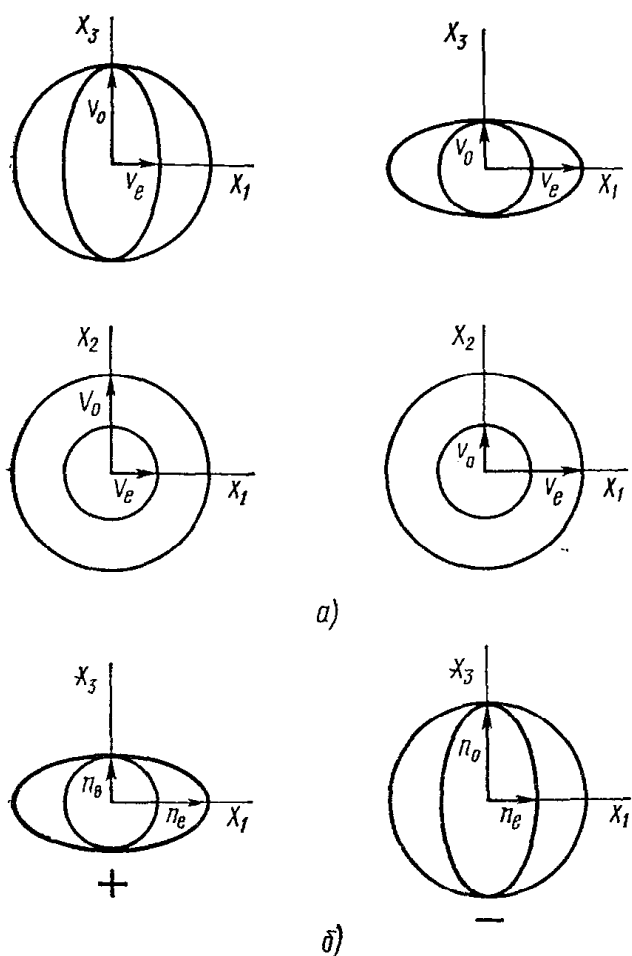
193.

Двойное лучепреломление в кристалле исландского шпата

В кристаллах высшей категории волновая поверхность — сфера. Кристаллы кубической сингонии оптически изотропны ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$; $n_1 = n_2 = n_3 = n$).

Заметим, что внешние электрические или механические воздействия, меняющие, согласно принципу Кюри, симметрию кристалла, мо-

казатели преломления двух волн, распространяющихся по одному (любому) направлению в кристалле.



194.

Сечения волновой поверхности (а) и показательной поверхности показателей преломления (б) одноосных кристаллов

Слева кристалл одноосный положительный, справа — одноосный отрицательный

гут вызвать двойное лучепреломление и в кубических кристаллах (см. электрооптический и пьезооптический эффекты, § 51 и 53, а также рис. 178 и 179).

В кристаллах средней категории ($\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$, $n_1 = n_2 \neq n_3$, $n_1 = n_2 = n_o$, $n_3 = n_e$) волновая поверхность — двойная, состоящая из сферы и эллипсоида (рис. 194). Световая волна в этих кристаллах распадается на две: *обыкновенную волну*, для которой скорость v_o и показатель преломления n_o не зависят от направления распространения волны, и *необыкновенную волну*, для которой скорость v_e и показатель

преломления n_e в разных направлениях различны*.

Сфера и эллипсоид касаются друг друга в двух точках, которые определяют направление *оптической оси*, совпадающей с главной осью симметрии кристалла. Волна, распространяющаяся вдоль оптической оси, не испытывает двойного преломления. Кристаллы средней категории *оптически одноосны*. Принято считать одноосные кристаллы *оптически положительными*, если $n_e > n_o$, т. е. $v_e < v_o$, и *оптически отрицательными*, если $n_e < n_o$, т. е. $v_e > v_o$.

Названия обыкновенного и необыкновенного лучей связаны с законами их преломления. Обыкновенный луч (*о*) подчиняется обычному закону Снеллиуса — Декарта: $n_o = \sin i / \sin r_o$, $n_o = \text{const}$; лучи падающий и преломленный и перпендикуляр к плоскости падения лежат в одной плоскости. Необыкновенный луч (*е*) ведет себя необычно: $n_e = \sin i / \sin r_e$, но $n_e \neq \text{const}$; для разных направлений падения n_e имеет различные значения; кроме того, луч преломленный может не лежать в плоскости падения.

Лучи *о* и *е* поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях: луч *о* — в главной плоскости кристалла, луч *е* — в перпендикулярной ей плоскости. Главной плоскостью называется плоскость, проведенная через падающий луч и оптическую ось.

В кристаллах низшей категории ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$, $n_1 \neq n_2 \neq n_3$) волновая поверхность представляет собой поверхность четвертого порядка. Сечения этой поверхности координатными плоскостями показаны на рис. 195. Поверхность состоит из сфер и эллипсоидов, частично пересекающихся. В плоскости $X_1 O X_2$ круг вписан в эл-

* Стандартные международные обозначения: *о* — ordinaire (франц.) — обыкновенный, *е* — extraordinaire — необыкновенный.

эллипс, а в плоскости X_2OX_3 , наоборот, эллипс вписан в круг. В плоскости X_1OX_3 круг и эллипс пересекаются в четырех точках, определяющих направления *бирадиалей*, т. е. тех двух направлений RR в кристаллах низшей категории, вдоль которых лучевые скорости одинаковы. Кристаллы низшей категории *оптически двуосны*.

Из-за неколлинеарности фазовой и групповой скоростей направление, в котором $v' = v''$, не совпадает с направлением, в котором $n' = n''$. Показатели преломления одинаковы для волн, распространяющихся вдоль двух направлений *бинормалей*, или *оптических осей* кристалла. (Определение понятия бинормали дано позже при описании оптической индикатрисы.)

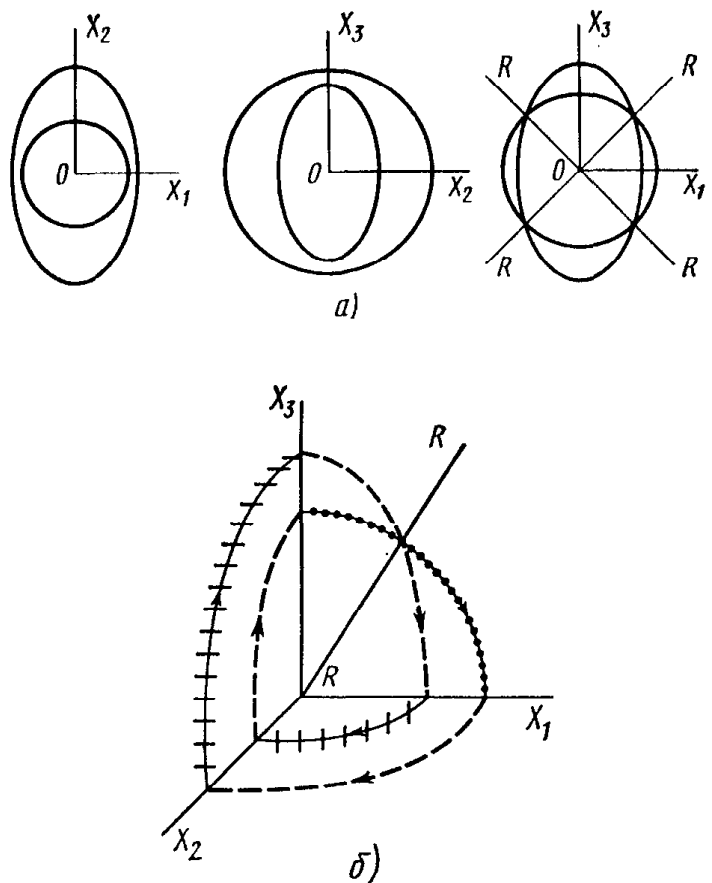
В двуосных кристаллах оба луча необыкновенные: лучи падающий и преломленный не обязательно лежат в одной плоскости и показатели преломления в разных направлениях различны. Плоскости колебаний зависят от направления лучей. Их тоже удобнее определять по оптической индикатрисе.

Итак, световая волна в кристалле раздваивается и поляризуется. В каждом направлении распространяются две плоскополяризованные волны с разными показателями преломления n' и n'' , и плоскости поляризации обеих волн взаимно перпендикулярны: $D_1 \perp D_2$. Значения n' и n'' и ориентировку плоскостей поляризации находят с помощью оптической индикатрисы.

Оптическая индикатриса

Оптическая индикатриса — это характеристическая поверхность тензора диэлектрической непроницаемости, т. е. эллипсоид, определяемый уравнением

$$\eta_{ik}x_ix_k = 1. \quad (4.26)$$



195.

Сечения волновой поверхности двуосных кристаллов координатными плоскостями (а) и один из квадрантов волновой поверхности (б). Черточками и точками показаны направления векторов поляризации волны; точки означают, что векторы поляризации перпендикулярны плоскости чертежа

Центральное сечение этого эллипсоида плоскостью волнового фронта представляет собой эллипс

$$\eta_{11}x_1^2 + \eta_{22}x_2^2 + 2\eta_{12}x_1x_2 = 1,$$

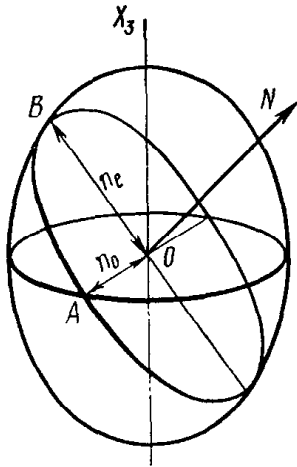
главные оси которого можно найти из системы уравнений:

$$(\eta_{11} - 1/n^2)D_1 + \eta_{12}D_2 = 0;$$

$$\eta_{21}D_1 + (\eta_{22} - 1/n^2)D_2 = 0;$$

$$\eta_{33}D_3 = 0.$$

Поскольку тензор диэлектрической непроницаемости η является обратным тензору диэлектрической проницаемости ϵ , а показатель прелом-



196.

К объяснению оптической индикатрисы

ления и диэлектрическая проницаемость (в области оптических частот) связаны соотношением $n = \sqrt{\epsilon}$, то, очевидно, уравнение (4.26) в главных осях можно записать в виде

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1. \quad (4.27)$$

Отсюда следует, что оптическая индикатриса — эллипсоид, полуоси которого равны значениям показателей преломления n_1, n_2, n_3 , измеренным вдоль главных осей кристалла. Центральное сечение оптической индикатрисы, нормальное к направлению распространения волны, — это эллипс, длины полуосей которого равны показателям преломления n' и n'' двух волн, распространяющихся вдоль этого направления. Направления полуосей этого эллипса определяют соответственно направления колебаний D_1 и D_2 этих волн.

Оптическая индикатриса одноосного кристалла показана на рис. 196; ON — направление распространения волны (нормаль к фронту волны). Центральное сечение, нормальное к ON , имеет форму эллипса. Полуоси эллипса OA и OB по величине равны

показателям преломления n' и n'' двух волн, распространяющихся по направлению ON . Соответственно скорости этих волн равны: $v' = c/n'$ и $v'' = c/n''$. Для волны с показателем преломления n' плоскость колебаний проходит через OA и ON , для волны с n'' — через OB и ON . Таким образом, полуоси эллипса центрального сечения индикатрисы, нормального к направлению распространения волн, по величине равны показателям преломления, а по направлению отвечают направлениям колебаний для двух волн, распространяющихся вдоль волновой нормали.

Зная величины полуосей оптической индикатрисы, ее форму и ориентацию в кристалле, можно определить скорости, показатели преломления и плоскости колебаний для волн, распространяющихся в кристалле в любом направлении.

Абсолютные значения полуосей оптической индикатрисы — характерные параметры вещества. Напомним, что они зависят от частоты колебаний электромагнитного поля.

Форма и ориентировка индикатрисы полностью определяется симметрией кристалла (см. табл. 4.5 и 4.7).

Подчеркнем, что хотя форма и ориентация индикатрисы подчиняются тем же ограничениям, что и характеристическая поверхность для любого свойства, описываемого тензором второго ранга, но индикатриса не является характеристической тензорной поверхностью, поскольку n — не тензорная величина.

В кристаллах высшей категории $n_1 = n_2 = n_3$ оптическая индикатриса — сфера, все центральные сечения — окружности, все показатели преломления равны друг другу.

Фазовая и групповая скорости одинаковы, нет двойного лучепреломления.

В кристаллах средней категории $n_1=n_2=n_o$, $n_3=n_e$, поэтому уравнение оптической индикатрисы (4.27) принимает вид

$$\frac{x_1^2 + x_2^2}{n_o^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1.$$

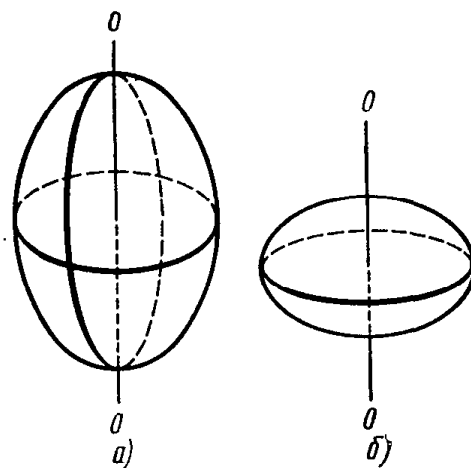
Оптическая индикатриса — эллипсоид вращения, а ось вращения совпадает с главной осью симметрии кристалла. Главное сечение эллипсоида, нормальное к оси вращения, — круг. В направлении главной оси симметрии луч света не испытывает двойного преломления. Это единственная оптическая ось кристалла.

Для всех остальных направлений центральные сечения эллипсоида не круговые, а значит, полуоси эллипса неодинаковы. Во всех направлениях, кроме оптической оси, луч света претерпевает двойное преломление.

В одноосных кристаллах показатель преломления n_o не зависит от направления, а n_e в разных направлениях различен. Разностью $n_e - n_o = \Delta n$ измеряется двойное лучепреломление кристалла. Оптическая индикатриса оптически положительных кристаллов ($n_e - n_o > 0$) имеет форму эллипсоида вращения, вытянутого вдоль оптической оси; оптически отрицательных кристаллов ($n_e - n_o < 0$) — сплюснутого эллипсоида вращения (рис. 197). Например, кварц — кристалл одноосный, положительный, $n_e = 1,553$, $n_o = 1,544$ и $\Delta n = 0,009$; кальцит (исландский шпат) — одноосный, отрицательный, $n_o = 1,658$, $n_e = 1,486$, $\Delta n = 0,172$.

Сплюснутость или вытянутость эллипсоидов на рис. 197 сильно преувеличена. Различие n_e и n_o в видимой области спектра для большинства кристаллов не превышает долей процента. В инфракрасной области спектра анизотропия оптических свойств кристаллов сильнее, чем в видимой.

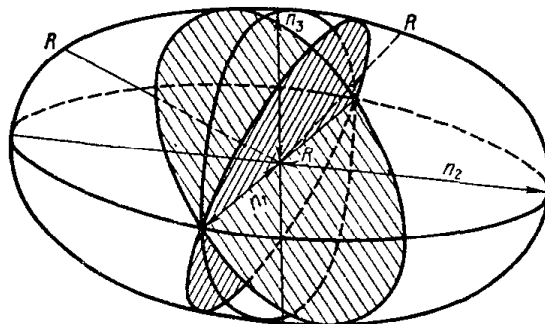
В кристаллах низшей категории оптически двуосных $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ опти-



197.

Оптические индикатрисы одноосных кристаллов:

a — оптически положительного; *b* — оптически отрицательного (*OO* — оптическая ось)



198.

Оптическая индикатриса двуосного кристалла (*RR* — бинормали)

ческая индикатриса имеет форму трехосного эллипсоида [см. формулу (4.27) и рис. 198].

Из аналитической геометрии известно, что у такого эллипсоида есть два центральных круговых сечения. Перпендикулярно каждому из них проходит бинормаль, вдоль которой одинаковы показатели преломления: $n' = n''$.

Бинормали — это две оптические оси кристаллов низшей категории. Меньший угол между бинормальями называется *углом оптических осей*, его стандартное обозначение $2V$ (соответственно биссектрисы меньшего или большего угла называются **острой**

Оптические свойства				
Оптические характеристики кристаллов	Оптические			
	волновая (лучевая) поверхность	оптическая индикатриса		эллипсоид Френеля
ВЫСШАЯ				
Изотропные	Сфера			
СРЕДНЯЯ				
Одноосные положительные	Вытянутый эллипсоид вращения внутри сферы	Эллипсоид вытянутый $n_e > n_o$	вращения сплюснутый $v_o > v_e$	
Одноосные отрицательные	Сфера внутри сплюснутого эллипсоида вращения	Эллипсоид сплюснутый $n_e < n_o$	вращения вытянутый $v_o < v_e$	
НИЗШАЯ				
Двуосные положительные	Главные сечения образованы окружностями и эллипсами. Через точки их пересечения проходят бирадиали	$n_1 < n_2 < n_3$ $(n_g - n_m) > (n_m - n_p)$	Эллипсоид с тремя неравными главными осями	$v_1 > v_2 > v_3$ $(v_1 - v_2) < (v_2 - v_3)$
Двуосные отрицательные		$n_1 > n_2 > n_3$ $(n_g - n_m) < (n_m - n_p)$		$v_1 < v_2 < v_3$ $(v_1 - v_2) > (v_2 - v_3)$

или тупой биссектрисой). Двуосный кристалл считается оптически положительным, если $2V < 90^\circ$, и оптически отрицательным, если $2V > 90^\circ$.

Бинормали и бирадиали оптически двуосных кристаллов принципиально различны по определению, но практически почти совпадают и в обычных наблюдениях их не различают.

В кристаллах низшей категории оба показателя преломления необыкновенны. В кристаллографии часто пользуются условными стандартными обозначениями*: n_g — наибольший показате-

ль преломления, n_m — средний, n_p — наименьший.

В таких обозначениях для одноосного кристалла величина двойного лучепреломления $\Delta n = n_g - n_p$, а для двуосного $n_g - n_m$, $n_g - n_p$, $n_p - n_m$, но двуосные кристаллы обычно характеризуют максимальной разностью: $\Delta n = n_g - n_p$.

Оптически одноосный кристалл положителен, если $n_e = n_g$, $n_o = n_p$, отрицателен, если $n_e = n_p$, $n_o = n_g$.

Таким образом, для полной характеристики оптических свойств кристаллов необходимо измерить следующие величины:

n — у кристаллов высшей категории;

* От франц. grand, moyen, petit — соответственно большой, средний, малый.

Таблица 4.7

кристаллов						
поверхности						
поверхность нормалей			поверхность показателей преломления		поверхность величин, обратных скоростям лучей	
КАТЕГОРИЯ						
Сфера						
КАТЕГОРИЯ						
Вытянутый оваллоид вращения внутри сферы			Сфера внутри сплюснутого эллипсоида вращения		Сфера внутри сплюснутого оваллоида вращения	
Сфера внутри сплюснутого оваллоида вращения			Вытянутый эллипсоид вращения внутри сферы		Вытянутый оваллоид вращения внутри сферы	
КАТЕГОРИЯ						
Эллипсоид с тремя неравными главными осями	Наибольшая ось		Главные сечения образованы окружностями и эллипсами. Через точки их пересечения проходят оптические оси	Наибольшая ось		Главные сечения образованы окружностями и овалами; через точки их пересечения проходят биссектрисы
	тупая биссектриса	острая биссектриса		тупая биссектриса	острая биссектриса	

n_o , n_e , оптический знак — у кристаллов средней категории;

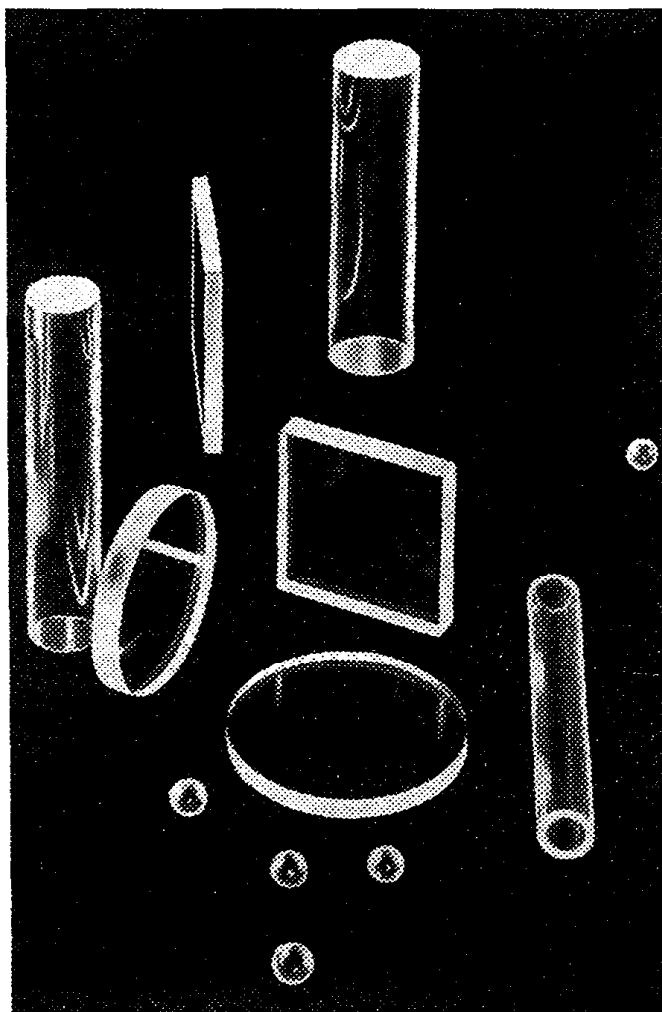
n_g , n_m , n_p , $2V$, оптический знак — у кристаллов низшей категории.

Кроме того, для всех кристаллов, кроме кубических, необходимо знать ориентировку оптической индикатрисы по отношению к осям кристалла.

В кристаллах средней категории ось вращения индикатрисы совпадает с главной осью симметрии кристалла. В ромбической сингонии главные оси индикатрисы совпадают с осями 2 или

в классе $mm2$ с осью 2 и плоскостями m . В моноклинных кристаллах в классах 2 и $2/m$ одна из осей индикатрисы проходит вдоль оси 2 или по нормали к плоскости m , а направления двух других осей не зависят от симметрии кристалла. Наконец, в триклинных кристаллах ориентировка индикатрисы никак не связана с симметрией кристалла и ее приходится определять для каждого вещества.

В табл. 4.7 приведены данные и о других поверхностях, характеризующих оптические свойства кристалла.



199.
Оптические изделия из кристаллов синтетического сапфира
Уменьшено в четыре раза

§ 45. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Прозрачность многих кристаллических материалов в видимой и невидимых областях спектра служит основанием для широкого применения их в оптике: из моно- и поликристаллических материалов изготовляют поляризаторы, призмы, окна различных приборов и установок, светопроводы (рис. 199). В ультрафиолетовой области широко применяют кубические ионные кристаллы NaCl , LiF , CaF_2 ,

NaF , а также кварц, в инфракрасной — кварц (до длин волн 4 мкм), рубин и сапфир (до 6 мкм), NaCl , KCl , AgCl , TlCl — TlBr — TlI (до 30 мкм), алмаз (до 25 мкм), германий и кремний (до 25—30 мкм), CdS и ZnS (до 35—40 мкм), GaAs (до 15 мкм).

Характерные области поглощения в спектре каждого кристаллического вещества зависят от собственных частот колебаний частиц в структуре и, кроме того, от степени совершенства структуры и чистоты материала.

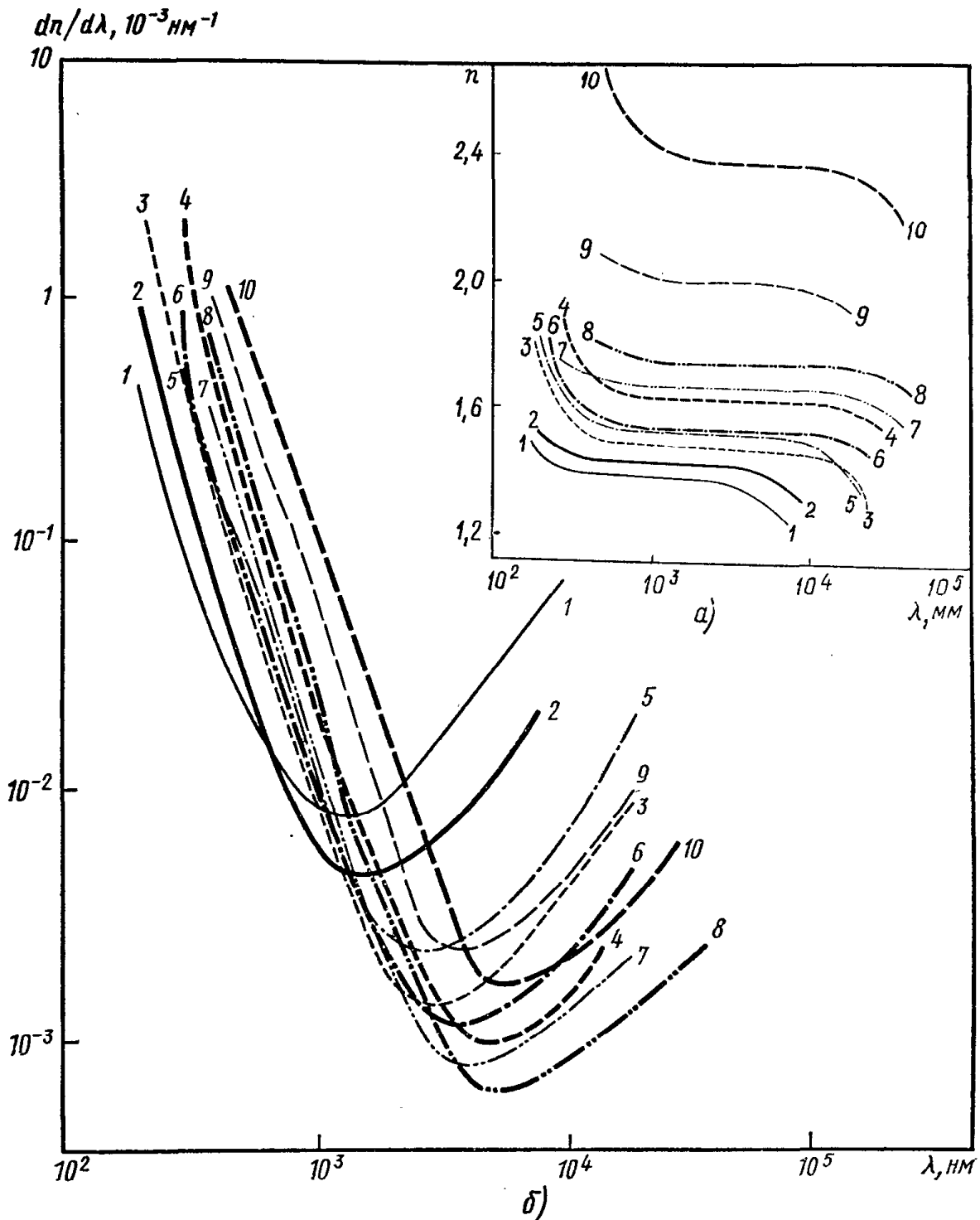
Многие диэлектрические кристаллы прозрачны в видимой области спектра, а также в инфракрасной и ультрафиолетовой в широком спектральном диапазоне. Обычно у диэлектрических кристаллов сравнительно небольшие значения показателей преломления, малые коэффициенты отражения. Оптические свойства диэлектрических кристаллов слабо зависят от температуры.

В технике очень широко используются особые оптические свойства диэлектрических кристаллов (двупреломление, электрооптический эффект, пьезооптический эффект), а также нелинейные оптические свойства.

Полупроводниковые кристаллы большей частью непрозрачны для волн в видимой и коротковолновой красной областях спектра, но многие из них хорошо пропускают волны из дальней инфракрасной области спектра. В отличие от диэлектриков у полупроводниковых кристаллов могут быть очень большие значения показателей преломления (до $n \approx 9$), а также очень сильна температурная зависимость оптических свойств.

Коэффициентом пропускания τ кристалла называется отношение интенсивности светового потока I , прошедшего через кристалл, к интенсивности падающего светового потока I_0 :

$$\tau = I/I_0.$$



Падающий поток должен быть монохроматическим, параллельным и направленным перпендикулярно плоскопараллельной пластинке кристалла. Обычно τ выражают в процентах.

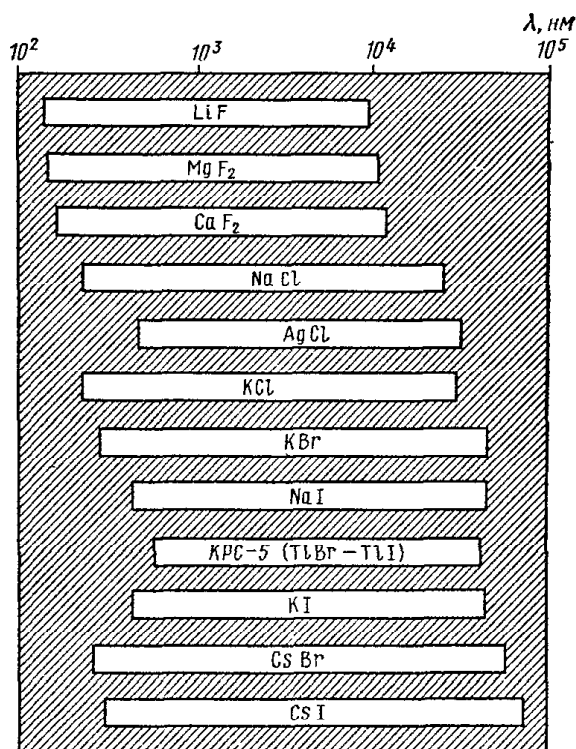
Пропускание зависит от длины волны падающего света. Свойства материала обычно характеризуют спек-

200.

Зависимости показателя преломления (а) и дисперсии (б) от длины волны для кристаллов:

1 — LiF; 2 — CaF₂ (флюорит); 3 — KCl; 4 — KJ; 5 — NaCl (каменная соль); 6 — KBr; 7 — CsBr; 8 — CsI; 9 — AgCl; 10 — КРС-5 (TiBr—TiI)

ральным пропусканием, т. е. зависимостью $\tau(\lambda)$.



201.
Области прозрачности некоторых кристаллов
(ср. с рис. 200)

Коэффициентом поглощения α называется отношение интенсивности светового потока, поглощенного кристаллом, к интенсивности падающего светового потока. Коэффициент поглощения тоже зависит от длины волны света.

Коэффициент отражения ρ , равный отношению интенсивности отраженного света к интенсивности падающего света, тоже зависит от длины волны.

Эти три характеристики связаны между собой:

$$\alpha + \rho + \tau = 1.$$

Все они зависят еще и от степени поляризации падающего света, от качества обработки поверхности кристалла, а также от ориентировки кристалла и температуры.

Важнейшими оптическими характеристиками материалов являются их показатель преломления и дисперсия,

а также температурная зависимость коэффициентов пропускания и преломления. Дисперсия определяется как зависимость показателя преломления от длины волны. На рис. 200, а показана зависимость показателей преломления, а на рис. 200, б — зависимость их дисперсии $dn/d\lambda$ от длины волны для некоторых кристаллов, применяемых в оптике. На рис. 201 даны области прозрачности тех же кристаллов.

Если $dn/d\lambda > 0$, дисперсия считается нормальной, если же $dn/d\lambda < 0$, то дисперсия аномальна. Кроме дисперсии показателей преломления наблюдаются также дисперсии двупреломления, угла оптических осей, оптического знака, ориентировки оптической индикатрисы. Иными словами, и форма, и ориентировка оптической индикатрисы (так же как и других оптических поверхностей) в кристалле меняются при изменении длины волны (частоты) падающего света.

Материалы, обладающие двупреломлением в инфракрасной области спектра, используются для изготовления интерференционно-поляризационных фильтров, компенсаторов, оптических систем. Способность кристаллов по-разному поглощать свет с различными направлениями распространения и плоскостями колебаний называется *плеохроизмом*. Цвет сильно плеохроичных кристаллов (рубин, брукит) зависит от направления, в котором их рассматривают.

Очень сильно проявляется плеохроизм в кристаллах турмалина, где обыкновенный луч поглощается полностью в слое толщиной $\sim 0,2$ мм, а необыкновенный проходит без поглощения. Поэтому тонкая турмалиновая пластинка может служить поляризатором: из двух лучей, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях, она пропускает только один.

Так же, как турмалиновая пластин-

ка, действует *поляроид*, т. е. текстура из мелких одинаково ориентированных кристалликов, обладающих сильным плеохроизмом и, следовательно, пропускающих лишь один, полностью поляризованный луч. Так, поляроиды из герпатита полностью поляризуют свет с длиной волны от 0,4 до 0,8 мкм, т. е. почти во всей видимой области спектра. Существуют поляроиды и для ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра. Преимуществом поляроидов является возможность изготовления поляризатора практически любой площади, широкая апертура*, а также малый вес, компактность, относительная дешевизна. Поляроидные пленки обычно значительно поглощают и рассеивают свет, не стойки по отношению к нагреву.

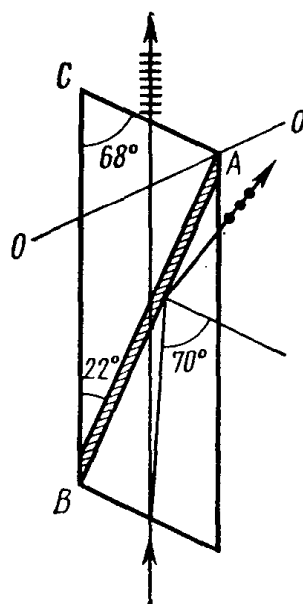
Принцип устройства всех поляризационных призм из монокристаллов заключается в использовании явления двойного лучепреломления. Простейшая из таких призм — *призма Николя*, или *николь* (рис. 202). Призма Николя изготавливается из прозрачного кристалла исландского шпата (кальцита). Это кристалл тригональный, одноосный, оптически отрицательный, с очень сильным двойным лучепреломлением: $n_e = 1,486$, $n_o = 1,658$, $\Delta n = 0,172$.

Призма из исландского шпата распиливается, как показано на рис. 202, по направлению AB и склеивается канадским бальзамом, т. е. прозрачным клеем, у которого показатель преломления $n_{к.б} = 1,54$. Таким образом,

$$n_e < n_{к.б} < n_o.$$

Естественный луч света, входя в призму Николя, испытывает двойное

* Угловой апертурой оптического прибора называется угол между падающими лучами, максимально отклоненными от оптической оси, при которых еще не нарушается действие прибора.

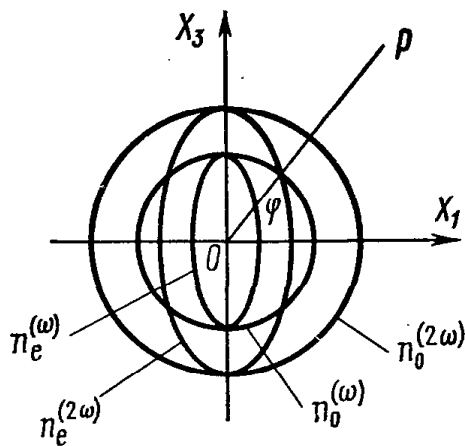


202.

Ход лучей в призме Николя

Черточками и точками изображены направления световых колебаний, штриховкой — слой клея; OO — направление оптической оси кристалла

лучепреломление и разделяется на два луча — обыкновенный и необыкновенный; каждый из этих лучей линейно поляризован, плоскости их поляризации взаимно перпендикулярны. Дойдя до слоя канадского бальзама, т. е. среды с меньшим показателем преломления, обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение и полностью отклоняется в сторону. Наоборот, необыкновенный луч, у которого $n_e < n_{к.б}$ проходит через слой канадского бальзама и распространяется дальше. Таким образом, николь пропускает один плоскополяризованный луч с интенсивностью, равной $\sim 1/2$ интенсивности падающего луча. Условие полного внутреннего отражения для обыкновенного луча выполняется лишь при определенных углах его падения на слой бальзама, поэтому апертура николя, т. е. допустимые значения угла падения лучей на николь, невелика — всего 28° ; лучи, падающие под углами больше 28° , не поляризуются полностью.



203.

Сечения поверхностей показателей преломления для кристаллов *KDP* на основной частоте и частоте второй гармоники излучения рубинового лазера

OP — направление волнового синхронизма

Принцип действия других монокристаллических поляризующих призм сходен с николем.

Преимущества монокристаллических призм перед поляроидом — большая степень поляризации и большая интенсивность пропускаемого света, недостатки — меньшая апертура, значительно большая стоимость и ограниченность размеров кристалла.

Как диэлектрические, так и полупроводниковые кристаллы широко используются еще и в качестве материалов для оптических квантовых генераторов (ОКГ) — лазеров и для управления лазерным излучением.

Кристаллы, применяемые как материалы для оптических квантовых генераторов, — так называемые активные кристаллы, состоят из двух основных компонент: кристаллической основы и равномерно распределенных в ней атомов или ионов активатора, т. е. примеси, изоморфно замещающей ионы основы. Для полного изоморфного замещения радиус иона активатора должен быть близок к радиусу ионов основы. Основой служат прозрачные кристаллы, обычно бес-

цветные. Введение в них ионов активатора приводит к появлению областей избирательного поглощения света, в результате чего кристалл становится окрашенным. Так, ионы-активаторы хрома придают рубину красный цвет (см. § 30). Взаимодействие ионов-активаторов с электромагнитным полем кристаллической решетки создает изменение энергетических уровней атомов в кристалле-основе, в результате чего кристалл приобретает способность генерации излучения, необходимую для работы ОКГ.

Кристаллические материалы для ОКГ должны быть прозрачными, не поглощающими свет, оптически однородными. Кроме того, к ним предъявляются требования высокой твердости и прочности, механической однородности, минимальной дефектности структуры, термической и химической стойкости. Из кристаллов для ОКГ наибольшее применение имеют сейчас рубин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, гранаты, в основном иттрий-алюминиевый $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, окислы редкоземельных элементов, фториды щелочноземельных металлов типа флюорита с редкоземельными активаторами и др. Из полупроводниковых кристаллов чаще всего используется для ОКГ арсенид галлия (структура типа сфалерита).

На рис. 203 показан особый случай дисперсии света, характеризующийся наличием в кристалле направлений волнового синхронизма.

Здесь показано сечение поверхностей показателей преломления (аналогичных волновым поверхностям, см. табл. 4.7) для кристалла дигидрофосфата калия (так называемого *KDP*): сферы для обыкновенной волны (n_o) и эллипсоида для необыкновенной волны (n_e). Как видно, в этом кристалле осуществляется редкий случай, когда для света от рубинового лазера ($\lambda = 0,69$ мкм) показатель преломления обыкновенной волны $n_o^{(\omega)}$ на основной

частоте ω равен показателю преломления необыкновенной волны $n_e^{(2\omega)}$ на частоте 2ω , т. е. на второй гармонике основной частоты. Поэтому в направлении OP под углом φ к оптической оси окружность пересекается с эллипсом, т. е. $n_o^{(\omega)} = n_e^{(2\omega)}$. Это и есть направление волнового синхронизма. Вдоль этого направления равны и скорости: $v_o^{(\omega)} = v_e^{(2\omega)}$.

Если на кристалл KDP в направлении OP падает плоская волна частоты ω от лазера, причем поляризация этой волны совпадает с поляризацией обыкновенной волны, то в кристалле возникает необыкновенная волна с частотой 2ω . Благодаря этому часть энергии падающей волны превращается в энергию необыкновенной волны, имеющей удвоенную частоту, причем на опыте во вторую гармонику удается преобразовать более 20% энергии падающей волны.

Таким образом, если в кристалле выполняется условие волнового синхронизма, то кристалл может служить эффективным преобразователем света одной частоты в свет с удвоенной частотой; так, например, излучение лазера с длиной волны $\lambda = 1,058$ мкм, приходящейся на невидимую инфракрасную область спектра, можно преобразовать в свет с длиной волны $\lambda = 0,529$ мкм, находящейся в зеленой части видимого диапазона.

В некоторых кристаллах удается наблюдать генерацию третьей и даже четвертой гармоник.

Явление волнового синхронизма имеет огромное практическое значение в нелинейной оптике. Нелинейные оптические свойства кристаллов используются для модуляции и управления лазерным пучком. Из таких кристаллов широко применяются сейчас KDP , ADP , ниобат лития, ниобат бария-натрия, прустит, пираргирит и др.

§ 46. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

Луч света, проходящий через кристаллическую пластинку, испытывает двойное лучепреломление, т. е. разделяется на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях и распространяющихся в кристалле с разными скоростями. Поэтому между лучами возникает оптическая разность хода

$$\Delta = d(n' - n'') \quad (4.28)$$

и разность фаз

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d(n' - n''), \quad (4.28a)$$

где d — толщина кристаллической пластинки, n' и n'' — показатели преломления каждого из лучей, λ — длина падающей световой волны.

Для оптически одноосного кристалла $n' = n_o$, $n'' = n_e$ и

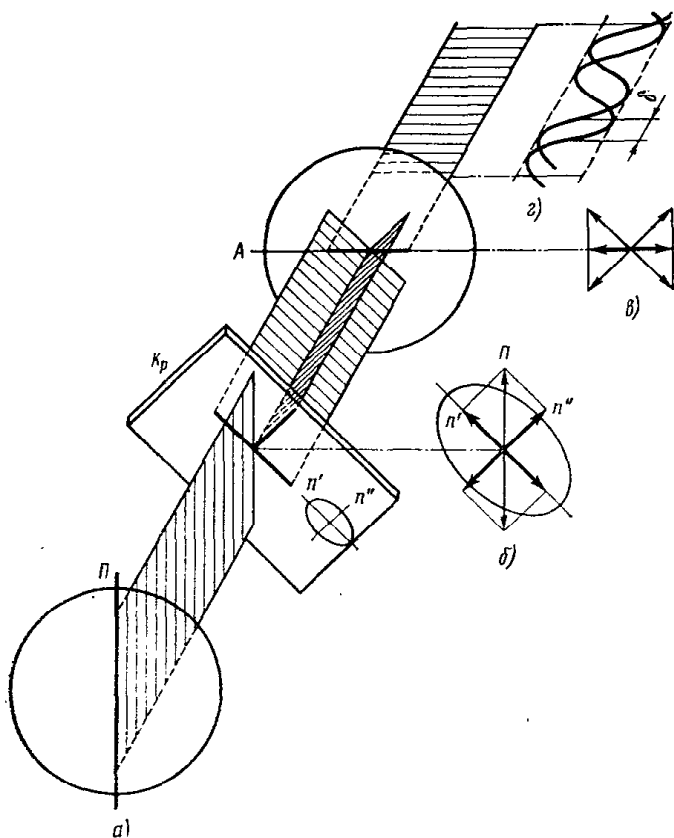
$$\Delta = d(n_o - n_e),$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d(n_o - n_e).$$

По выходе из кристалла лучи идут параллельно и могут интерферировать, если выполняются условия интерференции, т. е. лучи когерентны, параллельны, поляризованы в одной плоскости и имеют разность хода.

Оптические явления в кристаллах, наблюдаемые в параллельном поляризованном свете

Для наблюдения интерференции поляризованного света в кристаллах пользуются поляризационным микроскопом или поляризационной установкой, в которую входят поляризатор и анализатор (рис. 204, а). В качестве



204.

Схема наблюдения кристалла в параллельном поляризованном свете:

A — анализатор, Π — поляризатор, Kp — кристаллическая пластинка. Плоскости колебаний показаны штриховкой

поляризаторов и анализаторов употребляют николи и другие призмы, сделанные из прозрачных двупреломляющих кристаллов, или же поляроиды (см. § 45).

Условие когерентности создается тем, что лучи, прежде чем испытать двупреломление в кристалле, проходят через поляризатор: следовательно, раздваивается плоскополяризованный луч, в котором когерентные световые колебания лежали в одной плоскости.

Войдя в кристалл, этот поляризованный луч света, преломляясь, разделяется на два луча с взаимно перпендикулярными плоскостями колебаний. Плоскости поляризации и абсолютные значения показателей преломления

этих лучей зависят от ориентировки падающего луча по отношению к оптической индикатрисе кристалла, сечение которой показано на рис. 204, б. Из кристаллической пластинки выходят два плоскополяризованных луча, когерентных и обладающих разностью фаз δ (4.34); в воздухе эти лучи параллельны; но интерферировать они не могут, потому что у них разные плоскости колебаний.

Анализатор, поставленный за кристаллом, служит для того, чтобы свести в одну плоскость колебания двух лучей, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Он пропускает лишь те компоненты колебаний, которые совпадают с его плоскостью поляризации (схема на рис. 204, в).

Таким образом, анализатор пропускает два когерентных луча, плоскополяризованных в одной плоскости и имеющих разность фаз δ (рис. 204, г). Между этими лучами возникает интерференция. Поэтому кристаллическая пластинка, находящаяся между поляризатором и анализатором, окрасывается окрашенной в интерференционные цвета.

Наблюдение в поляризованном свете производится обычно при скрещенных николях, т. е. когда угол между плоскостями поляризации поляризатора и анализатора равен 90° . Термин «скрещенные николи» употребляется и в тех случаях, когда поляризационными приспособлениями служат не николи, а поляроиды или какие-либо призмы. Скрещенные николи не пропускают света. Оптически изотропная, не двупреломляющая пластинка, помещенная между скрещенными николями, также не пропустит света: поле зрения останется темным.

Поместим между скрещенными николями пластинку оптически одноосного кристалла, вырезанную перпендикулярно его оптической оси. Луч све-

та тогда идет вдоль оптической оси, а значит двойного лучепреломления нет. В скрещенных николях пластинка тоже не пропустит света.

Если же луч света в пластинке не параллелен оптической оси кристалла, то в скрещенных николях при наблюдении в белом свете на пластинке появится интерференционная окраска.

Чтобы объяснить и рассчитать наблюдаемые явления, воспользуемся схемой на рис. 205. Здесь $ПП$ — плоскость колебаний луча света, прошедшего через поляризатор, $АА$ — плоскость колебаний луча, прошедшего через анализатор, S_1 и S_2 — плоскости колебаний двух лучей, распространяющихся в исследуемой кристаллической пластинке (главные плоскости ее оптической индикатрисы). Углы, составляемые плоскостью S_1 с плоскостями $ПП$ и $АА$, обозначим соответственно как α и β . Если E_0 — амплитуда колебаний луча, вышедшего из поляризатора, то из рис. 205 видно, что амплитуды колебаний двух лучей, распространяющихся в кристалле, будут равны

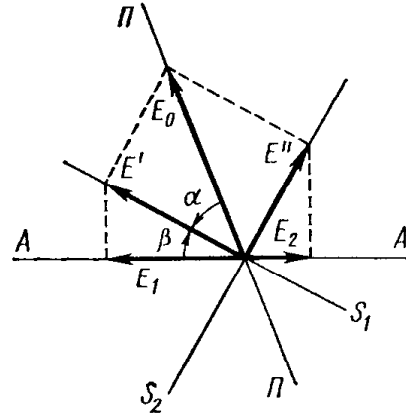
$$E' = E_0 \cos \alpha \text{ и } E'' = E_0 \sin \alpha.$$

Пройдя через кристаллическую пластинку, эти два луча приобретают разность фаз, определяемую формулой (4.28а) (поглощение и рассеяние света не учитываем). Анализатор пропускает эти колебания не полностью, поэтому амплитуды колебаний двух лучей, вышедших из анализатора, будут равны

$$E_1 = E' \cos \beta = E_0 \cos \alpha \cos \beta, \quad (4.29)$$

$$E_2 = E'' \sin \beta = E_0 \sin \alpha \sin \beta.$$

Из оптики известно, что при сложении двух колебаний с амплитудами E_1 и E_2 и разностью фаз δ интенсив-



205.

К выводу разности фаз для лучей, прошедших через поляризатор, анализатор и кристалл

ность результирующего колебания равна

$$I = E^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2 \cos \delta.$$

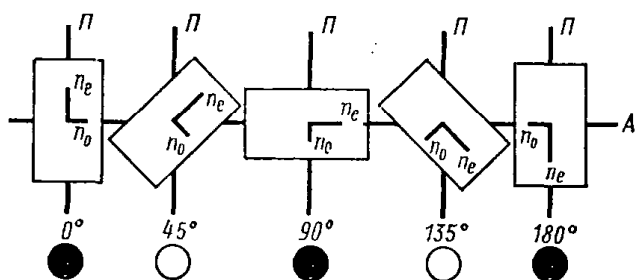
Подставляя в эту формулу значения E_1 и E_2 из равенств (4.29) и δ из формулы (4.28а) и вводя обозначение $\gamma = \beta + \alpha$ (угол между плоскостями колебаний анализатора и поляризатора), получаем окончательную формулу для интенсивности монохроматического света с длиной волны λ , прошедшего через кристаллическую пластинку толщиной d , расположенную, как показано на рис. 204, т. е. в пучке параллельного поляризованного света:

$$I = E^2 = E_0^2 \cos^2 \gamma - E_0^2 \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \delta / 2.$$

Для случая скрещенных николей $\gamma = 90^\circ$ и $\beta = 90^\circ - \alpha$, поэтому эта формула упрощается и принимает вид

$$I = E^2 = E_0^2 \sin 2\alpha \sin^2 \delta / 2. \quad (4.30)$$

Если при скрещенных николях исследуемая кристаллическая пластинка расположена так, что $S_1 \parallel ПП$ или $АА$, то $\sin 2\alpha = 0$ и результирующая интенсивность света $I = 0$, т. е. пластинка не пропускает света; это соответствует *полному погасанию*. Наоборот, максимальная интенсивность проходящего света наблюдается, когда пластинка установлена в диагональ-



206.

Схема явления погасания света при вращении кристаллической пластинки между скрещенными николями

ном положении, т. е. $\alpha = 45^\circ$. Тогда $\sin 2\alpha = 1$ и

$$I = E_0^2 \sin^2 \delta / 2.$$

Очевидно, если при скрещенных николях вращать пластинку на полный оборот вокруг оси, соответствующей направлению падающего на нее луча света, то полные погасания будут наблюдаться четыре раза, а между ними интенсивность проходящего света будет четыре раза постепенно усиливаться и ослабевать, проходя через четыре максимума (рис. 206).

Если плоскости поляризации поляризатора и анализатора не скрещены, а параллельны, то наблюдается интерференционная окраска кристалла, дополнительная к той, которая наблюдается в скрещенных николях. При полном обороте пластинки видны четыре положения полного просветления.

Пластинка, вырезанная параллельно оптической оси одноосного кристалла (или плоскости оптических осей двuosного кристалла), в скрещенных николях оказывается окрашенной однородно, если ее толщина равномерна; если же ее толщина неравномерна, то окраска пластинки будет неоднородной (см. цветн. рис. IX).

Таким образом, интерференционная окраска кристаллической пластинки в параллельном поляризованном свете

зависит от кристаллографической ориентировки пластинки, от ее толщины, а также от углов между плоскостями колебаний поляризатора, анализатора и пластинки и от длины волны падающего света.

Зависимость интерференционной окраски от толщины d кристаллической пластинки лучше всего видна на *кварцевом клине*, которым пользуются для измерения величины двойного лучепреломления кристаллов и определения их ориентировки. Кварц — кристалл тригональный, оптически одноосный, положительный. Клин вырезается параллельно его оптической оси. Угол клина составляет около $0,5^\circ$, длина его 4—5 см, толщина на толстом конце не превышает 0,2—0,3 мм и плавно уменьшается к тонкому концу*. В естественном свете клин выглядит как прозрачная бесцветная пластинка. В монохроматическом поляризованном свете при скрещенных николях на клине вследствие интерференции виден ряд параллельных темных и светлых полос. Темные полосы соответствуют разности хода, равной целому числу длин волн. В белом свете на клине видно чередование различно окрашенных ярких интерференционных полос, которые условно разделяют на несколько порядков (см. цветн. рис. X и табл. 4.8).

Полоса фиолетового цвета между I и II порядками называется «чувствительным фиолетовым оттенком», а плоскопараллельная кристаллическая пластинка, вырезанная так, что в скрещенных николях она оказывается окрашенной в этот цвет, называется *чувствительной пластинкой*. Название

* Клинья иногда делают из гипса, слюды или целлофана, подбирая последовательность цветов, соответствующую табл. 4.8. Двойное лучепреломление в целлофане вызвано механическими напряжениями в растянутой изотропной пленке, т. е. пьезооптическим эффектом (см § 53).

объясняется тем, что незначительное изменение разности хода, соответствующей этому цвету, резко меняет окраску пластинки. Так, для желтого натриевого света ($\lambda = 589,3$ нм) в скрещенных николях чувствительный фиолетовый оттенок отвечает разности хода 575 нм. Изменение разности хода в сторону увеличения всего лишь на 14 нм, т. е. до $\Delta = 589$ нм, дает индигово-синюю окраску, а уменьшение на 10 нм, т. е. до $\Delta = 565$ нм, — пурпурно-красный цвет. Чувствительные пластинки изготовляют из гипса, кварца, слюды или целлофана. Ими можно пользоваться для обнаружения и измерения очень слабого двойного лучепреломления. Для этого накладывают чувствительную пластинку на исследуемую пластинку, самое ничтожное двойное лучепреломление которой очень заметно меняет окраску чувствительной пластинки; по изменению цвета можно определить величину двупреломления.

Пластинки «четверть волны» — это плоскопараллельные пластинки, обычно слюдяные или гипсовые, толщина которых подобрана так, что они дают для определенного монохроматического света с длиной волны λ разность хода $\Delta = \lambda/4$, точнее, $n\lambda + \lambda/4$, где n — целое число. Аналогично изготовляются пластинки «в полволны». Эти пластинки часто используются в различных оптических схемах.

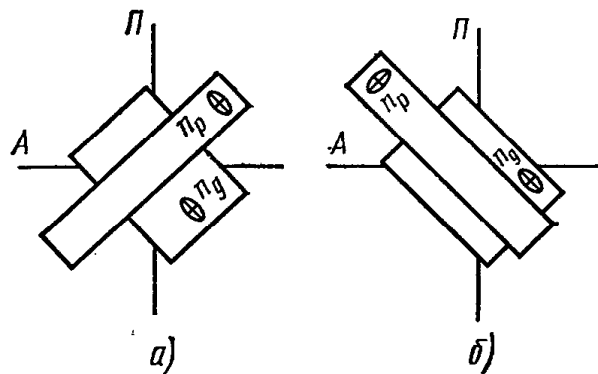
Для измерения величины двойного лучепреломления (или измерения толщины образца при известном двупреломлении) применяют метод компенсации, сущность которого заключается в том, что в параллельном поляризованном свете наблюдают результат сложения оптических разностей хода [формула (4.28)] в исследуемой пластинке Δ_1 и в компенсаторе, т. е. пластинке или устройстве с известной разностью хода Δ_2 . Исследуемая пластинка устанавливается в диагональном

Таблица 4.8

Основные интерференционные цвета кварцевого клина

Порядок цвета	Δ , нм	Цвет при скрещенных николях
I	0	Черный
	100	Серый
	260	Белый
	300	Желтый
	450	Бурый
	500	Оранжевый
	550	Красный 1-го порядка
II	575	Фиолетовый
	700	Голубой
	800	Зеленый
	910	Желтый
	1100	Красный 2-го порядка
III	1130	Фиолетовый
	1330	Аквамаринный (зелено-вато-голубой)
	1430	Желто-зеленый
	1530	Красный 3-го порядка
IV	1710	Светло-зеленый
	2000	Светло-серый
	2050	Розовый

положении между скрещенными николями, а над ней располагают компенсатор. Если пластинка и компенсатор ориентированы так, что наибольшие оси их эллипсоидов показателей преломлений совпадают (рис. 207, а), то



207. Схема компенсации двупреломления света в кристалле

результатирующая разность хода, возникающая при прохождении света через кристалл и компенсатор, равна

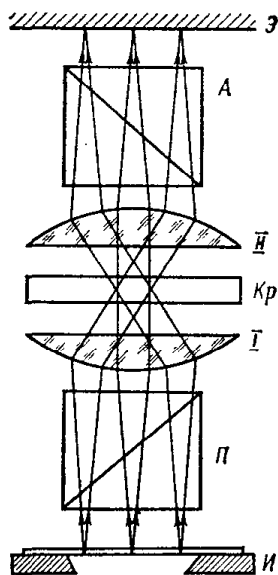
$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2.$$

Если же компенсатор и кристалл скрещены, как на рис. 207, б, то результирующая разность хода

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_2.$$

При $\Delta_1 = \Delta_2$ $\Delta = 0$ и исследуемая пластинка с наложенным на нее компенсатором не пропустит света. В этом случае говорят, что достигнута полная компенсация разности хода. Зная Δ_2 , можно определить Δ_1 и по формуле (4.28) — толщину или двупреломление пластинки.

Наблюдение цветной (хроматической) поляризации кристаллов в параллельном поляризованном свете используют для измерения толщин кристаллов и величин их двупреломления, а в минералогии, петрографии и металлографии — для идентификации отдельных минералов в горных породах.



208.

Схема наблюдения кристалла в сходящемся поляризованном свете:

И — протяженный источник света; П — поляризатор; А — анализатор; Э — экран в фокальной плоскости объектива

Оптические явления в кристаллах, наблюдаемые в сходящемся поляризованном свете

Исследование кристаллов в сходящемся поляризованном свете позволяет определить ориентировку кристалла, его оптическую индикатрису, измерить угол оптических осей, оптический знак, дисперсию оптических осей, вращение плоскости поляризации, коэффициент электрооптического эффекта.

Оптическая система для метода наблюдений в сходящемся поляризованном свете, или так называемого *коноскопического* метода, дана на рис. 208. Лучи света от протяженного источника И проходят поляризатор П и затем через конденсор I, после чего попадают на кристалл Кр, а затем фокусируются в фокальной плоскости объектива II, т. е. на экране Э, проходя через анализатор А. При этом внутри кристалла по любому направлению в пределах определенного угла сходимости лучей пойдет достаточно широкий пучок параллельных лучей, а не один луч, как было бы, если бы источник света был точечным. Вдоль главной оси оптической системы идет центральный пучок света, а остальные наклонены к этой оси под углами, тем большими, чем дальше от центра поля зрения выходит этот пучок.

Каждый луч такого пучка разделяется в кристалле на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях и имеющих разные скорости (рис. 209). Разность фаз между этими лучами на выходе из кристалла равна

$$\delta = d \cos \beta (n' - n''),$$

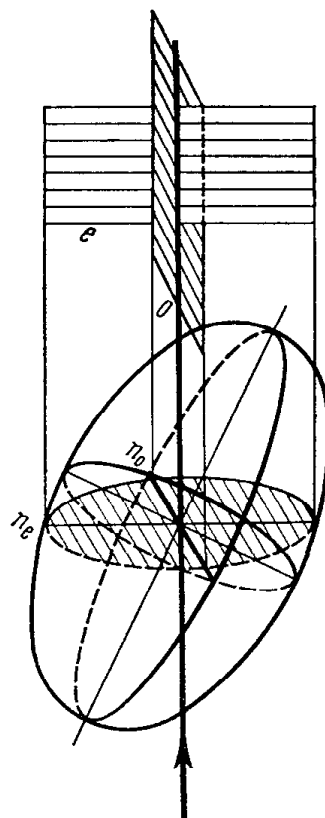
где d — толщина пластинки, n' , n'' — показатели преломления каждого из лучей (в случае одноосного кристалла это n_o и n_e), β — угол наклона данного пучка света к оси оптической системы (рис. 210).

Каждый параллельный пучок, пройдя через кристалл и объектив (конденсор II), сходится в некоторой точке фокальной плоскости объектива и создает в этой точке интерференционную окраску, соответствующую разности хода лучей в направлении данного пучка. Совокупность таких точек дает в фокальной плоскости объектива интерференционную картину, вид которой определяется разностями хода и направлениями колебаний в световых пучках, прошедших через исследуемую пластинку.

Картины интерференции, наблюдаемые при исследовании кристаллов в сходящемся поляризованном свете, называются *коноскопическими фигурами*. Они состоят из *изогири* и *изохром*. *Изогирами* называются темные полосы, все точки которых соответствуют тем направлениям в кристалле, по которым распространяются волны с плоскостями колебаний, параллельными плоскостям поляризации скрещенных николей. *Изохромами* называются полосы различных интерференционных цветов, каждая из которых соответствует тем направлениям в кристалле, в которых оптическая разность хода одинакова. Изохромны видны только при достаточно больших разностях хода $\delta \gg \lambda$ (λ — длина волны).

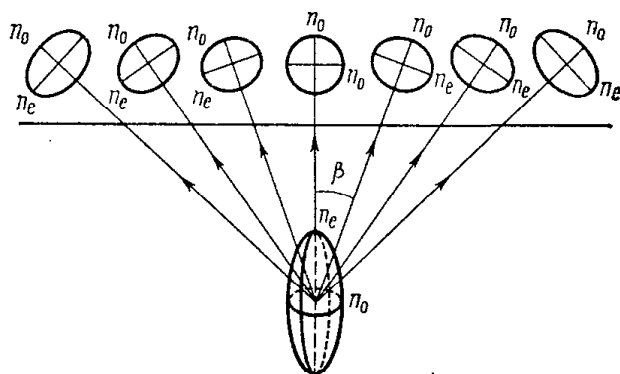
Вид картины интерференции зависит от симметрии, ориентировки и толщины кристалла, от величины его двупреломления и апертуры объектива (рис. 211).

Если пластина из одноосного кристалла вырезана перпендикулярно оптической оси, то при скрещенных николях в сходящемся белом свете наблюдаются черный крест *изогири* и цветные концентрические кольца *изохром* (см. цветн. рис. XI) (в монохроматическом свете *изохромны* видны как черные кольца); если повернуть николи, поставив их в параллельное по-



209.

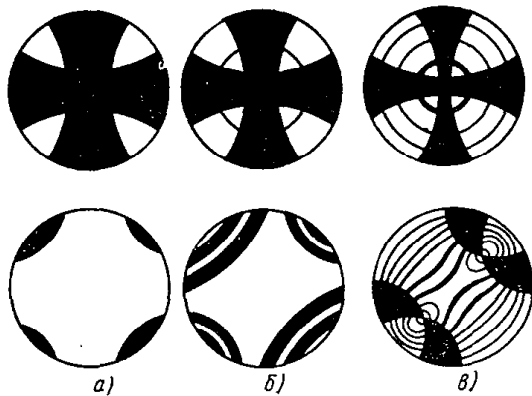
Схема разделения луча света в кристалле на два луча, плоскости поляризации которых определяются сечениями оптической индикатрисы кристалла (сам кристалл не показан)



210.

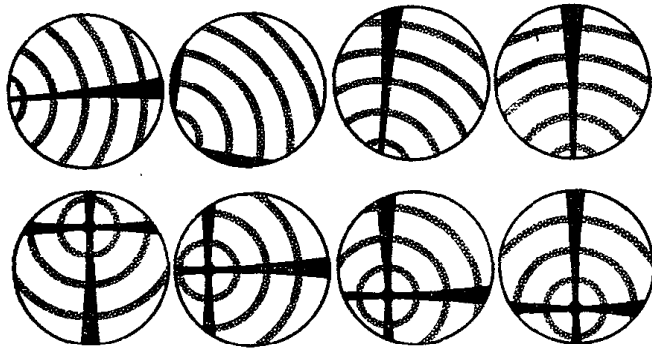
Сечения оптической индикатрисы в различных лучах сходящегося пучка света

ложение, то вместо черного креста виден крест белый, а цвета колец меняются на дополнительные (см. цветн. рис. XII).



211.

Коноскопические картины одноосного (верхний ряд) и двуосного (нижний ряд) кристаллов при малой (а), средней (б) и большой (в) апертурах объектива



212.

Изменения наблюдаемой коноскопической картины при вращении пластинки в случае, когда сечение одноосного кристалла наклонено к его оптической оси

Чем сильнее двупреломление кристалла и чем толще пластина одноосного кристалла, тем больше колец изохром можно наблюдать при одном и том же увеличении оптической системы и при данной апертуре объектива. В случае кристаллов со слабым двупреломлением и в тонких пластинках уже первое кольцо (изохрома) оказывается за пределами поля зрения и в поле зрения наблюдается только темный крест.

Коноскопическая картина пластинки одноосного кристалла (тригонального, тетрагонального или гексагонального), вырезанной точно пер-

пендикулярно оптической оси, не изменяется и не перемещается в поле зрения при вращении пластинки. Черный крест изогир остается в центре поля зрения. Если же наблюдать пластинку, вырезанную под углом к оптической оси, то крест изогир кажется смещенным, а при вращении пластинки он описывает круг около центра поля зрения (рис. 212).

Коноскопическая картина двуосного кристалла, вырезанной перпендикулярно острой биссектрисе, состоит из цветных изохром типа овалов и двух черных изогир в виде гипербол; в центре поля зрения изохромы образуют фигуры типа восьмерок (рис. 213, а и цветн. рис. XIII). При повороте столика микроскопа на 45° изогир соединяются в темный крест, одна ветвь которого проходит по плоскости оптических осей, а другая ей перпендикулярна (рис. 213, б и цветн. рис. XIV).

Наблюдение коноскопической картины в сходящемся поляризованном свете используется для отыскания ориентировки кристаллов в тех случаях, когда кристалл не имеет кристаллографической огранки. Центр темного креста в одноосном кристалле или выход острой биссектрисы в двуосном непосредственно указывает ориентировку оптической индикатрисы, а значит, и главных элементов симметрии в кристалле.

Для тонких пластинок пользуются поляризационным микроскопом и установленным на нем *столиком Федорова*, который дает возможность поворачивать исследуемую пластинку в любом направлении, отсчитывая угол поворота по лимбу.

Для быстрого определения ориентировки кристаллических затравок при выращивании кристаллов или выращенных многогранных кристаллов без нарушения их целостности применяют мелкие стеклянные полусферы

(микроконоскопы), которые дают возможность рассматривать наблюдаемый участок кристалла в сходящемся свете без поляризационного микроскопа.

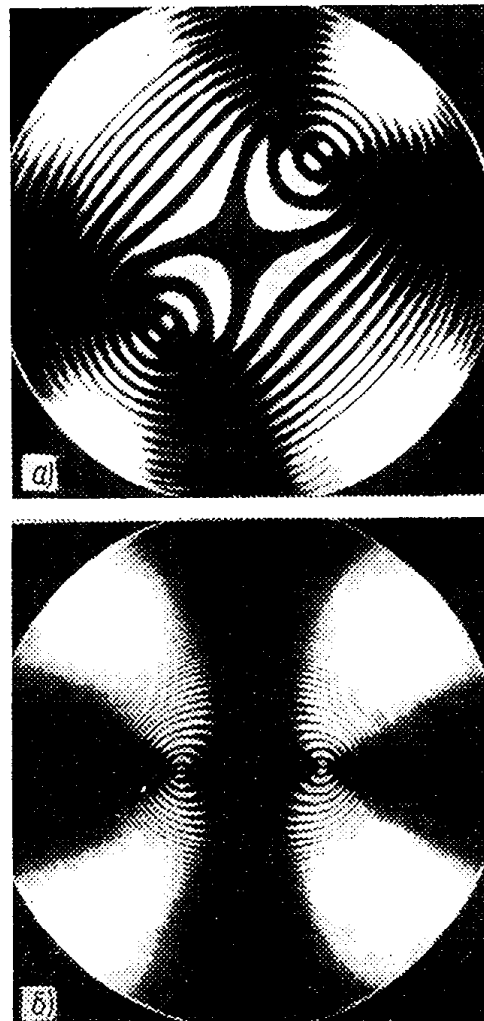
Кроме того, существуют специальные приборы — *конометры* и *коноскопы* — для определения ориентировки прозрачных кристаллов по коноскопическим картинам.

§ 47. НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

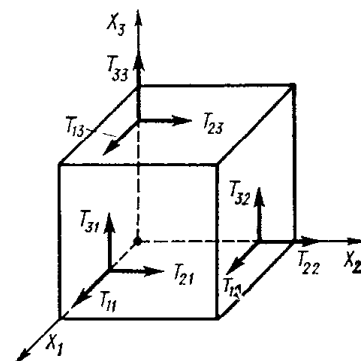
Напряжения

Механическим напряжением называется сила, действующая на единицу площади. Будем рассматривать лишь такие напряженные состояния твердых тел, при которых напряжения во всем теле однородны, все части тела находятся в состоянии статического равновесия, объемные силы и объемные моменты равны нулю.

Выделим внутри напряженного тела единичный куб с ребрами, параллельными осям X_1, X_2, X_3 . Все силы, приложенные к этому кубу, можно разложить на компоненты, действующие на его грани (рис. 214). Введем обозначения: T_{ij} — компонента силы, действующей в направлении оси X_i на площадку, нормальную к оси X_j , например T_{12} есть компонента силы, действующей в направлении оси X_1 на площадку, нормальную к оси X_2 *. Компоненты T_{11}, T_{22}, T_{33} являются *нормальными* (т. е. растягивающими или сжимающими), компоненты $T_{12}, T_{21}, T_{13}, T_{31}, T_{23}, T_{32}$ — *сдвиговыми*, лежащими



213. Коноскопическая картина двуосного кристалла в сечении, перпендикулярном острой биссектрисе (а); на рис. б то же, но кристаллическая пластинка повернута на 45° вокруг оптической оси микроскопа



214. К определению тензора механических напряжений

* Иногда используют символы X_x, X_y, X_z, Y_x и т. п. Здесь заглавная буква указывает направление силы вдоль осей X, Y, Z , индекс — направление нормали к площадке, на которую действует сила.

в плоскости тех площадок, на которые они действуют.

Растягивающее напряжение считают положительным, сжимающее — отрицательным.

Употребляемое во многих книгах по кристаллографии при рассмотрении пьезоэлектричества, электрооптического эффекта и фотоупругости правило знаков по Фойгту обратно: положительным считается сжимающее напряжение, отрицательным — растягивающее.

Таким образом, в общем случае напряженное состояние тела определяется системой из девяти компонент: трех нормальных и шести сдвиговых. В теории упругости доказывается, что эти девять компонент образуют тензор второго ранга — *тензор механических напряжений*:

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix}.$$

Вследствие условий однородности напряжения и статического равновесия нормальные и сдвиговые компоненты не создают моментов на гранях, к которым они приложены, а следовательно,

$$T_{12} = T_{21}, T_{13} = T_{31}, T_{23} = T_{32},$$

или

$$T_{mn} = T_{nm}.$$

Поэтому тензор механических напряжений — симметричный, и его можно привести к главным осям. Если направления главных осей выбраны за оси координат, то сдвиговые компоненты напряжения равны нулю, остаются только компоненты сжатия-растяжения:

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{vmatrix},$$

что в дальнейшем обозначаем так:

$$\begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{vmatrix}.$$

Приведем некоторые частные случаи тензора однородного напряжения:

одноосное (линейно-напряженное состояние)

$$\begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

двуосное (плосконапряженное состояние)

$$\begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

гидростатическое сжатие

$$\begin{vmatrix} -T_1 & 0 & 0 \\ 0 & -T_2 & 0 \\ 0 & 0 & -T_3 \end{vmatrix}.$$

Обратим внимание на существенное отличие тензора T_{nm} от тех тензоров второго ранга, которыми описываются свойства кристалла, например тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей, электропроводности и т. п. Это **материальные тензоры**. Симметрия материальных тензоров и ориентировка их характеристической поверхности определяются симметрией кристалла (по принципу Нейманна). Тензор напряжений не описывает свойств кристалла и не связан с симметрией кристалла. Он зависит только от внешней силы и его характеристическая поверхность задается направлением внешней силы. Тензор механических напряжений — **полевой тензор**, или тензор воздействия.

Чтобы иметь возможность применять принцип Кюри, нужно знать симметрию механического воздействия. Вектор силы изображается стрелкой, симметрия которой ∞m , а напряжение, т. е. сила, действующая на единицу площади, имеет симметрию двусторонней стрелки, что соответствует третьей предельной группе Кюри (∞/m) или симметрии покоящегося цилиндра (см. рис. 175, д).

Деформации

Представим себе малую однородную трехмерную деформацию твердого тела. Пусть точка O , соответствующая началу координат, сохранила свое положение, а все остальные точки тела в результате деформации изменили свои положения, например точка x (x_1, x_2, x_3) переместилась в положение x' (x'_1, x'_2, x'_3) (рис. 215). Отрезок Δu назовем смещением точки x . Очевидно,

$$x'_i = x_i + \Delta u_i \quad (i = 1, 2, 3).$$

В твердом теле при малых деформациях компоненты смещения зависят от первоначального положения точки как

$$\Delta u_1 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3;$$

$$\Delta u_2 = e_{21}x_1 + e_{22}x_2 + e_{23}x_3;$$

$$\Delta u_3 = e_{31}x_1 + e_{32}x_2 + e_{33}x_3,$$

или

$$\Delta u_i = e_{ij}x_j.$$

Девять компонент e_{ij} образуют тензор второго ранга, называемый *тензором деформаций*.

Компоненты вектора $\vec{OX'}$ также являются функциями первоначального положения точки x :

$$x'_i = x_i + e_{ij}x_j,$$

или

$$x'_1 = (1 + e_{11})x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3;$$

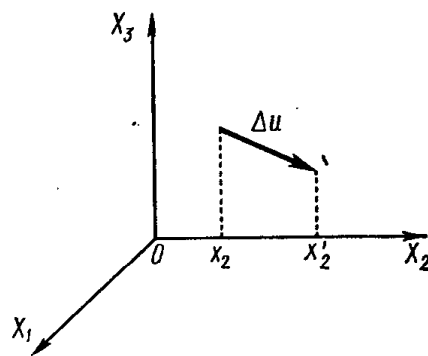
$$x'_2 = e_{21}x_1 + (1 + e_{22})x_2 + e_{23}x_3;$$

$$x'_3 = e_{31}x_1 + e_{32}x_2 + (1 + e_{33})x_3.$$

Чтобы пояснить физический смысл компонент тензора e_{ij} , рассмотрим частный случай, когда точка x_1 располагалась на оси X_1 и в результате деформации переместилась в положение x'_1 . Тогда $x'_1 = (1 + e_{11})x_1$, откуда

$$e_{11} = (x'_1 - x_1)/x_1.$$

Компонента e_{11} определяет деформацию относительного удлинения (растя-



215.

К определению деформации сдвига

жения-сжатия) вдоль оси X_1 . Аналогичный смысл имеют компоненты e_{22} , e_{33} : деформации относительного растяжения-сжатия вдоль осей X_2 и X_3 .

Рассмотрим теперь смещение той же точки вдоль оси X_2 :

$$\Delta u_2 = e_{21}x_1,$$

откуда

$$e_{21} = \frac{\Delta u_2}{x_1} \approx \operatorname{tg} \vartheta,$$

т. е. компонента e_{ij} определяет поворот линейного элемента, параллельного оси X_i ; поворот происходит вокруг третьей оси в сторону X_j . Для того чтобы отделить собственно деформацию тела от его вращения как целого, тензор e_{ij} делят на антисимметричную и симметричную части:

$$e_{ij} = \omega_{ij} + \varepsilon_{ij}.$$

Антисимметричная часть

$$\omega_{ij} = 1/2(e_{ij} - e_{ji})$$

описывает вращение тела как целого. Этот тензор антисимметричен. Симметричный тензор

$$\varepsilon_{ij} = 1/2(e_{ij} + e_{ji})$$

представляет собой собственно тензор деформаций:

$$\begin{vmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}+e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}+e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}+e_{23}) & e_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}.$$

Диагональные компоненты ε_{ii} описывают удлинения или сжатия вдоль оси X_i . Остальные компоненты ε_{ij} являются тензорными компонентами сдвига.

Например, компонента $2\varepsilon_{13}$ равна изменению угла между двумя элементами, располагавшимися до деформации параллельно осям X_2 и X_3 . Если при этом угол уменьшается, то деформацию $2\varepsilon_{13}$ считают положительной. Компоненты ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} считаются положительными для деформации растяжения.

Симметричный тензор однородных деформаций ε можно привести к трем главным осям, которые и после деформации остаются взаимно перпендикулярными. Иначе говоря, любую симметричную конфигурацию деформации можно свести к растяжению-сжатию вдоль трех взаимно перпендикулярных осей:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}.$$

Подобно тензору напряжений, тензор деформаций не является материальным тензором и не подчиняется принципу Нейманна. Только в случае

теплового расширения тензор деформации связан с симметрией кристалла, чему посвящен следующий параграф.

§ 48. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Деформация является не свойством кристалла, а реакцией на внешнее воздействие, поэтому тензор деформации (как и тензор напряжения) в общем случае согласуется не с симметрией кристалла, а с симметрией внешнего воздействия. Но если внешнее воздействие изотропно, тогда вызванная им деформация, согласно принципу Нейманна, должна согласовываться с симметрией кристалла. Примером здесь является тепловое расширение кристаллов, т. е. деформация, возникающая при изменении температуры твердого тела.

При нагревании любое твердое тело деформируется. Однородное изменение температуры — воздействие скалярное, поэтому вызванная им деформация должна согласовываться с симметрией кристалла. В первом приближении все компоненты тензора деформаций в этом случае пропорциональны малому изменению температуры ΔT :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T,$$

где коэффициенты теплового расширения α_{ij} — постоянные, образующие симметричный тензор второго ранга. Его можно привести к главным осям:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{vmatrix}.$$

Компоненты α_{11} , α_{22} , α_{33} — это *главные коэффициенты теплового расширения (линейные)*. Они численно равны изменению относительной единицы длины кристалла вдоль главных осей тензора теплового расширения при нагревании кристалла на один кельвин:

$$\varepsilon_{11} = \alpha_{11} \Delta T, \quad \varepsilon_{22} = \alpha_{22} \Delta T, \quad \varepsilon_{33} = \alpha_{33} \Delta T;$$

введя сокращенные обозначения, получим:

$$\epsilon_1 = \alpha_1 \Delta T, \quad \epsilon_2 = \alpha_2 \Delta T, \quad \epsilon_3 = \alpha_3 \Delta T.$$

Для деформации, вызванной нагреванием кристалла, характерно то, что кристалл расширяется неодинаково вдоль трех главных осей. Если вырезать из кристалла сферу, то в результате теплового расширения сфера превратится в эллипсоид. По принципу Нейманна форма и ориентировка этого эллипсоида зависят от симметрии кристалла.

Для кристаллов кубической сингонии $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$, т. е. кристаллическая сфера расширяется по всем направлениям одинаково, не меняя своей формы. Тепловое расширение кристаллов кубической сингонии можно полностью охарактеризовать одним значением коэффициента линейного теплового расширения, измеренным в любом направлении.

Для кристаллов средней категории $\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$. Шар, вырезанный из такого кристалла, при нагревании примет форму эллипсоида вращения, ось вращения которого совпадает с главной осью симметрии. Если же вырезать из кристалла куб (с ребрами, параллельными главным осям), то в результате теплового расширения он примет форму параллелепипеда с квадратным основанием.

Чтобы полностью охарактеризовать тепловое расширение кристалла средней сингонии, нужно определить значения двух коэффициентов теплового расширения: α_{33} и $\alpha_{11} = \alpha_{22}$, т. е. коэффициентов вдоль главной оси ($\alpha_{\parallel}$) и в плоскости, нормальной к главной оси в любом направлении ($\alpha_{\perp}$) (табл. 4.9).

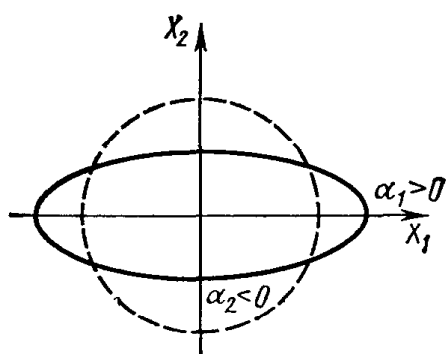
В кристаллах низшей категории $\alpha_{11} \neq \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$ и шар при нагревании примет форму трехосного эллипсоида, а куб — форму параллелепипеда, который только для ромбической сингонии останется прямоугольным.

Таблица 4.9

Симметрия теплового расширения кристаллов

Сингония	Форма эллипсоида коэффициентов теплового расширения	Число независимых параметров	Независимые параметры
Кубическая	Сфера	1	α
Тригональная, гексагональная, тетрагональная	Эллипсоид вращения	2	$\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ (по отношению к оси c)
Ромбическая	Трехосный эллипсоид	3	$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ вдоль главных кристаллографических осей
Моноклинная		4	α вдоль оси b и два значения α вдоль двух взаимно перпендикулярных главных осей эллипсоида в плоскости (010); угол между одной из этих осей и осью a или c
Триклинная		6	Три значения α вдоль трех главных осей, три угла между этими осями и осями координат

Основные особенности теплового расширения кристаллов разных сингоний сведены в табл. 4.9. В табл. 4.10 приведены некоторые характерные значения коэффициентов теплового расширения (в области комнатных температур). Из данных табл. 4.10 видно, что кварц, например, при нагревании расширяется вдоль оси c в полтора раза меньше, чем в сечении, перпендикулярном оси c (эллипсоид теплового расширения сплюснут), а у турмалина, наоборот, расширение вдоль оси c более чем в два раза превышает



216.

К объяснению понятия направления нулевого расширения кальцита

Таблица 4.10

Коэффициенты теплового расширения кристаллов

Сингония	Вещество	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ вдоль оси:		
		X_1	X_2	X_3
Кубическая	Алмаз	0,87		
	NaCl	36,0		
	ZnS (сфалерит)	39,2		
Сингонии средней категории	Цинк	14		55
	Графит	-1,3		17,2
	Кварц	14		9
	Кальцит	-5,2		26,6
	Турмалин	3,79		9,05
	AgI	0,65		-3,97
Ромбическая	TiO ₂ (брукит)	14,49	19,20	22,05
	Альфа-уран	21,7	-1,5	23,2
	Арагонит	9,87	15,88	32,40
	Сегнетова соль	58,3	35,5	42,1
Моноклинная	Гипс	20,81	41,63	1,57
	Нафталин	212,8	40,3	6,15
	Ортоклаз	19	2	2,5

поперечное расширение (эллипсоид вытянут).

Особенно интересны случаи, когда главные коэффициенты теплового расширения одного и того же кристалла имеют разные знаки. Таковы, например, значения α у графита, кальцита, альфа-урана.

Шар, вырезанный из такого кристалла, при нагревании тоже превращается в эллипсоид, расширяясь при этом в одном направлении ($\alpha_1 > 0$) и сжимаясь — в другом ($\alpha_2 < 0$), как показано на рис. 216. Значит, есть направление, вдоль которого $\alpha = 0$, — направление нулевого расширения. Вырезанная из кристалла пластинка, нормаль к которой совпадает с таким направлением, обладает по толщине нулевым температурным коэффициентом, т. е. не меняет толщины при нагревании.

Если известны главные коэффициенты теплового расширения, то коэффициент по любому направлению можно найти по уравнению характеристической поверхности коэффициентов теплового расширения [сравнить с формулой (4.22)]:

$$\alpha_{ij} x_i x_j = 1.$$

Коэффициент α'_{ij} по любому направлению находится по формуле

$$\alpha'_{ij} = c_{i1}^2 \alpha_{i1} + c_{i2}^2 \alpha_{i2} + c_{i3}^2 \alpha_{i3},$$

например

$$\alpha'_{33} = c_{31}^2 \alpha_{31} + c_{32}^2 \alpha_{32} + c_{33}^2 \alpha_{33},$$

где α_{11} , α_{22} , α_{33} — главные коэффициенты теплового расширения, c_{3i} — направляющие косинусы [см. формулу (4.3)].

Определив значения α_{ij} по любому направлению, можно построить указательные поверхности коэффициентов теплового расширения. На рис. 217 приведены сечения указательных поверхностей коэффициентов теплового расширения для тетрагональных кристаллов *KDP* и *ADP*. В тетрагональной сингонии это поверхности вращения вокруг оси 4. В ромбической сингонии это уже не поверхность вращения, коэффициенты по осям X_1 и X_2 различны. На рис. 218, а показана модель указательной поверхности коэф-

коэффициентов теплового расширения в ромбическом кристалле арагонита. Полную симметрию этой поверхности и распределение числовых значений (в 10^{-6} K^{-1}) коэффициентов теплового расширения легко видеть из рис. 218, б. Линии уровней соединяют те точки (т. е. те направления в пространстве), по которым коэффициент теплового расширения имеет одинаковые числовые значения.

В общем случае коэффициенты теплового расширения кристаллов являются функциями температуры и анизотропия коэффициентов тоже меняется при изменении температуры.

§ 49. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

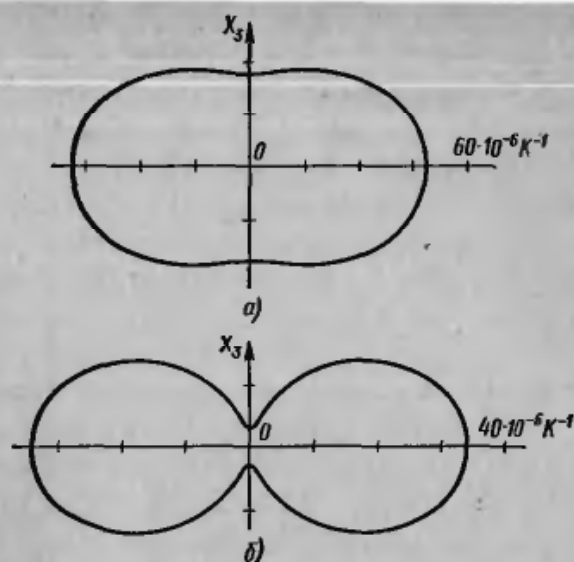
Под действием механического напряжения или деформации в кристалле возникает электрическая поляризация [см. формулу (4.8)], величина и знак которой зависят от приложенного напряжения. Это явление называют **пьезоэлектрическим эффектом**.

Обратный пьезоэлектрический эффект — это механическая деформация кристалла, вызываемая приложенным электрическим полем, причем величина и тип деформации зависят от величины и знака поля.

Кристаллы, обладающие пьезоэлектрическим эффектом, применяют в качестве преобразователей электрической энергии в механическую и обратно.

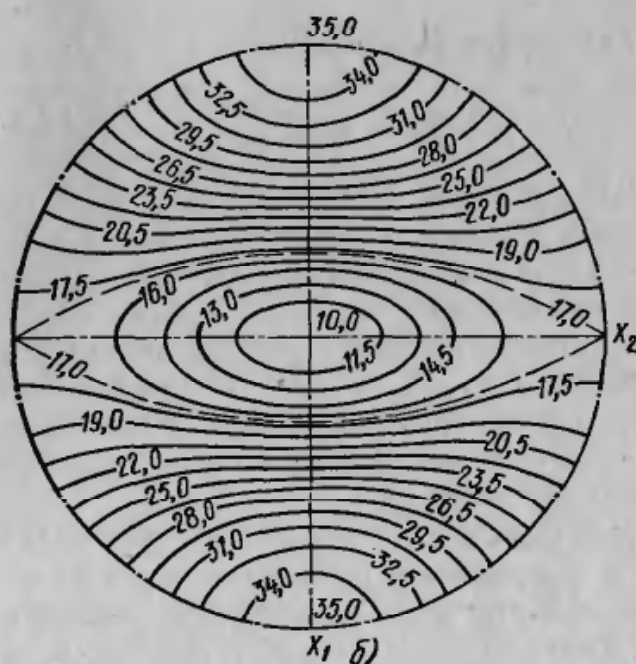
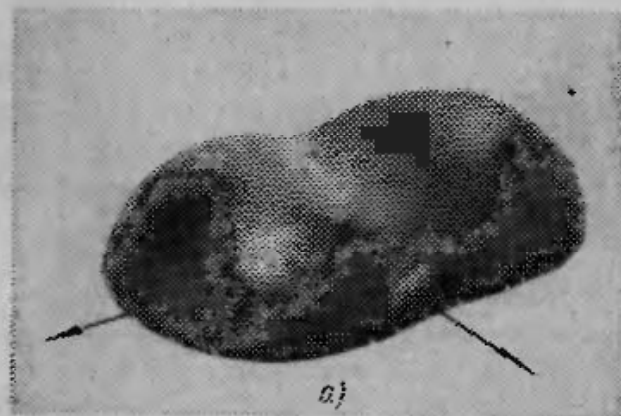
218.

Модель (а) верхней половины указательной поверхности коэффициентов теплового расширения кристалла арагонита (CaCO_3 , класс *mmm*) и ее стереографическая проекция (б) Нижняя половина поверхности — зеркальное отражение верхней



217.

Сечения указательных поверхностей коэффициентов теплового расширения кристаллов дигидрофосфатов калия, *KDP* (а) и аммония, *ADP* (б), класс $\bar{4}2m$



При пьезоэлектрическом эффекте возникшее в кристаллах электрическое поле можно охарактеризовать вектором электрической поляризации $\mathbf{P}$, вектором электростатического смещения $\mathbf{D}$ или вектором $\mathbf{E}$, а действующее на кристалл механическое усилие — тензором механических напряжений T_{ij} или тензором деформаций ϵ_{ij} . Таким образом, тензорное воздействие вызывает векторное явление (или наоборот): $P_i \sim T_{jk}$ и, следовательно, связывающее их свойство кристалла должно быть тензором третьего ранга согласно схеме (4.1):

реакция = свойство $\times$ воздействие
или

вектор (тензор I) = тензор III $\times$ тензор II.

В общем случае (пока без учета влияния симметрии кристалла) каждая компонента вектора $\mathbf{P}$ связана с каждой компонентой тензора T_{ij} соотношением

$$P_i = d_{i11}T_{11} + d_{i12}T_{12} + d_{i13}T_{13} + \\ + d_{i21}T_{21} + d_{i22}T_{22} + d_{i23}T_{23} + \\ + d_{i31}T_{31} + d_{i32}T_{32} + d_{i33}T_{33},$$

или более компактно

$$P_i = d_{ijk}T_{jk}. \quad (4.31)$$

Входящие в эти уравнения 27 компонент образуют тензор третьего ранга — так называемый *тензор пьезоэлектрических модулей* d_{ijk} . Из-за симметрии тензора механических напряжений T_{ij} его компоненты $T_{ij} = T_{ji}$. Поэтому $d_{ijk} = d_{ikj}$ и число независимых компонент тензора d_{ijk} сокращается до 18.

Компонента тензора d_{ijk} записывается с помощью сокращенных матричных обозначений, которые вводятся по схеме

$$\begin{aligned} 11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3, \\ 23 \text{ или } 32 \rightarrow 4, \quad 13 \text{ или } 31 \rightarrow 5, \\ 12 \text{ или } 21 \rightarrow 6. \end{aligned}$$

2-я и 3-я строчки определяются «правилом девятки»: сумма двух неодинаковых индексов и третьего, их заменяющего, должна равняться 9, т. е. $(2+3)+4=9$, $(3+1)+5=9$, $(1+2)+6=9$. В этой записи компоненты тензора напряжений T_{ij} принимают вид

$$\begin{aligned} T_{11} \rightarrow T_1, \quad T_{22} \rightarrow T_2, \quad T_{33} \rightarrow T_3, \\ T_{23} = T_{32} \rightarrow T_4, \quad T_{31} = T_{13} \rightarrow T_5, \\ T_{12} = T_{21} \rightarrow T_6. \end{aligned}$$

Аналогично можно записать компоненты тензора любого ранга.

В тензоре пьезоэлектрических модулей d_{ijk} запишем теперь:

$$d_{i11} \rightarrow d_{i1}, \quad d_{i22} \rightarrow d_{i2}, \quad d_{i33} \rightarrow d_{i3},$$

а для компонент $d_{ijk} = d_{ikj}$ примем обозначения:

$$2d_{i23} = d_{i4}, \quad 2d_{i31} = d_{i5}, \quad 2d_{i12} = d_{i6};$$

например

$$d_{123}^{1/2} d_{14}, \quad d_{131} = 1/2 d_{15}.$$

В сокращенных матричных обозначениях уравнение (4.31) записывается так:

$$P_i = d_{i1}T_1 + d_{i2}T_2 + d_{i3}T_3 + d_{i6}T_6 + \\ + d_{i5}T_5 + d_{i4}T_4,$$

или в общем виде

$$P_m = d_{mn}T_n, \quad (4.32)$$

где $m = 1, 2, 3, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Матричные обозначения компактнее тензорных, но надо помнить, что они не преобразуются как компоненты тензора. Для того чтобы проводить тензорные преобразования, нужно сначала перейти от сокращенной, мат-

ричной записи к записи тензорной. Запишем матрицу пьезомодулей в новом сокращенном виде:

	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

Как определить физический смысл каждой из этих компонент? Например как расшифровать, что такое d_{14} ? Прежде всего перейдем от сокращенной записи к полной: $d_{14} = d_{132} + d_{123}$, т. е. $P_1 = (d_{123} + d_{132})T_{23}$. Если в кристалле коэффициент $d_{14} \neq 0$, значит, под действием сдвигового напряжения, действующего в направлении оси X_2 к площадке, нормальной к оси X_3 (или в направлении X_3 к площадке, нормальной к X_2), возникает электрическая поляризация, характеризующаяся составляющей вектора P_1 , направленной вдоль оси X_1 . Таков смысл пьезомодуля d_{14} . Однако этот смысл изменится, если изменить кристаллографическую установку.

Анализируя таким способом все 18 пьезомодулей, приходим к выводу, что они характеризуют четыре типа пьезоэлектрических эффектов (табл. 4.11).

Коэффициенты $L_{эф}$ и $T_{эф}$ характеризуют электрическую поляризацию, вызванную напряжениями сжатия или растяжения, а коэффициенты L_s и T_s — поляризацию, вызванную напряжениями сдвига (рис. 219).

Коэффициенты $L_{эф}$, т. е. пьезомодули d_{11} , d_{22} , d_{33} , характеризуют связь между растягивающим (или сжимающим) напряжением и поляризацией в том же направлении.

Таблица 4.11

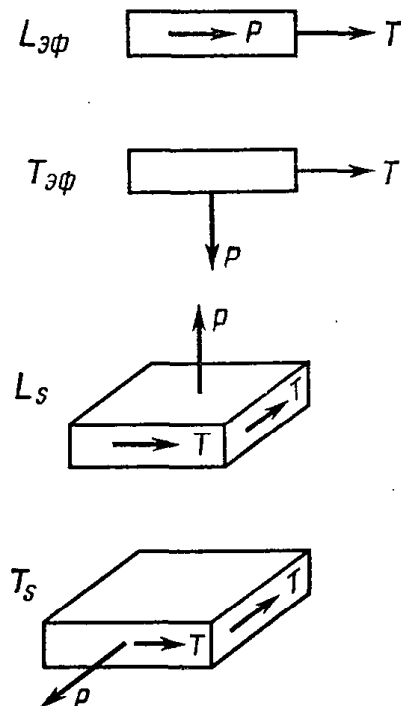
Четыре типа пьезоэлектрических эффектов

Поляризация	Напряжение					
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
P_1	$L_{эф}$	$T_{эф}$	$T_{эф}$	L_s	T_s	T_s
P_2	$T_{эф}$	$L_{эф}$	$T_{эф}$	T_s	L_s	T_s
P_3	$T_{эф}$	$T_{эф}$	$L_{эф}$	T_s	T_s	L_s

Здесь $T_1, \dots, T_6$ — компоненты тензора напряжения, а $L_{эф}$, $T_{эф}$, L_s , T_s — коэффициенты пьезоэлектрических эффектов.

В поперечных эффектах $T_{эф}$ — поляризация, перпендикулярная вызывающей ее деформации растяжения (сжатия), она определяется пьезомодулями d_{12} , d_{13} , d_{23} , d_{32} , d_{31} , d_{21} .

Эффекты типа L_s — это эффекты продольного сдвига: поляризация па-



219.

К объяснению компонент пьезомодулей

параллельна оси сдвига и нормальна к плоскости сдвига. Сюда относятся пьезомодули d_{14} , d_{25} , d_{36} .

Наконец, эффекты типа T_s — это эффекты поперечного сдвига: сдвиговое напряжение вызывает поляризацию в плоскости сдвига, поперечную к оси сдвига; связь между вектором поляризации и сдвиговым напряжением определяется пьезомодулями d_{15} , d_{16} .

Физический смысл и числовое значение компонент пьезомодуля зависят от принятого расположения осей.

Влияние симметрии на вид матрицы пьезомодулей

В случае пьезоэлектрического эффекта полярный вектор электрической поляризации $\mathbf{P}$ возникает в результате воздействия centrosимметричного, неполярного тензора напряжений. По принципу Нейманна это возможно только в том случае, если в кристалле имеются полярные направления. Очевидно, пьезоэлектрический эффект может возникнуть только в кристаллах, лишенных центра симметрии.

В 11 классах из 32, а именно в классах центральных и планаксиальных, нет полярных направлений, а значит в кристаллах этих классов не может возникать пьезоэлектрический эффект.

Это доказывается следующим рассуждением. Как показано в § 7, матрица преобразования центром симметрии

$$\bar{\Gamma} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

т. е. преобразование в центре симметрии

$$d'_{ijk} = c_{in} c_{jl} c_{km} d_{nlm}$$

всегда даст

$$d'_{ijk} = -d_{ijk}.$$

Тензор T_{ij} centrosимметричен, преобразование в центре симметрии не изменит знака его компонент, но в формуле (4.31) изменит $\mathbf{P}$ на $-\mathbf{P}$.

Это возможно только при условии, что все $d_{ijk}=0$. Значит, в centrosимметричных кристаллах все $d_{ijk}=0$.

В кристаллах, принадлежащих к ацентрическим классам, некоторые пьезомодули могут обратиться в нуль из-за симметрии кристалла. Чем выше симметрия, тем меньше число независимых пьезомодулей. Влияние симметрии на вид матрицы пьезомодулей определяется общим положением, следующим из принципа Нейманна: никакое симметричное преобразование, свойственное кристаллу, не может изменить физические свойства кристалла.

Пусть кристалл принадлежит к классу 2 моноклинной сингонии: ось 2 параллельна оси X_2 . Приложим к кристаллу нормальное напряжение сжатия T_2 вдоль оси X_2 . Допустим, что оно вызывает в кристалле поляризацию P_1 , т. е.

$$P_1 = d_{12}T_2, \text{ или } P_1 = d_{122}T_{22}. \quad (*)$$

Повернем кристалл на 180° вокруг оси симметрии $2_{[010]}$ и снова сожмем его вдоль оси X_2 . Аксиальный тензор T_{22} не изменит знака при симметричном повороте, но вектор $\mathbf{P}$ должен изменить направление на 180° , т. е. получим

$$-P_1 = d_{122}T_{22}. \quad (**)$$

Мы пришли к абсурдному выводу: под действием одного и того же сжимающего напряжения возникают поляризации: и P_1 , и $-P_1$; очевидно, уравнения (*) и (**) могут сосуществовать только при условии, если $d_{122}=0$. Значит, если в кристалле есть ось симметрии $2_{[010]}$, то при сжатии вдоль оси X_2 , т. е. под действием напряжения T_{22} , не может возникнуть поляризация P_1 вдоль оси X_1 ; следовательно, пьезомодуль $d_{122}=0$.

Из тех же соображений получим, что и модуль d_{322} в этом случае равен нулю, т. е. в кристалле, принадлежа-

шем к моноклинному классу 2, сжатие вдоль оси X_2 не вызовет поляризации вдоль оси X_3 . Но из тех же соображений ясно, что в этом классе модуль $d_{222} \neq 0$. В самом деле, уравнение

$$P_2 = d_{222} T_{22}$$

сохранится в силе после симметричного поворота вокруг оси $2_{[010]}$: вектор P_2 коллинеарен оси 2, поэтому его знак не изменится.

Итак, в моноклинных кристаллах класса 2 при стандартной установке, т. е. когда ось 2 лежит в направлении $[010]$:

$$d_{122} = d_{322} = 0, \quad d_{222} \neq 0.$$

Преобразуя поочередно каждый из 18 независимых пьезомодулей, можно найти вид матрицы пьезомодулей для любого класса симметрии: если после преобразования симметрии знак пьезомодуля изменяется на обратный, то этот пьезомодуль должен быть равен нулю; если знак останется неизменным, модуль остается в матрице пьезомодулей.

Метод прямой проверки нельзя применять для тригональных и гексагональных кристаллов, для которых приходится пользоваться более общим аналитическим методом.

Для разбиравшегося нами класса 2 моноклинной сингонии десять модулей обращаются в нуль и матрица d_{mn} (в первой моноклинной установке; см. табл. 2.1) принимает вид

$$2_{[010]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}.$$

Обратим внимание на то, что вид матрицы зависит от кристаллографической установки. Для второй моноклинной установки (см. табл. 2.1), т. е. когда ось 2 проходит по $[001]$, та же

матрица d_{mn} будет иметь вид

$$2_{[001]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

Как и при 1-й установке, 10 модулей равны нулю, но какие именно — это зависит от расположения осей.

В табл. 4.12 приведены матрицы пьезомодулей для тех 20 классов, в которых возможен пьезоэффект. Если нет особых указаний, то матрицы даны в стандартной интернациональной установке.

В классе 432 кубической сингонии нет центра симметрии и направления $\langle 111 \rangle$ полярны, т. е. симметрия не налагает запрета на существование пьезоэлектричества. Но оказывается, что если провести все симметричные преобразования, входящие в класс 432, то все 18 пьезомодулей обращаются в нуль. Поэтому хотя в классе 432 нет центра симметрии, но пьезоэлектричество в нем тоже невозможно. Практически, однако, это не играет никакой роли, потому что веществ, кристаллизующихся в этом классе, почти нет (см. § 9).

Итак, пьезоэлектрическими свойствами не могут обладать кристаллы, принадлежащие к классам центральным и планаксиальным, а также к классу 432 кубической сингонии. Пьезоэлектрический эффект может наблюдаться у диэлектрических кристаллов, принадлежащих к одному из 20 остальных классов. Как видно из табл. 4.12, влияние симметрии существенно упрощает матрицы пьезоэлектрических модулей: одни из общего числа модулей обращаются в нуль, другие оказываются численно равными друг другу или вдвое большими, иногда с обратным знаком. Только у триклинных кристаллов класса 1 в матрицу входит 18 независимых пьезомодулей (см. табл. 4.12, 4.13).

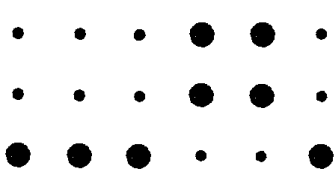
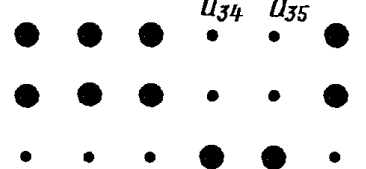
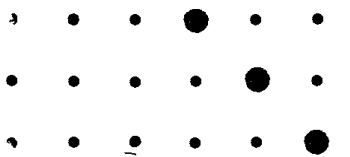
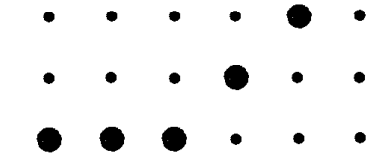
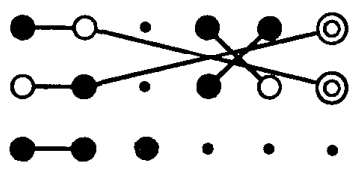
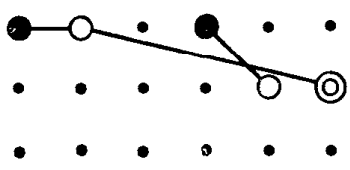
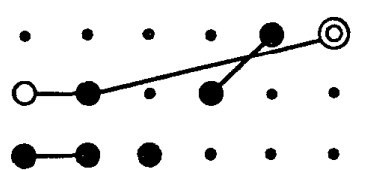
Матрицы пьезоэлектрических модулей

В квадраты заключены символы классов симметрии

Обозначения:

- компонента, равная нулю
- компонента, отличная от нуля
- равные компоненты
- компоненты, равные по величине, но отличные по знаку
- ⊙ компонента, равная взятой с обратным знаком удвоенной компоненте, с которой она соединена линией

Сингония	Классы		
	примитивные	аксиальные	планальные
Триклин- ная	1 d_{11} d_{12} d_{13} d_{14} d_{15} d_{16} d_{21} d_{22} d_{23} d_{24} d_{25} d_{26} d_{31} d_{32} d_{33} d_{34} d_{35} d_{36} ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●		
Моноклин- ная		2 d_{14} d_{16} d_{11} d_{12} d_{13} d_{15} d_{21} d_{22} d_{23} d_{25} d_{24} d_{26} d_{34} d_{36} d_{31} d_{32} d_{33} d_{35} ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● В 1-й установке: $2 \parallel x_2$	m d_{11} d_{12} d_{13} d_{15} d_{24} d_{26} d_{31} d_{32} d_{33} d_{35} ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●

Сингония	Классы		
	примитивные	аксиальные	планальные
Моноклинная		2 $d_{14} d_{15}$ $d_{24} d_{25}$ $d_{31} d_{32} d_{33} d_{36}$  Во 2-й установке: $2 \parallel x_3$	m $d_{11} d_{12} d_{13} d_{16}$ $d_{21} d_{22} d_{23} d_{26}$ $d_{34} d_{35}$ 
Ромбическая		222 $d_{14} d_{25} d_{36}$ 	mm2 $d_{15} d_{26}$ $d_{31} d_{32} d_{33}$ 
Тригональная	3 $d_{11} -d_{11} d_{14} d_{15} 2d_{22}$ $-d_{22} d_{22} d_{15} -d_{14} 2d_{11}$ $d_{31} d_{31} d_{33}$ 	32 $d_{11} -d_{11} d_{14} -d_{14} 2d_{11}$ 	3m $-d_{15} 2d_{22}$ $d_{22} d_{22} d_{15}$ $-d_{31} d_{31} d_{33}$ 

Сингония	Классы		
	примитивные	аксиальные	плана́льные
Тетраго- нальная	4 $d_{14} \quad d_{15}$ $-d_{15} -d_{14}$ $d_{31} \quad d_{31} \quad d_{33}$	422 d_{14} $-d_{14}$	4mm d_{15} d_{15} $d_{31} \quad d_{31} \quad d_{33}$
Гексаго- нальная	6 $-d_{14} \quad d_{15}$ $-d_{15} -d_{14}$ $d_{31} \quad d_{31} \quad d_{33}$	622 d_{14} $-d_{14}$	6mm d_{15} d_{15} $d_{31} \quad d_{31} \quad d_{33}$
Кубиче- ская	23 d_{14} d_{14} d_{14}	432	$\bar{4}3m$ d_{14} d_{14} d_{14}

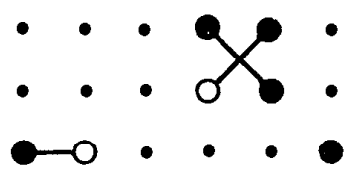
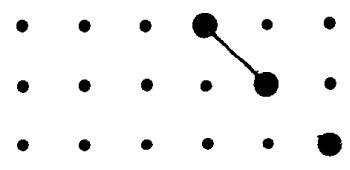
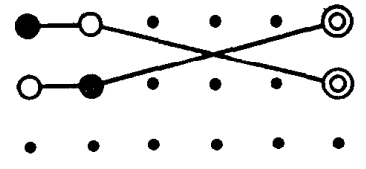
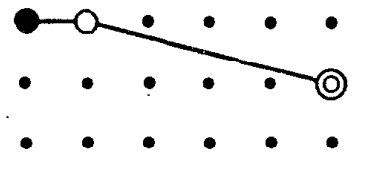
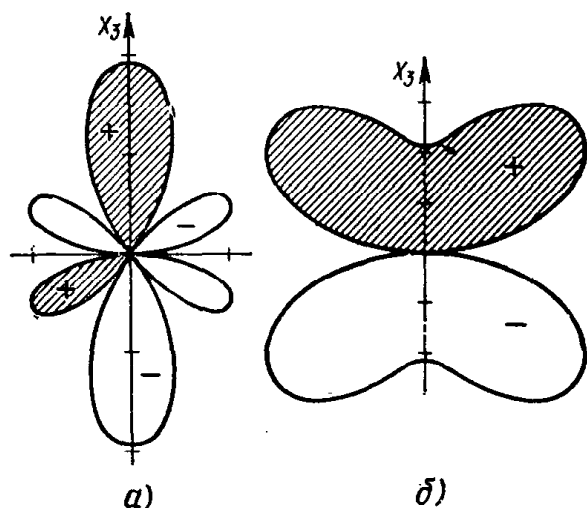
Сингония	Классы	
	инверсионно-примитивные	инверсионно-планаые
Тетраго- нальная	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
	$d_{14} \ d_{15}$ $-d_{15} \ d_{14}$ $d_{31} -d_{31} \ d_{36}$ 	d_{14} d_{14} d_{36} 
Гексаго- нальная	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$ ($m \perp X_2$)
	$d_{11} -d_{11}$ $-d_{22} \ d_{22}$ $2d_{22}$ $2d_{11}$ 	$d_{11} -d_{11}$ $2d_{11}$ 

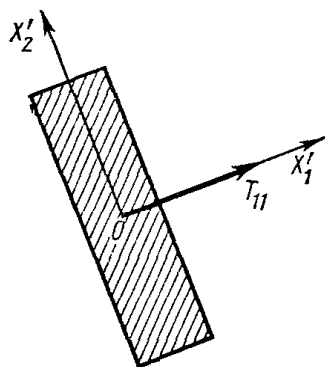
Таблица 4.13

Число независимых пьезомодулей в кристаллах разных классов симметрии

Класс симметрии	1	m	2	3	$mm2$	$\frac{3m}{4}, \frac{3m}{4}, 6$	$222, 4mm, 6mm$	$\frac{32}{42m}, \frac{32}{6}$	$\frac{422, 622}{6m2}, \frac{23}{43m}$
Число независимых пьезомодулей	18	10	8	6	5	4	3	2	1



220.
Сечения указательных поверхностей вращения для продольного пьезоэффекта



221
К выводу уравнения указательной поверхности вращения для продольного пьезоэффекта

Указательные поверхности пьезоэлектрического эффекта

Как и другие физические свойства, пьезоэлектрический эффект можно наглядно представить с помощью указательных поверхностей, в которых радиусами-векторами служат различные пьезоэлектрические коэффициенты.

На рис. 220 показаны сечения указательных поверхностей продольного пьезоэлектрического эффекта в сульфиде кадмия (класс $6mm$) (а) и титанате бария (класс $4mm$) (б). Длина каждого радиуса-вектора пропорцио-

нальна заряду, возникающему в кристалле под действием направленной вдоль этого радиуса-вектора единичной силы, на единичную площадку, нормальную к силе. Симметрия этих поверхностей вращения ∞m . Если учесть знаки «+» и «-», то видна и плоскость антисимметрии (0001).

Выведем уравнение такой поверхности. Для этого вырежем из кристалла произвольную пластинку и проведем оси координат, как показано на рис. 221; ось X_3 нормальна к плоскости чертежа. Под действием растягивающего напряжения T_{11} в пластинке возникает электрическая поляризация, характеризующаяся вектором P . Компонента P по оси X_1 равна

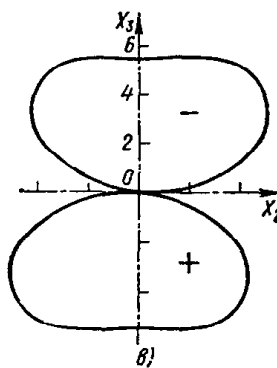
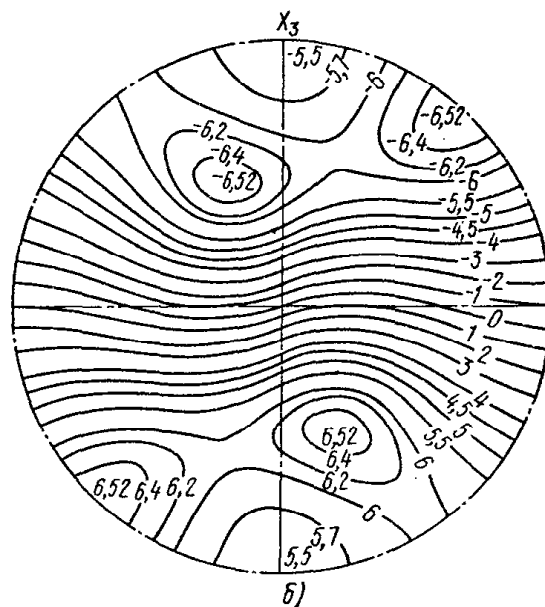
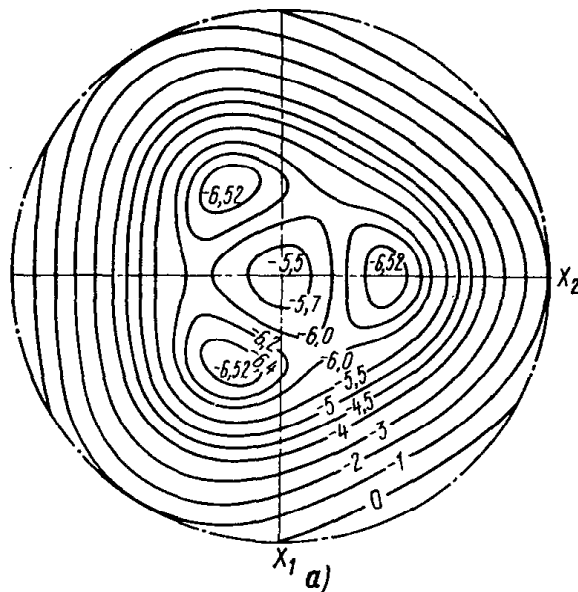
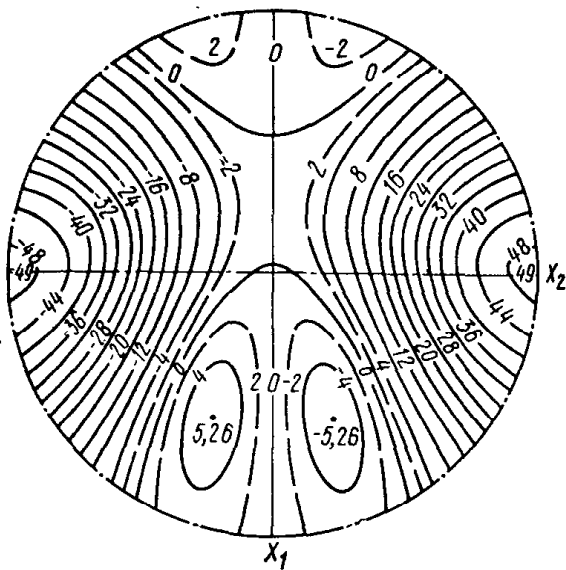
$$P'_1 = d'_{111} T_{11},$$

т. е. d'_{111} характеризует продольный пьезоэлектрический эффект. Величина $|d'_{111}|$ численно равна заряду на единице поверхности, обусловленному напряжением T_{11} . Поверхность, радиус-вектор которой в направлении X'_2 численно равен d'_{111} , и будет поверхностью продольного пьезоэлектрического эффекта. Для обратного пьезоэлектрического эффекта эта же поверхность представляет деформацию растяжения, возникающую в направлении вектора напряженности приложенного поля:

$$\epsilon'_{11} = d'_{111} E_1.$$

Симметрия указательной поверхности должна согласовываться с симметрией кристалла. На стереографической проекции изолиний указательной поверхности продольных пьезоэлектрических модулей d'_{33} в сульфате лития $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 222) видно, что симметрия поверхности отвечает классу симметрии этого кристалла (класс 2 моноклинной сингонии).

Наглядность представления указательных поверхностей на стереографической проекции можно видеть на рис. 223, где указательная поверхность продольных пьезоэлектрических модулей d'_{33} турмалина (класс $3m$) дана в разных ориентировках: на рис. 223, а в центре проекции ось X_3 [0001], а на рис. 223, б — ось X_2 [2110]; на рис. 223, в показано сечение этой указа-



222.

Стереографическая проекция указательной поверхности продольного пьезоэлектрического эффекта в кристалле сульфата лития

Симметрия поверхности $mm2$; вдоль плоскости X_1X_3 проходит плоскость антисимметрии, что видно по изменению знаков

тельной поверхности вращения плоскостью X_2X_3 . По сечению легко определить, что группа симметрии этой поверхности $\bar{3}m$ (голоэдриа тригональной системы). Точечная группа $3m$, к которой относится кристалл турмалина, является подгруппой $\bar{3}m$ в соответствии с принципом Нейманна: точечная группа кристалла должна быть подгруппой группы симметрии свойства. С учетом знаков «+» и «-» эта поверхность также обладает плоскостью антисимметрии (0001).

Взаимная связь пьезоэлектрических коэффициентов

Электрическая поляризация кристаллов при прямом пьезоэлектрическом эффекте может быть вызвана не только приложенным механическим напряжением T_{ij} согласно (4.31), но и механической деформацией ϵ_{ij} кристалла:

$$P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} \quad (4.33)$$

223.

Указательная поверхность продольного пьезоэлектрического эффекта в кристалле турмалина

Числовые значения даны в 10^{-12} Кл/Н

Пьезоэлектрический эффект можно характеризовать поляризацией $\mathbf{P}$ или напряженностью $\mathbf{E}$ электрического поля возникших зарядов:

$$E_i = g_{ijk} T_{jk}, \quad E_i = h_{ijk} \epsilon_{jk}. \quad (4.34)$$

Пьезоэлектрические коэффициенты e , h , g тоже составляют тензоры третьего ранга. Матрицы коэффициентов g не отличаются от d (см. табл. 4.12), а для h и e есть отличия в нескольких классах (см. табл. 4.14).

Коэффициенты d , e , h , g взаимосвязаны, их можно выразить друг через друга. Каждым из них удобно пользо-

ваться для характеристики определенных эффектов или приборов.

Так, для работы телефонов, громкоговорителей, гидроакустических излучателей, где используется механическая деформация, возникающая под действием электрического поля, удобен коэффициент d . В микрофонах, гидростатических приемниках, где действует электрическое поле, обусловленное механическим напряжением, применяют коэффициент g . В звукозаписывающих или профилографах, где измеряется напряженность электрического поля, возникающего в результате механических напряжений, целесообразнее применять коэффициент h , а в излучателях, где воздействием является электрическое поле, а эффектом — механическое напряжение, используют коэффициент e .

Если электризация кристалла при механическом воздействии, т. е. прямой пьезоэлектрический эффект, описывается уравнением (4.31)

$$P_i = d_{ijk} T_{jk},$$

то обратный пьезоэлектрический эффект, т. е. изменение формы кристалла под действием приложенного электрического поля, подчиняется уравнению

$$\epsilon_{ij} = d_{kij} E_k. \quad (4.31a)$$

Механическое напряжение и электрическая поляризация в случае прямого пьезоэлектрического эффекта связаны теми же коэффициентами, что и электрическое поле и механическая деформация в случае обратного эффекта. Такие же обратные соотношения существуют и для уравнений (4.33), (4.34).

Экспериментальное измерение пьезоэлектрических модулей. Пьезоэлектрические срезы

Статическое измерение пьезоэлектрических модулей проводится по схеме, в которой имеются механическое устройство для приложения и измерения давления на кристаллическую пластинку и электрическое устройство для

Таблица 4.14

Форма матриц пьезоэлектрических коэффициентов h_{mn} и e_{mn} для кристаллов, у которых эти матрицы отличаются от матриц d_{mn} и g_{mn}

Класс	Матрица						
3	h_{11}	$-h_{11}$	0	h_{14}	h_{15}	$-h_{22}$	
	$-h_{22}$	h_{22}	0	h_{15}	$-h_{14}$	$-h_{11}$	
	h_{31}	h_{31}	h_{33}	0	0	0	
32	h_{11}	$-h_{11}$	0	h_{14}	0	0	
	0	0	0	0	$-h_{14}$	h_{11}	
	0	0	0	0	0	0	
3m	0	0	0	0	h_{15}	$-h_{22}$	
	$-h_{22}$	h_{22}	0	h_{15}	0	0	
	h_{31}	h_{31}	h_{33}	0	0	0	
$\bar{6}$	h_{11}	$-h_{11}$	0	0	0	$-h_{22}$	
	$-h_{22}$	h_{22}	0	0	0	$-h_{11}$	
	0	0	0	0	0	0	
$\bar{6}m2$	h_{11}	$-h_{11}$	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	$-h_{11}$	
	0	0	0	0	0	0	

измерения зарядов, появляющихся на противоположных сторонах пластинки. Если в результате действия силы F , приложенной к пластинке площадью S , на ее поверхности возникает заряд Q , то согласно формуле (4.31) можем условно записать

$$d'_{111} = \frac{P'_1 S}{F} = \frac{P'_1}{T'_{11}} = \frac{Q}{S} \frac{S}{T_{11}} = \frac{Q}{T_{11}},$$

Обозначения со штрихом относятся к системе координат, связанной с пластинкой: оси X'_2 и X'_3 лежат в плоскости пластинки, ось X'_1 нормальна к ней.

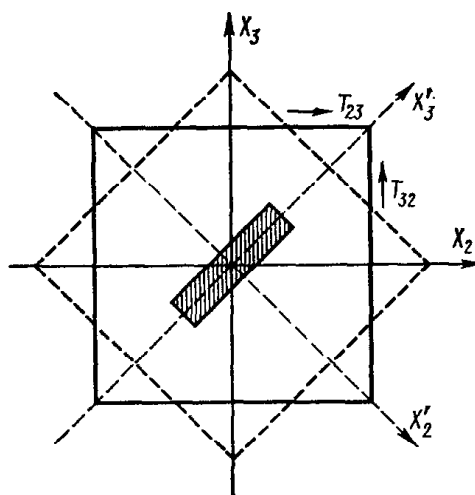
Чтобы измерить пьезомодули d'_{122} и d'_{133} , прикладывают силу вдоль оси X'_1 и измеряют заряд на боковых гранях. Эта методика проста и удобна для напряжений сжатия-растяжения, измерять же на опыте сдвиговые напряжения гораздо сложнее. Однако сдвиговое напряжение можно преобразовать в напряжение сжатия-растяжения путем поворота осей координат.

Рассмотрим пластинку кристалла, к которой приложено сдвиговое напряжение $T_4 = (T_{23} + T_{32})$ (рис. 224). Повернув систему координат на 45° , преобразуем тензор напряжений:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T_{23} \\ 0 & T_{32} & 0 \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{22} \end{vmatrix},$$

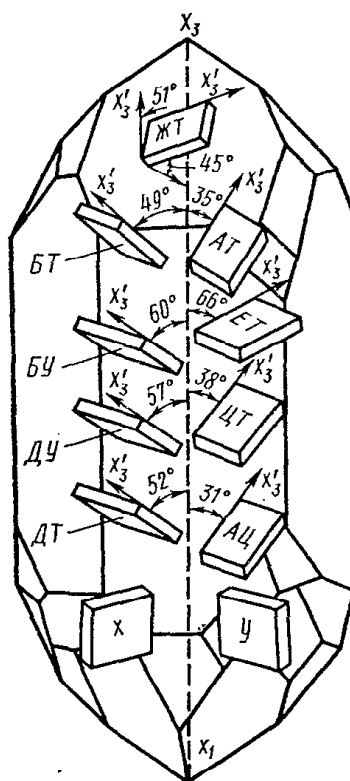
т. е. поворотом осей сдвиговое напряжение преобразуем в растягивающее. Практически в этих целях применяют так называемые косые срезы, т. е. пластинки, вырезанные под углом к осям прямоугольной кристаллофизической системы координат. Такой косой срез показан штриховкой на рис. 224.

Пластинки, вырезанные перпендикулярно осям X , Y , Z , именуются x -, y -, z -срезами. Ориентировка остальных срезов определяется, как показано на рис. 225. Каждый срез характеризует-



224.

Преобразование сдвигового напряжения в продольное путем выбора косого среза



225.

Стандартные кристаллографические срезы в кристалле кварца и их технические обозначения

ся своей величиной пьезоэффекта, частотой колебаний и ее температурным коэффициентом. Некоторые срезы имеют специальные названия, например

х-срез в кварце называют «срезом Кюри». Чтобы характеризовать пьезоэлектрические свойства среза, нужно произвести преобразование матрицы пьезомодулей от стандартной кристаллофизической системы осей к новой системе осей, связанной с пластинкой. При этом необходимо сначала перейти от матричной записи к тензорной.

Пьезоэлектрические вибраторы

В переменном электрическом поле деформации пьезоэлектрической пластинки тоже переменные, а если поле периодическое, т. е. на кристалл действуют электромагнитные колебания, то пьезоэлектрик приходит в состояние вынужденных колебаний — продольных или сдвиговых. Если частота поля совпадает с частотой собственных механических колебаний пьезоэлектрической пластинки, амплитуда колебаний пластинки вследствие резонанса резко усиливается. Это явление используется для генерации ультразвуковых колебаний, а также для преобразования электромагнитных колебаний в механические и обратно.

Собственная частота колебаний пьезоэлектрической пластинки зависит от вещества кристалла, кристаллографической ориентировки среза, размеров и формы пластинки. Частота колебаний пьезоэлектрического вибратора зависит также от температуры, при которой он работает. Изменение частоты колебаний характеризуется *температурным коэффициентом частоты* (ТКЧ), равным отношению изменения частоты Δf пластинки при нагревании ее на ΔT к начальной частоте f и указанному интервалу температур:

$$\text{ТКЧ} = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T}.$$

Некоторые срезы кварца имеют практически нулевой ТКЧ, что позволяет применять пьезокварц для стаби-

лизации частот ультразвуковых или электромагнитных волн в широком интервале температур.

Коэффициент электромеханической связи пьезоэлектрического кристалла

Пьезоэлектрические кристаллы — эффективные электромеханические преобразователи; они могут играть роль генератора, преобразующего механическую энергию в электрическую вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта, или двигателя, преобразующего электрическую энергию в механическую вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта.

Соотношение между подводимой и получаемой энергиями определяет меру эффективности электромеханического преобразователя и характеризуется *коэффициентом электромеханической связи* K :

$$K^2 = W_{\text{мех}}/W_{\text{эл}},$$

где $W_{\text{мех}}$ — механическая энергия упругих деформаций колеблющегося пьезоэлектрического кристалла, $W_{\text{эл}}$ — электрическая энергия, K выражается в процентах.

Для случая преобразования k -й компоненты электрического поля ij -й компонентной механической деформации этот коэффициент равен

$$K = \frac{d_{ijk}}{\sqrt{\frac{(\epsilon_i)_T}{4\pi} (s_{jk})_E}};$$

здесь $(\epsilon_i)_T$ — компонента диэлектрической проницаемости, измеренная при постоянной температуре, $(s_{jk})_E$ — компонента тензора упругой жесткости, измеренная при постоянном электрическом поле (см. далее § 53).

Коэффициент K характеризует эффект преобразования мощности в пьезоэлектрическом материале. По вели-

чине K можно сравнивать друг с другом материалы с существенно различными диэлектрическими проницаемостями и модулями упругости. Коэффициент K не является тензорной величиной, но, поскольку он зависит от анизотропных свойств, он также анизотропен и его анизотропия соответствует симметрии кристалла (рис. 226).

Рассмотрим некоторые основные пьезоэлектрические кристаллы.

Кварц SiO_2 , естественный и выращенный искусственно, является важнейшим пьезоэлектрическим кристаллом. Пьезокварцевые пластинки используются для стабилизации частот от 1 кГц до 200 МГц, для генерации и приема ультразвука, для резонаторов высокой добротности*, для фильтров с высокой избирательностью, для измерения механического давления.

По матрице d_{mn} для класса 32 (см. табл. 4.12) видно, что при любом однородном напряжении компонента поляризации по оси X_3 всегда равна нулю, так как ось X_3 , т. е. ось 3 в классе 32, не полярна. «Электрическими осями» в кварце являются его полярные оси 2. Пьезоэлектрические свойства кварца характеризуются двумя пьезомодулями:

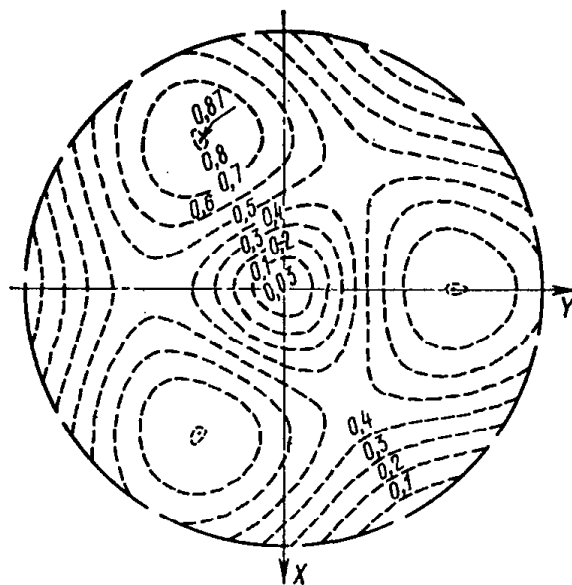
$$d_{11} = 0,0023 \text{ нКл/Н}, d_{14} = 0,0007 \text{ нКл/Н}.$$

Пьезомодуль d_{11} определяет продольный пьезоэлектрический эффект; он связывает поле, параллельное полярной оси симметрии 2, например оси X_1 , с деформацией растяжения-сжатия вдоль того же направления:

$$P_1 = d_{11}T_1.$$

При этом перпендикулярно полю, вдоль оси X_2 , имеет место равная, но

* Добротность колебательной системы — это отношение энергии, запасенной в системе, к средней энергии, теряемой ею за время, равное $1/(2\pi)$ периода колебаний.



226.

Стереографическая проекция изолиний указательной поверхности коэффициентов электро-механической связи (в %) в случае продольного пьезоэлектрического эффекта в ниобате лития, класс 3m

противоположная по знаку деформация: $d_{12} = -d_{11}$; кроме того, поле, параллельное оси X_2 , вызывает сдвиг в плоскости X_1X_2 : $d_{26} = -2d_{11}$.

Пьезомодуль d_{14} описывает связь между полем, перпендикулярным главной оси симметрии 3, но образующим произвольные углы с остальными осями, и деформацией сдвига в плоскости, нормальной к направлению поля.

Таким образом, уравнения прямого пьезоэлектрического эффекта для кварца имеют вид:

$$P_1 = d_{11}T_1 - d_{11}T_2 + d_{14}T_4;$$

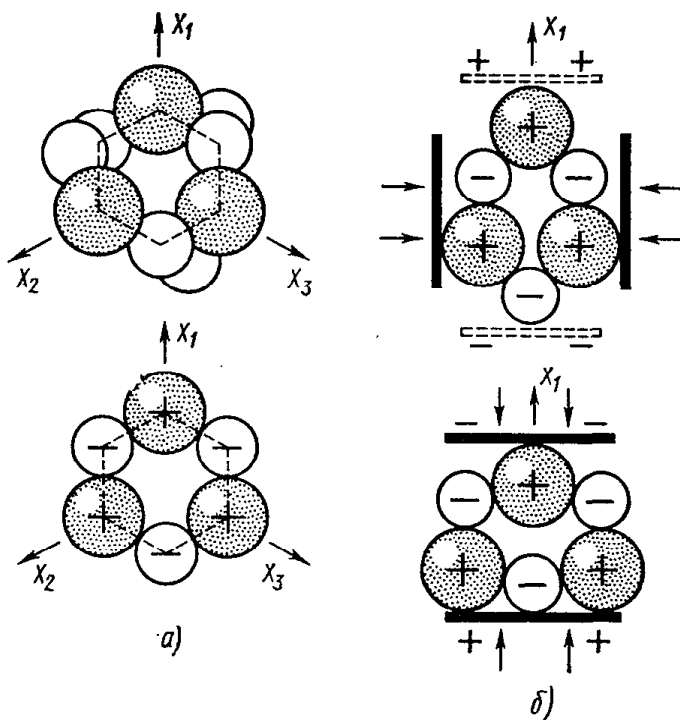
$$P_2 = -d_{14}T_5 - 2d_{11}T_6; \quad P_3 = 0;$$

уравнения обратного пьезоэлектрического эффекта для кварца:

$$\epsilon_1 = d_{11}E_1; \quad \epsilon_2 = -d_{11}E_1; \quad \epsilon_3 = 0;$$

$$\epsilon_4 = d_{14}E_1; \quad \epsilon_5 = -d_{14}E_2; \quad \epsilon_6 = -2d_{11}E_2.$$

Кварц — кристалл твердый (твердость 7 по Моосу; см. § 56), нерастворимый в воде, стойкий по отношению ко многим кислотам, имеет малый коэф-



227.

Схема структуры кварца в направлении оси 3 (а) и схема возникновения пьезоэлектрического эффекта при деформациях, параллельной или перпендикулярной полярной оси 2 (б)

коэффициент теплового расширения ($\alpha_1 = 8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; $\alpha_3 = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Одно из самых ценных свойств кварца — это термостабильность, т.е. независимость пьезоэлектрических и упругих характеристик от температуры в очень широком интервале: от самых низких температур и вплоть до $+573^\circ\text{C}$, где происходит полиморфный переход α -кварца из класса 32 в высокотемпературную β -модификацию с симметрией 622.

В структуре кварца спиральные группы тетраэдров ориентированы по оси симметрии 3. Каждый из ионов кислорода одновременно связан с двумя ионами кремния, так что на один ион кремния приходится по два иона кислорода в соответствии с химической формулой SiO_2 . Положительные ионы кремния чередуются с отрицательными ионами кислорода (рис. 227 ср. с рис. 145). Если приложить внешнее давле-

ние вдоль плоскости (0001), параллельно или перпендикулярно электрической оси X_1 , то ионы смещаются так, что образуются электрические диполи и с обеих сторон электрической оси на поверхностях, нормальных к ней, появляются разноименные заряды. Изменение знака усилия вызывает перемену знака зарядов.

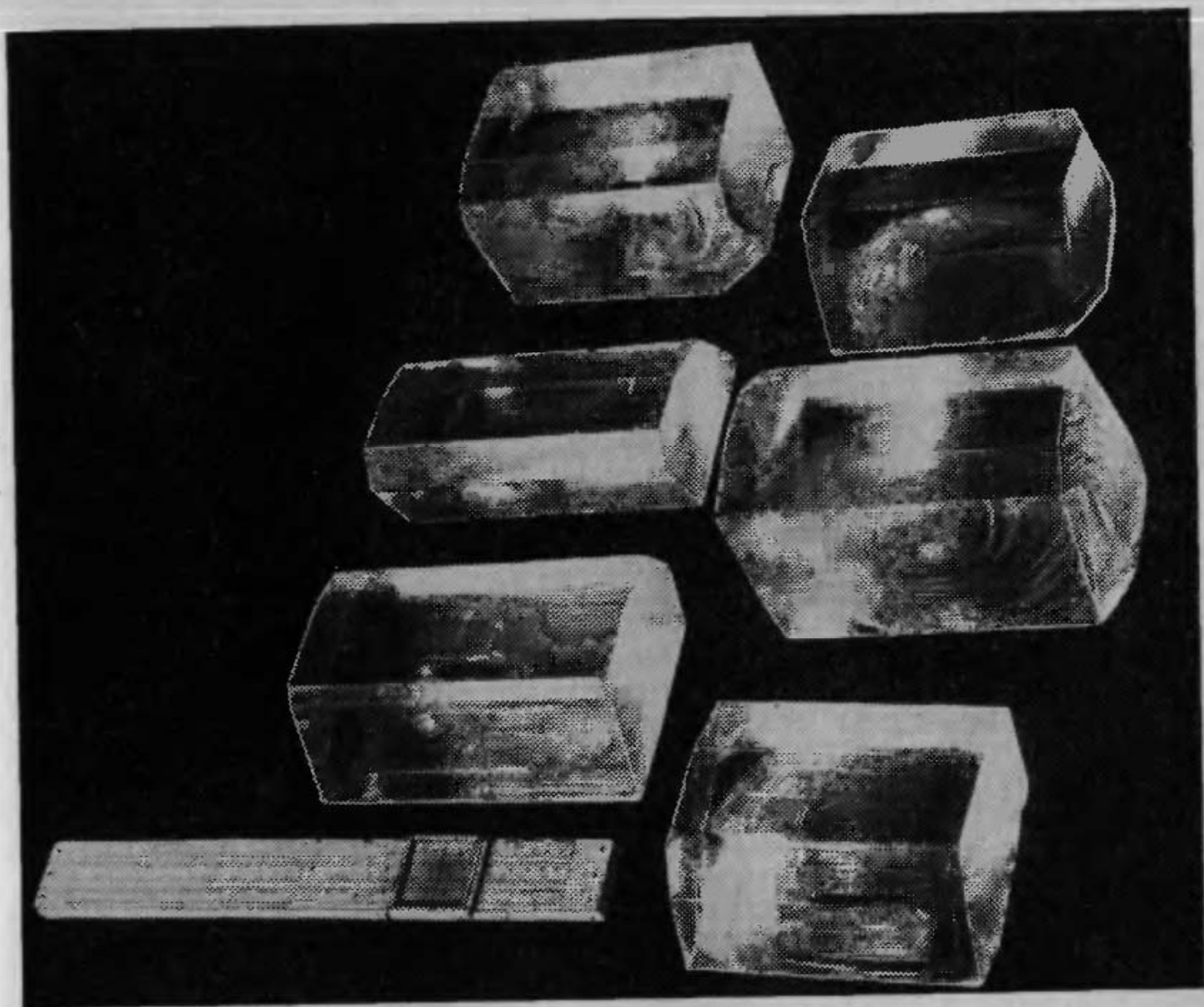
В противоположность этому усилию, приложенные в кварце вдоль оси 3, не создают электрических диполей из-за симметрии структуры.

Сегнетова соль (рис. 228) — один из самых распространенных пьезоэлектрических кристаллов — принадлежит к классу 222. Ни одна из осей 2 в сегнетовой соли не полярна, поэтому нормальные напряжения вдоль осей X_1 , X_2 , X_3 не вызовут пьезоэффекта, все коэффициенты $L_{\text{эф}}$, $T_{\text{эф}}$ и T_s равны нулю. Но если приложить к кристаллу одно из сдвиговых напряжений, то две из осей симметрии 2 исчезают, а оставшаяся ось 2 становится единственной и полярной, вдоль нее и возникает электрическая поляризация P .

У сегнетовой соли очень высоки значения пьезоэлектрических модулей: $d_{14} = 345$, $d_{25} = 54$, $d_{36} = 12$ (в единицах 10^{-12} Кл/Н), поэтому из нее изготавливают высокочувствительные приемники звукового давления и звукосниматели. Однако кристаллы сегнетовой соли отличаются малой механической прочностью, резкой анизотропией тепловых и упругих коэффициентов, гигроскопичностью, сильной и неравномерной температурной зависимостью электрических параметров; кроме того, применять их можно практически лишь до 40°C , так как выше этой температуры сегнетова соль обезвоживается, а при 55°C плавится в своей кристаллизационной воде.

Кристаллы сегнетовой соли массой до десятков килограммов выращиваются из водных растворов.

Водорастворимые кристаллы типа



KDP. Сегнетоэлектрические кристаллы дигидрофосфата калия (*KDP*), дигидрофосфата аммония (*ADP*) и другие, им изоморфные, широко применяются в технике. При комнатной температуре кристаллы принадлежат к классу $42m$; пьезоэффект у них характеризуется двумя модулями: d_{14} и d_{36} , у большинства из них $d_{14} \ll d_{36}$.

Как у всех сегнетоэлектрических кристаллов (см. § 50), пьезомодули кристаллов группы *KDP* нелинейно зависят от температуры: при понижении температуры, а особенно вблизи фазового перехода (температуры Кюри), пьезомодуль у *KDP* возрастает

228.

Кристаллы сегнетовой соли, выращенные из водных растворов

в тысячи раз. Ниже температуры 123 К кристалл *KDP* переходит в ромбическую фазу с симметрией $mm2$.

Замещая калий на рубидий, аммоний, цезий, мышьяк, а водород на дейтерий, можно получить ряд изоморфных кристаллов, вследствие чего удастся менять температуры перехода и числовые значения коэффициентов пьезоэлектрических и других эффектов. Кристаллы типа *KDP* особенно ценны не только пьезоэлектрическими,

но и нелинейными оптическими свойствами (см. § 45, явление волнового синхронизма).

Бесцветные прозрачные кристаллы *KDP* массой до нескольких килограммов выращиваются из водных растворов.

Пьезоэлектрические полупроводниковые кристаллы типа A_2B_6 и A_3B_5 (ZnS , CdS , ZnO , $GaAs$ и др.) представляют особый интерес из-за удачного сочетания пьезоэлектрических и полупроводниковых свойств.

В структуре сфалерита, кубической модификации ZnS (см. цветн. рис. IV), можно полагать, что ионы Zn несут отрицательный заряд, ионы S — положительный. Все расстояния $Zn-S$ одинаковы. Под действием сдвигового напряжения меняется угол между осями X_1 и X_2 ; расстояние между ионами Zn , имевшими координаты $[[000]]$ и $[[1/2, 1/2, 0]]$, увеличивается, а между ионами с координатами $[[1/2, 0, 1/2]]$ и $[[0, 1/2, 1/2]]$ — уменьшается; соответственно подрешетка серы сдвигается по отношению к подрешетке цинка и возникает электрическая поляризация с компонентой P_3 .

Сочетание пьезоэлектрических и полупроводниковых свойств в кристаллах CdS , $CdSe$ и других лежит в основе применения этих кристаллов для усиления ультразвуковых волн; усилителем служит сам кристалл, без дополнительной электронной схемы. Усиление ультразвука происходит потому, что электроны проводимости увлекаются ультразвуковой волной. Акустическая волна, бегущая в кристалле, вызывает его деформацию, а деформация в пьезоэлектрическом кристалле создает электрическое поле. Надлежащим подбором ориентации кристалла и плоскости колебаний ультразвуковой волны можно создать условия, когда возникающее электрическое поле будет только продольным, т. е. вектор напряженности электрического поля E

будет коллинеарен волновому вектору. Таким образом, в результате воздействия ультразвуковой волны в пьезоэлектрическом кристалле появится продольное электрическое поле, распространяющееся по кристаллу со скоростью волны. Электрическое поле волны усиливается, а благодаря пьезоэффекту увеличивается и амплитуда ультразвуковой волны, т. е. наблюдается усиление ультразвука.

С помощью пьезополупроводниковых монокристаллов удается получать усиление ультразвука в диапазонах $10-10^4$ МГц.

Пьезоэлектрические текстуры

Согласно принципу Нейманна, пьезоэлектрический эффект может иметь место в любой анизотропной среде, где есть полярные направления. Как показал А. В. Шубников, такая среда не обязательно должна быть монокристаллом. Пьезоэлектрические свойства проявляются в однородных, нецентросимметричных, анизотропных средах, симметрия которых описывается предельными группами Кюри ∞ , ∞/m и $\infty/2$; матрицы пьезомодулей для них можно рассчитать по тем же правилам, что и для точечных кристаллографических классов симметрии (см. табл. 4.15); при этом ось X_3 кристаллофизической системы координат совмещается с осью симметрии бесконечного порядка в среде.

Пьезоэффект принципиально возможен еще в средах с симметрией ∞/∞ , но расчет показывает, что для этого случая тензор пьезомодулей состоит только из нулевых компонент. Анизотропные среды осуществляются практически в виде пьезоэлектрических текстур, т. е. поликристаллических агрегатов, в которых мелкие кристаллики имеют одинаковую ориентацию. В технике в качестве таких текстур наиболее широко применяются пьезо-

керамики из титаната бария и изоморфных ему сегнетоэлектрических кристаллов $ZrTiO_3$, $Pb(Zr, Ti)O_3$, $Pb(Nb, Zr)O_3$ и т. п. (см. § 50). Благодаря совершенному изоморфизму этих веществ удается синтезировать кристаллы с различными соотношениями концентраций двух или трех компонент, чем достигается оптимальное сочетание свойств. Однородная ориентация электрических осей кристалликов создается путем поляризации керамики при выдержке в сильном электрическом поле; при надлежащем подборе технологического режима возникающие пьезоэлектрические свойства сохраняются в керамике и после снятия поля. Поляризованная керамика принадлежит к группе симметрии ∞mm .

Даже и в наилучших пьезокерамиках все же наблюдается некоторый разброс направлений полярных осей отдельных монокристаллов, поэтому средние значения пьезомодулей у керамики могут оказаться меньше, чем у составляющих ее монокристаллов. Неоспоримыми преимуществами пьезокерамики по сравнению с монокристаллами являются ее технологичность и дешевизна. Изготовление пьезокерамики несравненно проще, чем выращивание монокристаллов. Кроме того, из керамики удастся изготавливать изделия любой формы — линзы, цилиндры и т. п., которые чрезвычайно сложно изготавливать из монокристаллов. Пьезокерамики стойки к действию влаги, к механическим нагрузкам и атмосферным воздействиям.

§ 50. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сегнетоэлектрические кристаллы — это такие пироэлектрики, которые в некотором интервале температур электризуются самопроизвольно (спонтанно), без наложения внешнего поля, а

Таблица 4.15
Матрицы пьезоэлектрических модулей текстур

Симметрия	Пьезомодули					
∞	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0
	0	0	0	d_{15}	$-d_{14}$	0
	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0
∞mm	0	0	0	0	d_{15}	0
	0	0	0	d_{15}	0	0
	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0
$\infty/2$	0	0	0	d_{14}	0	0
	0	0	0	0	$-d_{14}$	0
	0	0	0	0	0	0

направление вектора спонтанной поляризации P в них можно изменить внешним электрическим полем E .

Все диэлектрические кристаллы независимо от того, к какому из 32 классов симметрии они принадлежат, поляризуются в электрическом поле, причем поляризация и напряженность внешнего электрического поля связаны соотношением

$$P_i = \chi_{ij} E_j,$$

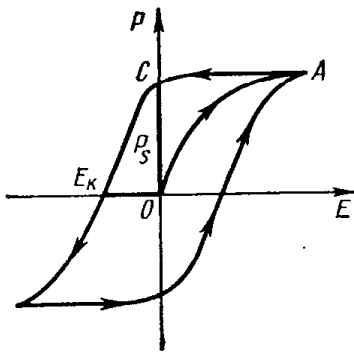
где χ — поляризуемость.

Среди них только кристаллы, относящиеся к одному из 20 пьезоэлектрических классов, обладают пьезоэлектрическим эффектом:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}.$$

В число этих двадцати классов входят 10 пироэлектрических классов. Принадлежащие к ним кристаллы обладают спонтанной поляризацией, которая обнаруживается при изменении температуры и описывается уравнением

$$P_i = \gamma_i \Delta T.$$



229.

Зависимость поляризации от напряженности электрического поля в сегнетоэлектрическом кристалле

Среди пьезоэлектриков выделяется особая группа сегнетоэлектриков, или «мягких пьезоэлектриков», с обратной поляризацией и нелинейной зависимостью поляризации от напряженности внешнего электрического поля.

По аналогии с ферромагнетиками сегнетоэлектрики называют также ферроэлектриками.

Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков нелинейно зависит от напряженности внешнего электрического поля и может достигать очень высоких значений, до 10^{-3} — 10 Кл/м². Для того чтобы получить такие же значения поляризации в обычных диэлектриках, например в щелочногалоидных кристаллах, надо было бы приложить внешнее поле напряженностью $E \approx \approx 10^5$ кВ/см, что вообще невозможно, ибо это намного превосходит величину электрического поля, разрушающего кристалл.

Во внешнем электрическом поле величина и знак вектора спонтанной поляризации P сегнетоэлектрика меняются, как показано на рис. 229; при возрастании внешнего поля E поляризация P растет, доходя до насыщения (кривая OA); если затем уменьшать внешнее поле, то уменьшение P происходит уже по кривой AC ; при $E=0$ в кристалле сохраняется остаточная поляризация P_s ; чтобы довести величину

ну P_s до нуля, нужно приложить поле обратного знака, величина которого равна коэрцитивной силе E_K вещества. При дальнейшем изменении величины E изменение поляризации носит гистерезисный характер.

Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика резко зависит от температуры. Она обращается в нуль при температуре Кюри, при которой происходит фазовый переход сегнетоэлектрика из полярной сегнетоэлектрической фазы в неполярную параэлектрическую. В параэлектрической фазе в кристалле существует только индуцированная поляризация.

Диэлектрическая проницаемость у сегнетоэлектриков имеет очень большие значения и тоже зависит и от напряженности поля, и от температуры. При температуре Кюри T_K диэлектрическая проницаемость, связанная с направлением спонтанной поляризации, проходит через резкий максимум. Кроме того, наблюдается существенная частотная зависимость диэлектрической проницаемости, особенно при высоких частотах внешнего поля.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрический кристалл разбивается на *домены* — области, внутри каждой из которых векторы спонтанной поляризации отдельных частиц имеют одинаковое направление, так что домен в целом поляризован однородно. В свою очередь, домены взаимно ориентированы так, что в целом кристалл оказывается неполяризованным.

Причиной образования доменов являются обменные силы, возникающие в результате обобществления электронов, принадлежащих соседним атомам. Эти силы действуют на расстояниях порядка межуатомных, т. е. являются силами ближнего действия. Поэтому стенки между сегнетоэлектрическими доменами тонкие, порядка нескольких межуатомных расстояний, в отличие от

стенок ферромагнитных доменов, которые могут достигать до сотен межатомных расстояний из-за наличия в ферромагнетиках дальнедействующих сил диполь-дипольного взаимодействия.

Существование доменов объясняется стремлением кристалла к минимуму свободной энергии. Допустим, что идеальный изолированный сегнетоэлектрический кристалл, находящийся в вакууме, поляризован однородно, так что векторы поляризации P_s каждой единицы объема кристалла направлены одинаково. На внешней поверхности кристалла появляются поверхностные заряды, которые, в свою очередь, должны создать внешнее деполяризующее поле. Энергия этого поля пропорциональна объему кристалла. Деполяризующее поле стремится разрушить однородную поляризацию, в результате чего кристалл разбивается на домены, т. е. области, в которых векторы поляризации антипараллельны. Это состояние энергетически выгоднее, потому что при этом уменьшается деполяризующее поле. Однако процесс разделения на домены не будет продолжаться бесконечно, потому что растут затраты энергии на образование доменных стенок. Стабильная конфигурация доменов устанавливается при достижении энергетического баланса между процессами образования доменных стенок и деполяризующего поля. Линейные размеры доменов обычно порядка 10^{-4} см, но могут достигать и до 0,1 см.

В отсутствие внешнего поля векторы спонтанной поляризации в разных доменах ориентированы по различным кристаллографическим направлениям, предопределяемым симметрией кристалла.

Ось, вдоль которой направлен вектор спонтанной поляризации, называется *сегнетоэлектрической осью*. Конечно, это направление может быть толь-

ко одним из полярных направлений кристалла. У однодоменных или одноосных сегнетоэлектриков есть лишь одно направление сегнетоэлектрической оси: например, у триглицинсульфата (ТГС), принадлежащего к классу 2, единственной сегнетоэлектрической осью является ось 2.

В однодоменных сегнетоэлектриках могут существовать только домены с антипараллельным расположением векторов спонтанной поляризации, так называемые 180-градусные домены.

У многоосных сегнетоэлектриков поляризация может возникать с равной вероятностью по нескольким эквивалентным кристаллографическим направлениям; примером может служить титанат бария, у которого роль сегнетоэлектрических осей играют три оси четвертого порядка.

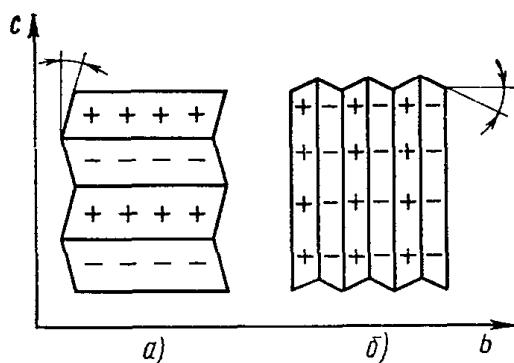
Симметрия доменной структуры сегнетоэлектриков определяется принципом Кюри. При фазовом переходе в точке Кюри, когда кристалл переходит из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, меняется его симметрия.

Разбитый на домены кристалл в целом имеет макроскопическую симметрию, такую же, какую он имел в параэлектрической фазе.

Рассмотрим эти закономерности на примере двух широко распространенных сегнетоэлектриков.

Сегнетова соль (виннокислый калий-натрий $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) имеет верхнюю и нижнюю температуры Кюри: $+24^\circ\text{C}$ и -18°C . Этот кристалл в параэлектрической фазе принадлежит к классу 222, в сегнетоэлектрической — к классу 2. Конфигурация доменов такова, что в целом кристалл имеет симметрию параэлектрической фазы, т. е. 222, хотя каждый домен имеет симметрию 2; все домены 180-градусные. Конфигурации доменов сегнетовой соли показаны на рис. 230.

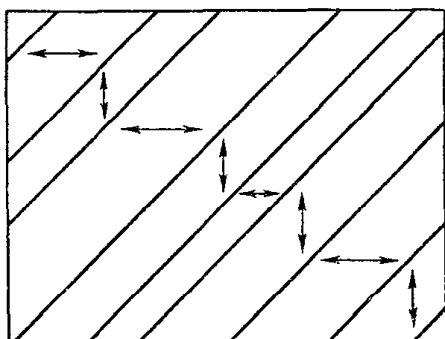
Титанат бария BaTiO_3 — пред-



230.

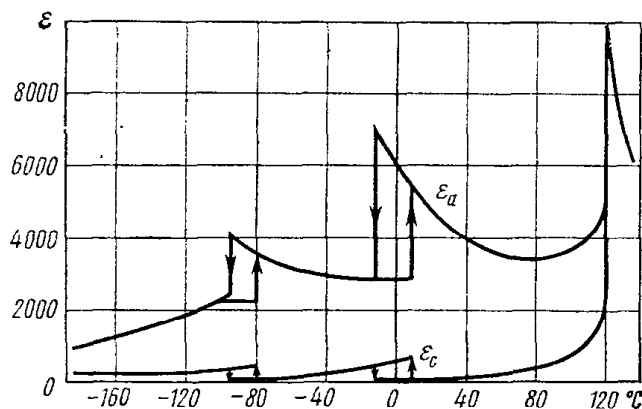
Два типа конфигурации доменов в кристалле сегнетовой соли:

a — домены со стенками, параллельными осям *a* и *b*;
b — домены со стенками, параллельными осям *c* и *a*
 Стрелками обозначен спонтанный сдвиг доменов



231.

Схема доменной структуры титаната бария в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе
 Стрелками указаны направления поляризации



232.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария, измеренной в направлении осей *a* (ϵ_a) и *c* (ϵ_c) в тетрагональной фазе

Противоположно направленными стрелками отмечены измерения ϵ при нагревании и охлаждении; ясно виден диэлектрический гистерезис

ставитель сегнетоэлектриков, имеющих в параэлектрической, высокотемпературной, фазе структуру типа перовскита (см. § 30, рис. 162 и цветн. рис. V). К ним принадлежат титанат свинца PbTiO_3 , цирконат свинца PbZrO_3 , ниобат бария BaNbO_3 , ниобат калия K_2NbO_3 и ряд изоморфных твердых растворов типа $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ или $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zn})\text{O}_3$. Общая формула этих сегнетоэлектриков ABO_3 . При 120°C титанат бария переходит в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу с симметрией $4mm$. Полярное направление в тетрагональной фазе параллельно одной из осей 4 исходного кристалла. Этот фазовый переход легко описать на основании принципа Кюри: на симметрию кристалла $m3m$ накладывается электрическое поле E с симметрией ∞m в направлении оси 4. Результирующая симметрия будет $4mm$ (см. § 35, рис. 179).

Фазовый переход типа смещения в BaTiO_3 заключается в очень малом смещении ионов Ti и O (см. с. 175 и рис. 174), но при этом малом смещении возникает электрический диполь, т.е. спонтанная поляризация в направлении одной из осей 4 кубической фазы. Поскольку этих осей в кубической ячейке было три, в сегнетоэлектрическом BaTiO_3 может быть шесть направлений спонтанной поляризации — параллельные и антипараллельные, т.е. могут быть и 180-градусные, и 90-градусные домены (рис. 231). Конфигурация их такова, что в целом, с учетом доменов, кристалл отвечает симметрии класса $m3m$, т.е. параэлектрической фазе. Изменения симметрии при всех фазовых переходах тоже подчиняются принципу Кюри (см. рис. 174). При каждом фазовом переходе диэлектрическая проницаемость меняется скачком (рис. 232).

Доменные стенки (рис. 233) можно увидеть с помощью электронного или

рентгеновского дифракционного микроскопа, методом напыленных порошков (подобно ферромагнитным доменам, см. § 42) или по фигурам травления (см. гл. V), а также в поляризованном свете по двупреломлению.

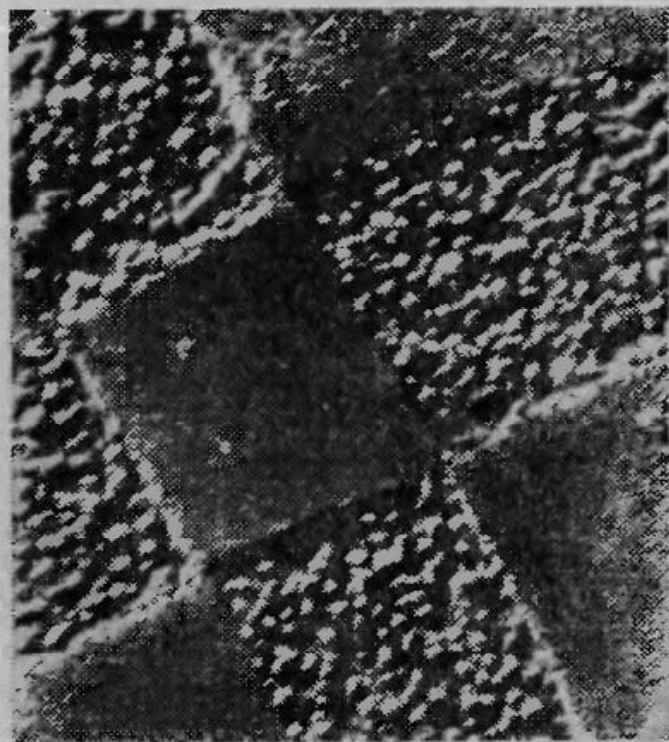
Все сегнетоэлектрики в сегнетоэлектрической фазе обладают пьезоэлектрическими свойствами: переходя в параэлектрическую фазу, кристалл сохраняет пьезоэлектрические свойства или теряет их в зависимости от его симметрии в параэлектрической фазе. Так, титанат бария, переходя при 120°C в параэлектрическую фазу с симметрией $m\bar{3}m$, перестает быть пьезоэлектриком, а сегнетова соль, испытывая переход от сегнетоэлектрической фазы, ромбической класса 222, в параэлектрическую моноклинную класса 2, остается пьезоэлектриком. Кристалл *KDP*, дигидрофосфат калия, в параэлектрической фазе имеет симметрию $\bar{4}2m$ и остается пьезоэлектриком.

Величина пьезоэффекта в сегнетоэлектриках очень велика, на порядок (и более) выше, чем в кварце, поэтому сегнетоэлектрические кристаллы широко используются в пьезоэлектрических устройствах.

При фазовом переходе I рода величина спонтанной поляризации сегнетоэлектрического кристалла меняется скачком, поэтому и пьезомодуль, связывающий механическое напряжение с электрической поляризацией, возрастает скачком.

§ 51. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Изменение оптических свойств, т. е. показателя преломления, формы и ориентировки оптической индикатрисы под действием электрического поля, называется электрооптическим эффектом. Его можно описать как «деформацию» оптической индикатрисы или эллипсоида показателей преломления,



233.

Поверхность монокристалла титаната бария с доменными стенками
Увеличение 300×

вызванную приложенным электрическим полем.

Запишем уравнение оптической индикатрисы (4.26) в произвольной системе координат:

$$a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + 2a_{12}x_1x_2 + 2a_{23}x_2x_3 + 2a_{31}x_3x_1 = 1,$$

где a_{ij} — компоненты тензора диэлектрической непроницаемости*, обратного к тензору диэлектрической проницаемости ϵ (4.12).

Тензор a_{ij} — симметричный тензор второго ранга, а его компоненты называются поляризационными константами.

Поскольку в поглощающих немагнитных кристаллах $n \approx \sqrt{\epsilon}$, очевидно,

$$a_{ij} \approx \frac{1}{\epsilon_{ij}} \approx \frac{1}{n^2}.$$

* В литературе по кристаллографии при описании электрооптического эффекта часто пользуются обозначением a вместо η .

Воздействие электрического поля на кристалл приводит к изменению поляризационных констант:

$$\Delta a_{ij} \approx a'_{ij}(E) - a'_{ij}(0).$$

Штрихами отмечены поляризационные константы в новой системе координат, которая вводится потому, что в общем случае под действием поля оптическая индикатриса изменит ориентировку, так что ее новые оси не совпадут со старыми. Описание измененной индикатрисы удобнее относить к новым осям. Изменения поляризационных констант, обусловленные приложенным электрическим полем, отнесенные к старой системе координат, запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \Delta a_{11} &= a_{11} - 1/n_1; & \Delta a_{23} &= \Delta a_{32} - a_{23}; \\ \Delta a_{22} &= a_{22} - 1/n_2; & \Delta a_{31} &= \Delta a_{13} = a_{31}; \\ \Delta a_{33} &= a_{33} - 1/n_3; & \Delta a_{12} &= \Delta a_{21} = a_{12}, \end{aligned}$$

где n_1, n_2, n_3 — главные показатели преломления.

Как показывает опыт, воздействие электрического поля на кристалл описывается уравнением

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l,$$

где E_k, E_l — компоненты вектора напряженности поля $\mathbf{E}$. Первое слагаемое справа выражает *линейный электрооптический эффект*, второе — *квадратичный электрооптический эффект*.

Коэффициенты r_{ijk} составляют полярный тензор третьего ранга, по симметрии аналогичный тензору пьезоэлектрических модулей (см. табл. 4.12). Так же как у d_{ijk} , все компоненты тензора коэффициентов линейного электрооптического эффекта в центросимметричных кристаллах обращаются в нуль. Поэтому линейный электрооптический эффект возможен только в кристаллах, принадлежащих к ацентрическим классам. Практически он на-

блюдается в кристаллах пьезоэлектриков.

Коэффициенты R_{ijkl} составляют тензор четвертого ранга, компоненты которого не обращаются в нуль и в центросимметричных кристаллах. Квадратичным электрооптическим эффектом могут обладать все кристаллы диэлектриков; кроме того, он наблюдается и в аморфных диэлектриках, полярных жидкостях и газах, где носит название эффекта Керра.

Линейный электрооптический эффект выражают как

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k, \text{ или } \Delta a_{ij} = m_{ijk}P_k,$$

где P_k — компоненты вектора поляризации $\mathbf{P}$: m_{ijk} — тензор третьего ранга, по симметрии аналогичный тензорам коэффициентов электрооптического эффекта r_{ijk} и пьезомодулей d_{ijk} . Разница заключается в том, что компоненты r_{ijk} экспериментально измеряются на электрически зажатом (закороченном) кристалле ($\mathbf{E} = \text{const}$), т.е. при условиях, когда на электрооптический эффект могут влиять изменения диэлектрической проницаемости кристалла под действием поля. Для сегнетоэлектрических кристаллов эти изменения очень существенны, поэтому коэффициенты r_{ijk} имеют аномальный скачок в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. В противоположность им коэффициенты m_{ijk} измеряются на электрически свободном (разомкнутом) кристалле ($\mathbf{D} = \text{const}$), т.е. в условиях, когда электрооптический эффект не зависит от изменений диэлектрической проницаемости. Коэффициенты m_{ijk} не имеют аномальных скачков в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. Матрицы коэффициентов m_{ijk} полностью эквивалентны матрицам d_{ijk} . Так же как и d_{ijk} , коэффициенты электрооптического эффекта можно записать в матричной форме:

Поляризационные константы	Линейный электрооптический эффект			Квадратичный электрооптический эффект					
	E_1	E_2	E_3	E_1^2	E_2^2	E_3^2	E_2E_3	E_3E_1	E_1E_2
$\Delta a_{11} = a_{11} - 1/n_1$	r_{11}	r_{12}	r_{13}	R_{11}	R_{12}	R_{13}	R_{14}	R_{15}	R_{16}
$\Delta a_{22} = a_{22} - 1/n_2$	r_{21}	r_{22}	r_{23}	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}	R_{25}	R_{26}
$\Delta a_{33} = a_{33} - 1/n_3$	r_{31}	r_{32}	r_{33}	R_{31}	R_{32}	R_{33}	R_{34}	R_{35}	R_{36}
a_{23}	r_{41}	r_{42}	r_{43}	R_{41}	R_{42}	R_{43}	R_{44}	R_{45}	R_{46}
a_{31}	r_{51}	r_{52}	r_{53}	R_{51}	R_{52}	R_{53}	R_{54}	R_{55}	R_{56}
a_{12}	r_{61}	r_{62}	r_{63}	R_{61}	R_{62}	R_{63}	R_{64}	R_{65}	R_{66}

Эти коэффициенты можно интерпретировать характеристическими поверхностями, аналогичными характеристическим поверхностям пьезоэффекта.

Поскольку линейный электрооптический эффект осуществляется в кристаллах пьезоэлектриков, ему всегда сопутствует обратный пьезоэлектрический эффект. Поэтому в условиях опыта обычно измеряется «полный» линейный электрооптический эффект, являющийся суммой двух эффектов: 1) первичного, «истинного», эффекта, т.е. изменения поляризационных констант вследствие изменения электрического поля $\mathbf{E}$ (или $\mathbf{P}$) и 2) вторичного, «ложного», эффекта, т.е. изменения поляризационных констант вследствие деформаций, вызванных обратным пьезоэлектрическим эффектом. Чтобы измерить эти эффекты в отдельности, надо наблюдать эффект на механически зажатом кристалле, когда кристалл не может деформироваться из-за изменения $\mathbf{E}$ — тогда будет осуществляться только первичный эффект, или на механически свободном, когда

кристалл может деформироваться, так что осуществляется вторичный эффект. Это удастся в том случае, если измерять электрооптический эффект на частотах, меньшей и большей, чем частота пьезоэлектрического резонанса. Если приложить к кристаллу переменное электрическое поле, частота которого намного меньше собственной частоты колебаний кристалла, то кристалл может свободно колебаться. Если же частота внешнего поля намного превышает частоту собственных колебаний образца, то деформация не успевает следовать за изменением поля и кристалл оказывается зажатым; в этих условиях измеряется истинный электрооптический эффект. Вторичный эффект обычно значительно меньше, чем первичный; например, для кварца вторичный эффект составляет 20%, а первичный — 80% от полного.

Квадратичный электрооптический эффект также подразделяется на первичный и вторичный: оптическая индикатриса изменяется из-за внешнего поля («истинный») или из-за дефор-

маций кристалла, обусловленных электрострикцией («ложный»).

Во всех линейных пьезоэлектриках квадратичный эффект сопутствует линейному, но обычно квадратичным эффектом можно пренебречь по сравнению с линейным. В противоположность этому для сегнетоэлектриков (нелинейных пьезоэлектриков), так же как и для полярных жидкостей, вклад квадратичного эффекта может превышать вклад линейного. В centrosимметричных кристаллах наблюдается только квадратичный эффект, без линейного.

Квадратичный электрооптический эффект используется и в жидкостях (ячейки Керра), но по сравнению с жидкостями величина эффекта в кристаллах значительно больше, диэлектрические потери меньше; возможность работы на резонансных частотах повышает эффективность прибора. Технологичность, т. е. возможность изготовления деталей приборов, хранения и длительной эксплуатации, у кристаллов несравненно выше, чем у жидкостей.

К воздействию электрического поля на форму и ориентировку оптической индикатрисы можно применить принцип Кюри: в электрическом поле кристалл сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла и поля. Направим поле $\mathbf{E}$ вдоль оси 4 кубического кристалла. При этом складываются симметрия воздействия ∞mm и симметрия сферы ∞/∞ вдоль оси 4, в результате остается симметрия $4mm$, т. е. вместо оптической индикатрисы кубического кристалла получаем индикатрису тетрагонального кристалла: оптически изотропный кристалл становится оптически одноосным. Воздействие поля $\mathbf{E}$ вдоль оси 3 превращает кубический кристалл в тригональный $3m$, а вдоль оси 2 — в ромбический $mm2$, т. е. оптически двуосный (см. рис. 179).

В общем случае, когда электрическое поле действует на оптически анизотропный кристалл, изменения оптической индикатрисы могут быть самыми разнообразными: эллиптическое сечение индикатрисы может повернуться и при этом изменятся длины полуосей (рис. 234, а), т. е. меняются и характер, и величина двупреломления. В частных случаях изменения индикатрисы могут сводиться только к повороту эллипса без изменения его полуосей (рис. 234, б), или к изменению полуосей без поворота (рис. 234, в), или для кубических кристаллов к превращению кругового сечения в эллиптическое (рис. 234, г) с поворотом или без поворота. Величина и знак этого эффекта зависят не только от вещества, но и от ориентировки кристаллического среза. Существенную роль при этом играет частотная зависимость коэффициентов r_{ijk} , обуславливающая дисперсию электрооптического эффекта.

Электрооптический эффект в кристаллах применяется для модуляции лазерного излучения, звукозаписи, фототелеграфии, измерения высокого напряжения, оптических световых затворов и оптических элементов ЭВМ, интерференционных светофильтров, систем цветного телевидения и т. п.

Из электрооптических кристаллов широко применяются сегнетоэлектрики класса $\bar{4}2m$ — дигидрофосфат аммония (ADP) и дигидрофосфат калия (KDP). Из табл. 4.12 видно, что для них отличны от нуля только коэффициенты r_{63} и r_{41} , характеризующие продольный электрооптический эффект, т. е. изменение двупреломления в том направлении, в котором приложено поле. Практически в этих кристаллах чаще всего используются пластинки z -среза (плоскость пластинок перпендикулярна оси Z , т. е. оси $\bar{4}$, а поле направляется вдоль Z).

Величина индуцированного, т. е. обусловленного электрооптическим эффектом, двупреломления, максимальная вдоль оси $\bar{4}$,

$$\Delta n_z = n' - n'' = r_{63} E_3 n_0^3$$

прямо пропорциональна напряжению действующего поля E . Угол между оптическими осями растет при увеличении E . Разность хода Δ , вызванная приложенным полем $E = U/d$, где d — толщина пластинки, U — приложенная к ней разность потенциалов, вычисляется по формуле

$$\Delta = \frac{\Delta n_z d}{\lambda} = \frac{n_0^3 r_{63} U}{\lambda}.$$

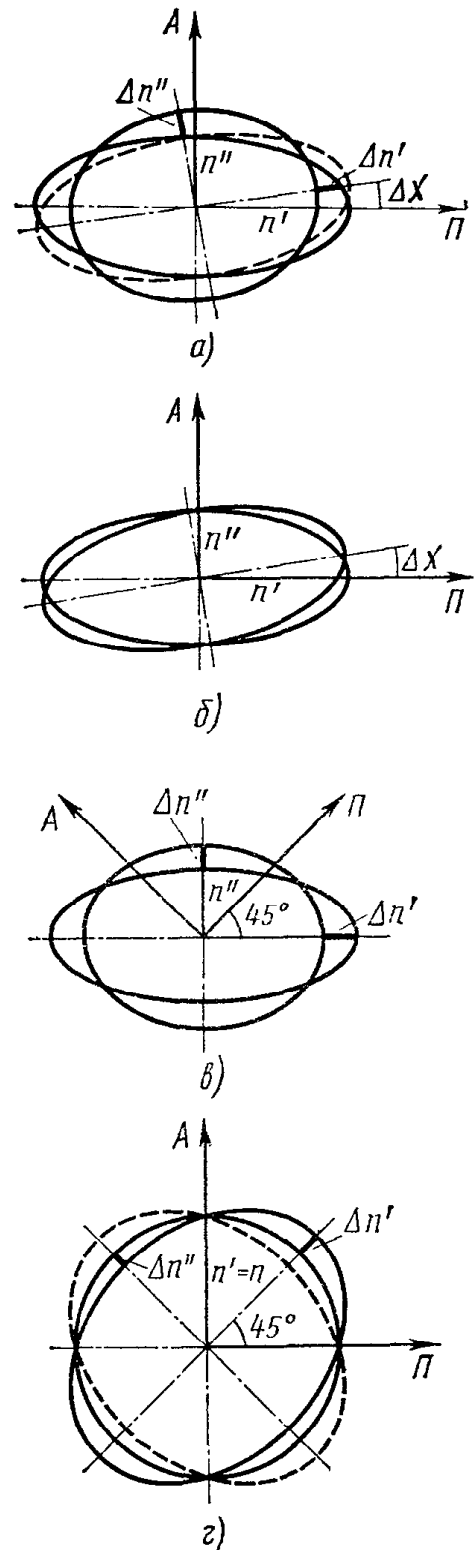
Таким образом, оказывается, что оптическая разность хода не зависит от толщины пластинки. Поэтому электрооптические кристаллы характеризуются величинами r_{ijk} , а также тем критическим напряжением, которое нужно приложить к кристаллу, чтобы создать индуцированную разность хода, равную $\lambda/2$.

Наблюдение и применение продольного эффекта осложнено необходимостью иметь прозрачные электроды.

Электрооптические кристаллы CuCl и ZnS имеют кубическую структуру $\bar{4}3m$, т. е. у них в тензоре электрооптических коэффициентов отличны от нуля три компоненты, в том числе и коэффициент r_{52} поперечного электрооптического эффекта, что позволяет наблюдать изменение двупреломления перпендикулярно направлению действующего поля. Для этого свет пропускают вдоль $[001]$, а поле действует вдоль $[1\bar{1}0]$ кристалла.

В титанате бария и других сегнетоэлектриках со структурой перовскита, имеющих центр симметрии, используется квадратичный электрооптический эффект (в кубической фазе кристалла).

Очень широкое применение получи-



234.

Изменение оптической индикатрисы кристалла под действием электрического поля

Плоскости колебаний: A — анализатора, Π — поляризатора; n' и n'' — показатели преломления, $\Delta n'$ и $\Delta n''$ — их приращения, $\Delta \chi$ — угол поворота эллипса сечения оптической индикатрисы

ли высокотемпературные сегнетоэлектрики, выращиваемые из расплавов: кристаллы метаниобата лития LiNbO_2 (класс $3m$), метатанталата лития LiTaO_3 (класс $3m$) и ниобата бария-натрия (банан), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (класс $4mm$).

§ 52. УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Закон Гука

Основным законом теории упругости твердых тел в области малых деформаций является закон Гука: деформация, возникающая в теле под действием силы, пропорциональна этой силе. Линейная связь между напряжением σ и деформацией ϵ для твердых тел существует лишь в области малых деформаций ($\epsilon \ll 1\%$). Если прекращается действие силы, упругие деформации и напряжения исчезают, форма тела полностью восстанавливается.

Закон Гука был установлен на опыте, но для простых ионных структур он может быть также выведен из теории решетки М. Борна в предположении, что силы взаимодействия между частицами в кристалле являются центральными.

Для изотропных тел закон Гука выражается формулой

$$\epsilon = s\sigma \text{ или } \sigma = c\epsilon.$$

Здесь σ — напряжение; ϵ — деформация; величины c и s характеризуют упругие свойства твердого тела: c — жесткость, или константа упругости, s — податливость, или упругий модуль. Величины c и s называют также упругими постоянными.

Для выяснения физического смысла величин c и s подействуем одинаковым напряжением σ на два твердых тела, различных по своим упругим свойствам. При $\sigma = \text{const}$ имеем

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{s_1}{s_2},$$

т. е. тело деформируется тем меньше, чем больше его c или чем меньше его s . Итак, чем больше c , тем жестче кристалл, а чем больше s , тем кристалл податливее, т. е. тем легче поддается он механической деформации.

В анизотропных телах напряжение характеризуется тензором σ_{kl} , деформация — тензором ϵ_{ij} . Каждая компонента тензора ϵ_{ij} связана с каждой компонентой тензора σ_{kl} соотношением

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} = & s_{1111}\sigma_{11} + s_{1112}\sigma_{12} + s_{1113}\sigma_{13} + \\ & + s_{1121}\sigma_{21} + s_{1122}\sigma_{22} + s_{1123}\sigma_{23} + \\ & + s_{1131}\sigma_{31} + s_{1132}\sigma_{32} + s_{1133}\sigma_{33} \end{aligned}$$

и т. д.

В каждое из девяти таких уравнений входит по девять коэффициентов s_{ijkl} , образующих тензор четвертого ранга, в матрице которого имеется 81 компонента. Коэффициент c_{ijkl} также образуют тензор четвертого ранга.

Закон Гука для кристаллов записывается в следующем виде:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (4.35)$$

или

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}. \quad (4.36)$$

Уравнение (4.35) или (4.36) означает, что деформация кристалла зависит не только от направления и вида приложенного напряжения. Так, например, одноосное растягивающее напряжение, которое в изотропном теле вызвало бы только растяжение вдоль той же оси (и поперечное сокращение), в кристалле может вызвать растяжения, сжатия и сдвиги в любых направлениях в зависимости от симметрии этого кристалла.

В силу симметричности тензоров ϵ_{ij} и T_{ij} ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ и $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) для тензоров упругих постоянных c и s справедливы следующие равенства:

$$s_{ijkl} = s_{jikl} \text{ и } s_{ijkl} = s_{ijlk}, \quad (4.37)$$

$$c_{ijkl} = c_{jikl} \text{ и } c_{ijkl} = c_{ijlk}, \quad (4.38)$$

благодаря чему число независимых компонент этих тензоров сокращается до 36.

Из термодинамических соображений следует (см. ниже), что если деформирующие силы консервативны, то коэффициенты s_{ijkl} и c_{ijkl} симметричны также и относительно перестановки пар индексов, т. е.

$$s_{ijkl} = s_{klij}, \quad c_{ijkl} = c_{klij} \quad (4.39)$$

$$(i, j, k, l = 1, 2, 3).$$

Поясним физический смысл равенств (4.39): приложив к кристаллу нормальное напряжение σ_{33} , найдем вызванную им деформацию сдвига ε_{12} ; связь между ними характеризуется коэффициентом s_{1233} . Если теперь приложить касательное напряжение σ_{12} и записать условия связи между ним и вызванной им деформацией удлинения ε_{33} , то, очевидно, связывающий их коэффициент c_{3312} должен быть равен s_{1233} по закону сохранения энергии.

Из-за условий (4.37) — (4.39) число независимых компонент тензоров c_{ijkl} и s_{ijkl} сокращается до 21. В дальнейшем покажем, что вследствие симметрии кристаллов матрицы этих тензоров еще значительно упрощаются и число независимых компонент в тензоре упругих свойств кристалла тем меньше, чем выше симметрия кристалла. В силу симметричности индексов у s_{ijkl} и c_{ijkl} представим уравнения (4.35) и (4.37) в матричной записи:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_m &= s_{mn} \varepsilon_n, \\ \varepsilon_m &= c_{mn} \sigma_n \end{aligned} \right\} \quad (4.40)$$

В силу условий (4.37) — (4.39) при этом оказывается, что, например, все индексы 1223, 2123, 1232, 2312 можно обозначить как 46; из-за этого для тензоров четвертого ранга приходится вводить дополнительное правило:

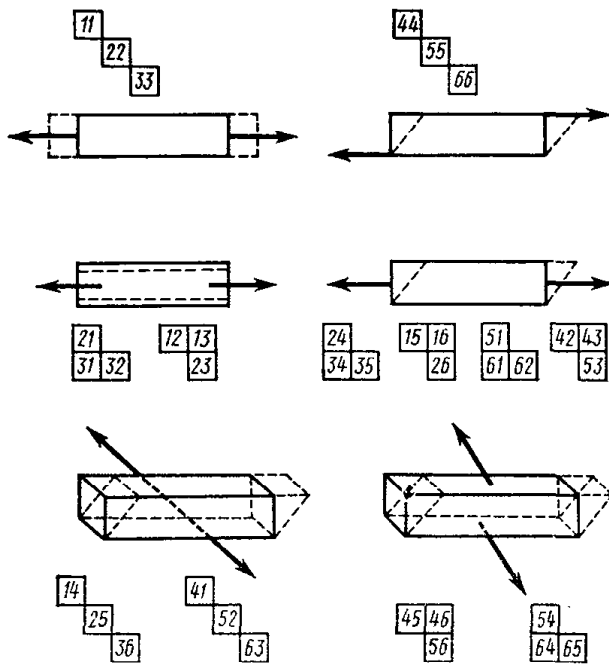
$$\left. \begin{aligned} s_{mn} &= s_{ijkl}, \\ \text{если } m \text{ и } n \text{ равны } 1, 2, 3; \\ s_{mn} &= 2s_{ijkl}, \\ \text{если } m \text{ или } n \text{ равны } 4, 5, 6; \\ s_{mn} &= 4s_{ijkl}, \\ \text{если } m \text{ и } n \text{ равны } 4, 5, 6. \end{aligned} \right\}$$

Таким образом, s_{ijkl} можно записать в виде матрицы s_{mn} :

	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
ε_1	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{15}	s_{16}
ε_2	s_{21}	s_{22}	s_{23}	s_{24}	s_{25}	s_{26}
ε_3	s_{31}	s_{32}	s_{33}	s_{34}	s_{35}	s_{36}
ε_4	s_{41}	s_{42}	s_{43}	s_{44}	s_{45}	s_{46}
ε_5	s_{51}	s_{52}	s_{53}	s_{54}	s_{55}	s_{56}
ε_6	s_{61}	s_{62}	s_{63}	s_{64}	s_{65}	s_{66}

Матрица s_{mn} и аналогичная ей матрица для c_{mn} с двухиндексными обозначениями не являются тензорами второго ранга и вообще тензорами. Их компоненты не преобразуются как компоненты тензора. Чтобы преобразовать их как компоненты тензора, надо вернуться к четырехиндексным обозначениям*.

* В научной и учебной литературе по кристаллографии не существует единой системы введения матричных обозначений для упругих коэффициентов. Поэтому при чтении специальной литературы нужно обращать особое внимание на то, как учтены правила (4.27).



235.

К объяснению физического смысла компонент тензора упругого модуля

Стрелками показаны направления приложенного напряжения, пунктиром — вызванные им деформации; в квадратиках указаны матричные индексы компонент

Физический смысл компонент тензора упругих постоянных

Каждая из компонент тензора s_{mn} характеризует связь между определенными компонентами напряжений и деформаций (рис. 235); s_{11} , s_{22} , s_{33} связывают нормальные (растягивающие или сжимающие) напряжения с параллельными им деформациями продольного удлинения (растяжения-сжатия). Эти коэффициенты всегда больше нуля.

Компоненты s_{12} , s_{13} , s_{23} , s_{21} , s_{31} , s_{32} характеризуют связь между нормальным напряжением и деформацией поперечного сжатия (или растяжения). Эти компоненты обычно меньше нуля.

Компоненты s_{44} , s_{55} , s_{66} связывают напряжения сдвига (касательные) с деформацией сдвига, параллельного приложенному напряжению.

Компоненты s_{24} , s_{34} , s_{35} , s_{15} , s_{16} , s_{26} , s_{51} , s_{61} , s_{62} , s_{42} , s_{43} , s_{53} связывают нор-

мальные напряжения с деформациями сдвига в плоскости, параллельной напряжению, или, наоборот, деформацию растяжения-сжатия с параллельным ей касательным напряжением.

Компоненты s_{14} , s_{25} , s_{36} , s_{41} , s_{52} , s_{63} связывают нормальные напряжения с деформациями сдвига, параллельного напряжению, или, наоборот, сдвиговые напряжения с деформацией сжатия-растяжения параллельно оси сдвига.

Компоненты s_{45} , s_{46} , s_{56} , s_{54} , s_{64} , s_{65} связывают напряжения сдвига с деформациями сдвига в перпендикулярном направлении.

При изменении правил установок меняется и смысл компонент.

Влияние симметрии кристаллов на тензоры упругих постоянных

Зависимость упругих свойств кристалла от его симметрии можно исследовать методом, использованным при исследовании свойств, описываемых тензорами второго и третьего рангов.

Зададим действующее на кристалл напряжение и найдем полученную деформацию. Проведем затем симметричное преобразование, свойственное данному кристаллу. Никакое преобразование симметрии не может изменить свойства кристалла. Поэтому после преобразования заданному напряжению σ должна соответствовать та же деформация ϵ , т. е. коэффициент, характеризующий связь ϵ и σ , не должен измениться.

Допустим, например, что у кристалла есть ось 2, параллельная оси X_3 . Преобразуем оси тензора $s_{ijkl} = s_{mn}$ поворотом вокруг этой оси:

$X_1 \rightarrow -X_1$, индекс 1 преобразуется в -1 ;
 $X_2 \rightarrow -X_2$, » 2 » в -2 ;
 $X_3 \rightarrow X_3$, » 3 остается без изменений.

Соответственно преобразуются индексы:

$$\begin{array}{lll} 11 \rightarrow 11 & 22 \rightarrow 22 & 33 \rightarrow 33 \\ 12 \rightarrow 12 & 13 \rightarrow -13 & 23 \rightarrow -23 \end{array}$$

Допустим, что нормальное напряжение σ_{33} , приложенное к кристаллу, вызывает поперечное сжатие ε_{23} . Связь между ними должна определяться коэффициентом s_{2333} . Повернем кристалл на 180° вокруг оси 2, параллельной оси X_3 , и снова приложим то же напряжение σ_{33} . Деформация должна изменить знак: $\varepsilon_{23} \rightarrow -\varepsilon_{23}$. Получается, что только из-за поворота вокруг оси симметрии деформация растяжения должна была измениться на деформацию сжатия. Но это физически невозможно, а значит, такой деформации быть не может и s_{2333} (а также и s_{3323}) могут быть равны только нулю. Проверая таким методом одну за другой все компоненты тензора s_{mn} , получаем, что в кристалле, имеющем ось 2, параллельную оси X_3 (класс 2 моноклинной сингонии во второй установке), матрица s_{mn} принимает вид

$$\begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & s_{26} \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & 0 & s_{36} \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & s_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{54} & s_{55} & 0 \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & 0 & 0 & s_{66}, \end{array}$$

т. е. из 21 коэффициента остается 13.

Последовательное применение операций симметрии позволяет найти таким путем матрицу упругих коэффициентов, соответствующую данному классу симметрии.

Заметим, что никакие операции симметрии не могут обратить в нуль все компоненты тензора упругости s_{ijkl} или c_{ijkl} (поскольку тензоры σ_{ij} и ε_{ij} центросимметричны), т. е. упругость—свойство, присущее кристаллам всех 32 классов. Оказывается, что 21 независимая константа в тензоре упругости имеется только в классе 1 триклинной сингонии. Для всех остальных классов

часть коэффициентов обращается в нуль. Число независимых переменных в матрице тензора упругих постоянных тем меньше, чем выше симметрия кристалла. По симметрии упругих свойств кристаллы делятся на 10 классов (табл. 4.16).

Для изотропного тела константы c и s являются обратными величинами, т. е. $c=1/s$, но для анизотропного тела обратными являются тензоры c_{ijkl} и s_{ijkl} , а не их отдельные соответствующие компоненты. Зная компоненту тензора s_{ijkl} , нельзя найти соответствующую компоненту тензора c_{ijkl} как обратную величину, а нужно использовать правила преобразования тензоров. В результате применения этих правил получаем для кубической сингонии

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} - 2s_{12})}, \\ c_{12} &= -\frac{s_1}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \\ c_{44} &= 1/s_{44} \end{aligned} \right\} \quad (4.41)$$

и обратно:

$$\left. \begin{aligned} s_{11} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \\ s_{12} &= \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}. \end{aligned} \right\} \quad (4.41a)$$

Для остальных сингоний формулы преобразования еще сложнее.

Для кубической сингонии удобно пользоваться не самими коэффициентами, а несколькими их сочетаниями, имеющими простой физический смысл: $K = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$ — мера сопротивления деформации, вызванной гидростатическим давлением (ее называют объемной упругостью или сопротивлением сжатию);

$C' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ — мера сопротивления деформации, вызванной напряжением, приложенным в плоскости $\{110\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$ (для

Форма матриц тензора упругих постоянных

(Приведена половина матрицы, так как вторая половина ей симметрична)

Обозначения: • компонента, равная нулю

● компонента, отличная от нуля

—●—●— компоненты, равные друг другу

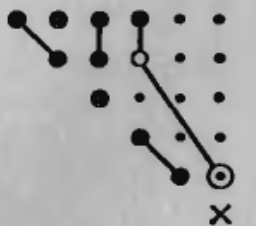
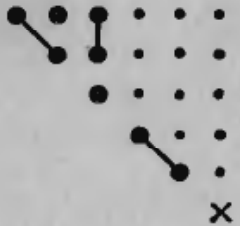
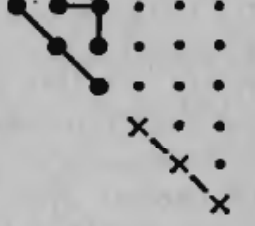
—●—○— компоненты, равные по величине, но противоположные по знаку

⊙ компонента, равная:

для s — удвоенному значению соединенной с ней компоненты, изображенной черным кружком,
 для c — половине значения соединенной с ней компоненты с обратным знаком, изображенной черным кружком

× компонента 2 ($s_{11} - s_{12}$) для s -матрицы или $1/2$ ($c_{11} - c_{12}$) для c -матрицы

Сингония	Классы	Матрица	Число независимых компонент	Сингония	Классы	Матрица	Число независимых компонент
Триклинная	Оба класса		21	Тетрагональная	$4, \frac{4}{4}, 4/m$		7
Моноклинная	Все		13		$4mm, \bar{4}2m, 422, 4/mmm$		6
Ромбическая	»		9		Тригональная $3, \bar{3}$		7

Сингония	Классы	Матрица	Число независимых компонент	Сингония	Классы	Матрица	Число независимых компонент
Тригональная	32, $\bar{3}m$, $\bar{3}m$		6	Кубическая	Все		3
Гексагональная	Все		5	Изотропная среда			2

ОЦК-решеток эта величина равна нулю);

$C = c_{44}$ — мера сопротивления деформации, вызванной напряжением, приложенным в плоскости {100} в направлении $\langle 010 \rangle$.

Соотношения (4.41) и (4.41 а) часто выражают в виде

$$s_{11} + 2s_{12} = \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}},$$

$$s_{11} - s_{12} = \frac{1}{c_{11} - c_{12}},$$

$$s_{44} = 1/c_{44}.$$

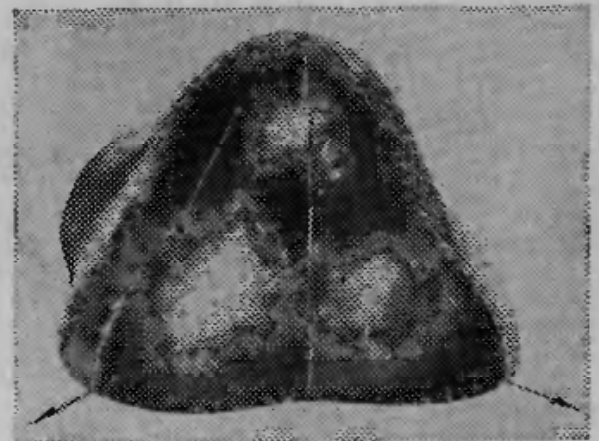
Отношение $A = C/C'$ называют фактором анизотропии. В изотропном теле $s_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$, т. е. $A = 1$.

Анизотропию упругих свойств монокристаллов можно изобразить с помощью указательных поверхностей (рис. 236).

Постоянные упругости изотропных тел

Как видно из табл. 4.16, упругие свойства изотропных тел полностью описываются двумя независимыми коэффи-

циентами: c_{11} и c_{12} или s_{11} и s_{12} ; третий коэффициент c_{44} (s_{44}) не является независимым, потому что в этом случае $c_{44} = 1/2 (c_{11} - c_{12})$ и соответственно $s_{44} = 2 (s_{11} - s_{12})$. Первые 9 членов матрицы не равны нулю; это означает, что если растягивать изотропное тело вдоль одной из осей кристаллофизической системы координат, то возникает и поперечное сжатие по двум другим осям.



236.

Модель верхней половины указательной поверхности модуля упругости кристалла кремния

Нижняя половина модели зеркально симметрична

При этом коэффициент c_{12} , определяющий упругость изотропного тела по этим осям, одинаков.

Коэффициенты s_{mn} (или c_{mn}) записывают в виде соотношений

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \quad -\frac{s_{12}}{s_{11}} = \nu, \quad \frac{1}{s_{44}} = G,$$

где E — модуль Юнга, G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона.

Энергия деформированного кристалла

Условие (4.47) можно доказать на основе термодинамических соображений. Рассмотрим упругую деформацию кристалла при условии, что процесс деформирования является обратимым и изотермическим, т. е. нет рассеяния энергии. Из первого начала термодинамики

$$dQ = dU + dA = TdS$$

для изотермического процесса следует соотношение

$$dU = TdS - dA,$$

где dU — изменение внутренней энергии, dS — изменение энтропии, T — термодинамическая температура, dA — элементарная произведенная работа. Изменение свободной энергии

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - dA.$$

Для случая деформации ϵ_m [см. формулу (4.40)] под действием механического напряжения σ имеем

$$dA = -\sigma_m d\epsilon_m \text{ и}$$

$$dF = -SdT + \sigma_m d\epsilon_m.$$

При обратимом изотермическом процессе $dT=0$ и, следовательно,

$$\sigma_m = \partial F / \partial \epsilon_m. \quad (4.42)$$

Таким образом, для обратимых изотермических процессов компоненты тензора напряжений являются произ-

водными от свободной энергии по компонентам тензора деформаций.

Если выполняется закон Гука (4.35), то

$$c_{mn} = \frac{\partial \sigma_m}{\partial \epsilon_n} \text{ и } c_{nm} = \frac{\partial \sigma_n}{\partial \epsilon_m}.$$

Продифференцируем равенство (4.42) по ϵ :

$$\frac{\partial \sigma_m}{\partial \epsilon_n} = \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_m \partial \epsilon_n} = c_{mn}. \quad (4.43)$$

Поскольку F есть функция состояния тела, определяемого только компонентами деформации, результат дифференцирования здесь не должен зависеть от порядка дифференцирования,

т. е. $\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_m \partial \epsilon_n} = \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_n \partial \epsilon_m}$ и, следовательно,

$$c_{mn} = c_{nm},$$

что и требовалось доказать.

Из термодинамических условий следуют еще дополнительные соотношения между компонентами тензоров упругих коэффициентов.

Подсчитаем работу упругого деформирования, или *энергию упругой деформации на единицу объема кристалла*. На основании (4.43) запишем

$$dA = c_{mn} \epsilon_m d\epsilon_n = \sigma_m d\epsilon_n,$$

что после интегрирования дает

$$A = 1/2 c_{mn} \epsilon_m \epsilon_n.$$

Поскольку для недеформированного, кристалла, находящегося в состоянии устойчивого равновесия, $A=0$, то для любых действительных значений ϵ в деформированном кристалле величина A всегда должна быть существенно положительной, иначе кристалл окажется термодинамически неустойчивым.

Благодаря этому появляются дополнительные ограничения для коэффициентов c_{mn} и s_{mn} :

1) все диагональные элементы матрицы c_{mn} (или s_{mn}) всегда должны быть положительны;

2) для тригональных кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2,$$

$$(c_{11} - c_{12})c_{44} > 2c_{14}^2;$$

3) для гексагональных кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|,$$

$$(c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, c_{44} > 0;$$

4) для тетрагональных кристаллов условия те же, что для гексагональных, и, кроме того,

$$c_{66} > 0;$$

5) для кубических кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, c_{11} + 2c_{12} > 0, c_{44} > 0;$$

6) для изотропных сред

$$c_{11} > |c_{12}|, c_{11} + 2c_{12} > 0.$$

Соотношения Коши

Дополнительные соотношения между упругими коэффициентами могут быть получены из теории решетки Борна для кристаллов, в которых силы взаимодействия между частицами являются центральными, а сами частицы можно считать сферически симметричными и расположенными в центрах симметрии структуры. Эти соотношения Коши таковы: $c_{44} = c_{23}$, $c_{55} = c_{31}$, $c_{66} = c_{12}$, $c_{56} = c_{14}$, $c_{64} = c_{25}$, $c_{45} = c_{36}$.

Для кубических кристаллов 6 соотношений Коши сводятся к одному: $c_{44} = c_{12}$.

Соотношения Коши хорошо удовлетворяются для многих (но не для всех!) ионных кристаллов, причем тем лучше, чем меньше доля металлической или ковалентной связи в структуре кристалла. Обратно, по степени выполнения условий Коши можно судить о том, насколько силы связи в структуре centrosymmetrichны. Так, например, в табл. 4.17 показано, что в ряду ионных кристаллов с одинаковой структурой типа NaCl условия Коши хорошо выполняются для щелочногалоидных кристаллов и не выполняются для AgCl, у которого структура та же, но есть существенная доля ковалентной связи.

Для металлов и ковалентных кристаллов соотношения Коши не выполняются.

Таблица 4.17

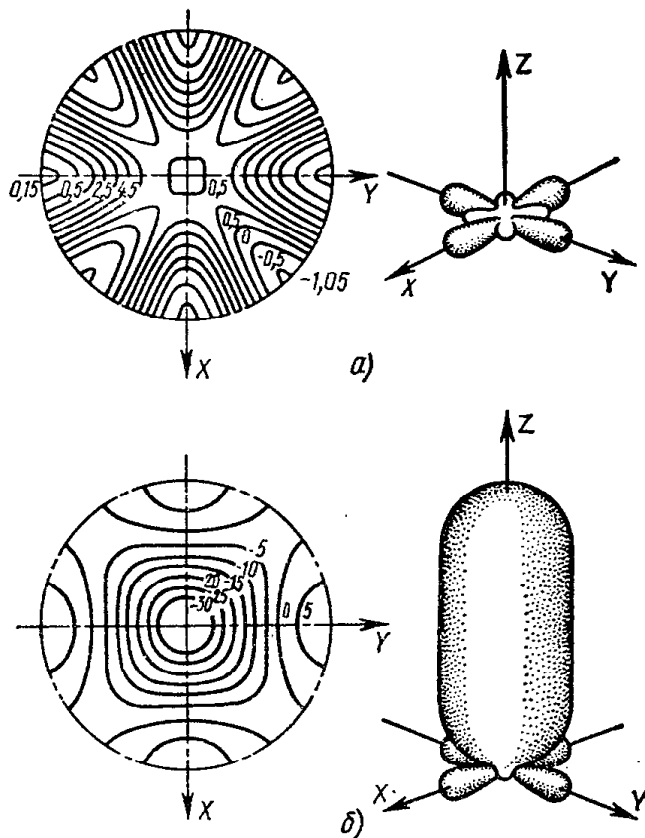
Выполнение условий Коши для ионных кубических кристаллов (c_{ij} в 10^{11} Па)

Вещество	c_{12}	c_{44}
NaCl	0,127	0,128
KCl	0,060	0,063
KI	0,043	0,042
LiF	0,54	0,53
AgCl	0,36	0,062

Упругие волны в кристаллах

В отличие от электромагнитных (световых) волн, которые всегда поперечны, упругие, т. е. звуковые и ультразвуковые волны, распространяющиеся в твердом теле, могут быть и поперечными, и продольными. Это обстоятельство, а также описанная выше анизотропия упругих коэффициентов приводят к тому, что законы распространения для упругих волн в кристаллах оказываются значительно сложнее, чем для световых. Так, в каждом заданном направлении в кристалле распространяются в общем случае не две, а три поляризованные упругие волны с разными скоростями. Как и в оптике, упругие волны могут быть обыкновенными или необыкновенными. Скорость упругой волны зависит от плотности и коэффициента жесткости c_{ijkl} вещества.

Анизотропия упругих волн существенно упрощается для особых симметричных направлений и плоскостей в кристаллах. Например, в направлении осей симметрии 3, 4, 6 скорости всех поперечных волн одинаковы; плоскости {100} в кубических кристаллах, плоскости (001) в тетрагональных и (0001) в гексагональных являются изотропными в отношении скоростей распространения упругих волн, поляризованных перпендикулярно данной плоскости.



237. Стереографические проекции изолиний указательных поверхностей компонент π_{ij} тензора пьезооптических коэффициентов в кристаллах *KDP* (а) и *ADP* (б) и модели этих указательных поверхностей (справа)

Распространение ультразвуковых волн в кристаллах используется для преобразования электромагнитных сигналов в ультразвуковые или звуковые, для накопления радиолокационных сигналов и в ряде областей акустики.

§ 53. ПЬЕЗООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Изменение оптических свойств материала под действием механической нагрузки называют пьезооптическим эффектом. Этот эффект удобно описывать как изменение оптической индикатрицы.

В изотропных материалах пьезооптический эффект обнаруживается по по-

явлению двойного лучепреломления, вызванного нагрузкой, в анизотропных — по изменению величины и характера двойного лучепреломления. Перемена знака приложенного механического напряжения меняет знак возникающего (так называемого индуцированного) двойного лучепреломления. Пьезооптический эффект можно трактовать на основе принципа Кюри (см. § 35, рис. 178).

Подобно электрооптическому эффекту, линейный пьезооптический эффект описывается изменением поляризационных констант Δa_{ij} в зависимости от приложенного механического напряжения σ_{kl} :

$$\Delta a_{ij} = \pi_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (4.44)$$

или от механической деформации ϵ_{kl} :

$$\Delta a_{ij} = p_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (4.45)$$

Коэффициенты π_{ijkl} , называемые *пьезооптическими*, или коэффициенты p_{ijkl} , называемые *упругооптическими*, описываются тензорами четвертого ранга и выражаются в *брюстерах*: 1 брюстер = 10^{-12} м²/Н; порядок значения коэффициентов π_{ijkl} в кристаллах примерно 1 брюстер.

Пьезооптические коэффициенты связаны с упругооптическими зависимостью (в матричной записи)

$$\pi_{mn} = p_{mk} s_{kl},$$

где s_{kl} — упругие податливости кристалла.

Как и для всех физических свойств кристалла, в тензоре пьезооптических коэффициентов число компонент тем меньше, чем выше симметрия кристалла. Матрицы пьезооптических коэффициентов приведены в табл. 4.18, а об анизотропии этих коэффициентов можно судить по рис. 237.

На пьезооптическом эффекте основан поляризационно-оптический метод исследования напряжений, который дает возможность непосредственно «ви-

Форма матриц пьезооптических коэффициентов

Таблица 4.18

Обозначения те же, что в таблицах 4.9, 4.12, 4.16 за исключением знака X, означающего здесь компоненту ($\pi_{11} - \pi_{33}$)

Симметрия	Классы	Матрица	Число независимых компонент	Симметрия	Классы	Матрица	Число независимых компонент
Триклинная	$1, \bar{1}$		36	Тетрагональная	$4mm, \bar{4}2m, 422, 4/mmm$		7
Моноклинная	Все		20		$4, \bar{4}, 4/m$		10
Ромбическая	»		12	Гексагональная	$6, \bar{6}, 6/m$		8
Тригональная	$3, \bar{3}$		12		$\bar{6}m2, 6mm, 622, 6/mmm$		6
	$3m, \bar{3}2, \bar{3}m$		8	Кубическая	$23, m\bar{3}$		4
Кубическая	$\bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$		3	Изотропная среда			2

деть» распределение механических напряжений внутри объекта и прозрачного материала. Исследуемый объект рассматривается в параллельном пучке поляризованного света по схеме, изображенной на рис. 204. По интенсивности и цветам возникающей интерференционной картины можно измерять величины, знаки и распределение механических напряжений в материале.

В кристаллах применение поляризационно-оптического метода осложняется тем, что в общем случае анизотропия оптических и упругих свойств кристалла различна, поэтому направления осей оптической индикатрисы для индуцированного двупреломления не совпадают с направлениями главных напряжений. Из-за этого количественные расчеты напряжений по измеренному двупреломлению удастся проводить лишь для немногих ориентировок, в которых эти направления совпадают. Например, для кубических кристаллов классов $m\bar{3}m$ и $\bar{4}3m$ такое совпадение имеет место при условии, если свет распространяется вдоль $[100]$, а механическое напряжение действует в плоскости (100) или (110) . Для таких направлений уравнения (4.44) приводятся к виду

$$\Delta = C_\beta d (\sigma_1 - \sigma_2), \quad (4.57)$$

где Δ — оптическая разность хода в плоскопараллельной кристаллической пластинке толщиной d ; σ_1 и σ_2 — главные напряжения, действующие на эту пластинку; C_β — пьезооптическая (фотоупругая) постоянная для данного направления в кристаллической пластинке.

Измеряя индуцированное двупреломление по методу компенсации (см. рис. 207), на основании уравнения (4.57) количественно определяют величины механических напряжений в кристалле. Для тех ориентировок, в которых оси оптической индикатрисы не совпадают с направлениями главных напряжений,

не всегда удастся измерить эти напряжения количественно, но тем не менее по наблюдению изоклин и изохром (см. § 46) можно установить качественную картину распределения напряжений в кристалле.

Для кристаллов, прозрачных только в невидимой области спектра, в оптическую схему дополнительно вводятся электронно-оптические преобразователи (ЭОП), преобразующие невидимое изображение в видимое. Так удастся, например, исследовать распределение напряжений, возникающих в процессе роста в полупроводниковых кристаллах, или измерять поля напряжений около отдельных дефектов в кристалле (см. рис. 309).

§ 54. ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЯВЛЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Изучая физические свойства кристаллов, мы мысленно выделяли каждое из них и изолировали от других. В действительности свойства кристалла взаимно связаны и под влиянием внешних сил возникает не одно, а несколько явлений, сложно переплетающихся и взаимодействующих друг с другом.

Так, нагревание кристалла может вызвать не только изменение его энтропии и тепловое расширение, но и термоупругие напряжения, и электрическую поляризацию вследствие пьезоэлектрического эффекта. Воздействие электрического поля на диэлектрический кристалл может создать как электрическую поляризацию, так и электрооптический, и обратный пьезоэлектрический эффекты. Под действием механических напряжений могут возникнуть не только механическая деформация, но и пьезоэлектрический, и пьезооптический эффекты.

В свою очередь, одно и то же явление может быть обусловлено разными

воздействиями и разными свойствами кристалла. Так, механическая деформация кристалла может быть вызвана упругостью кристалла при механическом воздействии [см. формулу (4.36)], пьезоэлектрическим эффектом при действии электрического поля [см. формулу (4.31 а)], тепловым расширением при изменении температуры.

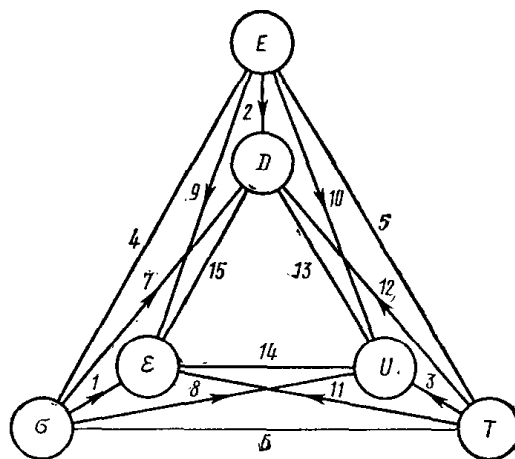
Обращаясь к формуле (4.1), видим, что деформация в последних трех случаях рассматривается как возникающее явление, а в случае, когда сама деформация создает электрическую поляризацию [см. формулу (4.33)], она является воздействием, вызывающим новое явление.

Таким образом, от условий опыта зависит, что считать воздействием, а что — возникающим явлением, но связь между ними всегда осуществляется через физическое свойство кристалла, причем различные свойства проявляются одновременно и в сложном взаимодействии.

Заметим еще, что эти свойства могут обладать различной анизотропией, описываться тензорами различных рангов или скалярами и направления их оптимальных значений не будут совпадать.

Добавим, наконец, что на протяжении гл. IV мы ограничились почти исключительно рассмотрением линейных свойств кристаллов, между тем учет нелинейных зависимостей открывает принципиально новые и сейчас уже широко используемые физические явления и возможности применения.

Чтобы иметь некоторое представление о взаимной связи физических свойств кристаллов, рассмотрим с одной точки зрения несколько свойств и обусловленных ими явлений. Единая термодинамическая трактовка возможна для тепловых, электрических и механических свойств диэлектрического кристалла, если относить эти свойства к его равновесному состоянию, т. е.



238.

Схема взаимной связи равновесных физических свойств кристаллов:

1 — упругость, 2 — диэлектрическая проницаемость, 3 — теплоемкость, 4 — электромеханические эффекты, 5 — электротермические эффекты, 6 — термоупругие эффекты, 7 — прямой пьезоэлектрический эффект, 8 — пьезокалорический эффект, 9 — обратный пьезоэффект, 10 — электрокалорический эффект, 11 — тепловое расширение, 12 — пирозлектрический эффект, 13 — теплота поляризации, 14 — теплота деформации, 15 — электрострикция

считать, что все процессы происходят термодинамически обратимо. Это значит, что при всех процессах и измерениях кристалл должен находиться в равновесии с окружающей средой, так что ни состояние кристалла, ни состояние окружающей среды не изменяются со временем.

Выберем в качестве основных независимых переменных [т. е. основных воздействий в соответствии с формулой (4.1)] механическое напряжение σ , напряженность электрического поля E и термодинамическую температуру T и изобразим их условно как вершины внешнего треугольника на схеме рис. 238*. Обусловленные этими тремя воздействиями основные эффекты поставим в вершинах внутреннего треугольника на том же рисунке. Разберем эти основные эффекты:

1) механическое напряжение σ создает деформацию ϵ , подчиняющуюся

* Для общности рассуждения, а также для простоты чертежа, символы на рис. 238 даны без векторных и тензорных индексов.

(при малых σ и ϵ) закону Гука [формулы (4.35) и (4.36)]. На рис. 238 этому соответствует отрезок 1;

2) воздействие приложенного электрического поля E вызывает электрическую поляризацию, характеризующуюся вектором поляризации P или вектором индукции D [формулы (4.10), (4.11) и отрезок 2 на рисунке];

3) изменение термодинамической температуры dT вызывает изменение его энтропии dS :

$$dS = CdT/T,$$

где C — теплоемкость. Эта связь показана отрезком 3.

Левая сторона треугольника на рис. 238 (отрезок 4) характеризует, очевидно, электромеханические эффекты, правая (5) — электротермические, нижняя (6) — термоупругие.

Между основными воздействиями и эффектами существуют не только указанные связи. Механическое напряжение σ может также вызвать электризацию кристалла вследствие пьезоэлектрического эффекта (отрезок 7 на схеме) или же изменить энтропию из-за пьезокалорического эффекта, т. е. нагревания, вызванного механическим воздействием (отрезок 8 на схеме). Электрическое поле может создать деформацию кристалла при обратном пьезоэлектрическом эффекте (отрезок 9) или вызвать изменение температуры из-за описанного в § 39 электрокалорического эффекта (отрезок 10). Наконец, нагревание или охлаждение может привести к механической деформации из-за теплового расширения (11) или к появлению электрической поляризации вследствие пироэлектрического эффекта (12).

Между величинами σ , E и T есть еще и прямые связи: электрическая поляризация может непосредственно вызывать деформацию кристалла путем электрострикции (15) или

изменить его температуру из-за выделения теплоты поляризации (13). Отрезок 14 характеризует теплоту деформации, выделяющуюся при механической деформации.

Напомним, что T и S — скаляры, E и D — векторы*, σ и ϵ — тензоры второго ранга, поэтому свойство упругости (1) выражается тензором четвертого ранга, коэффициенты прямого пьезоэлектрического эффекта (7) — тензором третьего ранга, диэлектрическая проницаемость (2) — тензором второго ранга и т. д.

По схеме рис. 238 видно, что связи между воздействиями и явлениями могут быть и не прямые. Так, механическая деформация кристалла может быть вызвана механическим напряжением непосредственно из-за упругости (отрезок 1) или же через вторичные эффекты: напряжение σ создаст электрическую поляризацию вследствие пьезоэлектрического эффекта (7), а возникшее электрическое поле вызовет деформацию из-за электрострикции (15).

Другим примером такого типа может служить вторичный, или «ложный», пироэффект в пьезоэлектрических кристаллах: изменение температуры вызывает деформацию теплового расширения (11), а она, в свою очередь, создает (9) электрическую поляризацию, которая добавляется к первичному, или «истинному», пироэлектрическому эффекту (12). Этот пример разобран в § 39.

Осуществление этих процессов в действительности зависит от условий опыта. В примере с пироэлектрическим эффектом, если кристалл «механически зажат», т. е. не может свободно деформироваться, то осуществится только первичный пироэлект-

* Заменяя E и D на B и H , можно характеризовать аналогичной диаграммой связь тепловых, механических и магнитных свойств кристаллов в равновесных условиях.

рический эффект, а если кристалл «механически свободен», т. е. может деформироваться, то тепловое расширение приведет к деформации, а она, в свою очередь, вызовет электрическую индукцию.

Трудность изучения, измерения, а также и применения физических свойств кристаллов заключается в необходимости подобрать условия опыта так, чтобы можно было отделить друг от друга и отличить различные физические явления и свойства.

Поэтому необходимо четко фиксировать условия наблюдения или измерения. Так, при измерении упругих коэффициентов их значения получаются неодинаковыми в зависимости от того, проводится опыт в изотермических условиях ($T = \text{const}$), т. е. так медленно, чтобы кристалл находился все время в равновесии с окружающей средой, или же в адиабатных условиях ($S = \text{const}$), т. е. столь быстро, что не может быть теплообмена с окружающей средой. Как показывает термодинамическое рассмотрение, разность между изотермическими и адиабатными упругими податливостями оказывается равной

$$(s_{ijkl})_S - (s_{ijkl})_T = -\alpha_{ij}\alpha_{kl} \frac{T}{(C)_\sigma},$$

где α — коэффициент теплового расширения, $(C)_\sigma$ — теплоемкость механически свободного кристалла. По физическому смыслу эта разность представляет собой термоупругую поправку к упругой податливости.

Здесь и далее условия измерения характеризуются нижним индексом, указывающим величину, остающуюся постоянной в процессе измерения (для механически свободного кристалла $\sigma = 0$).

В пьезоэлектрических кристаллах изотермические упругие податливости неодинаковы в зависимости от

того, производятся измерения на электрически зажатом или электрически свободном кристалле. Кристалл считается электрически свободным ($E = 0$), если на всей его поверхности потенциал одинаков, и электрически зажат ($D = 0$), если имеется разность потенциалов. Разность упругих податливостей в этом случае равна

$$(s_{ijkl})_D - (s_{ijkl})_E = -d_{mij}d_{nkl}(\eta_{mn})_\sigma,$$

где d — пьезоэлектрические модули, η — тензор диэлектрической непроницаемости, измеренный на механически свободном кристалле. Физический смысл этой разности: она является пьезоэлектрической поправкой к упругой податливости. Эти и другие поправки вычисляются на основании законов термодинамики.

В общем случае разность между коэффициентами, измеренными в разных условиях, вносит лишь малые поправки, порядка процентов или долей процента от самого коэффициента. Так, для кварца относительная пьезоэлектрическая поправка к упругим податливостям на x -срезе (см. рис. 227) составляет

$$\frac{(s_{11})_E - (s_{11})_D}{(s_{11})_E} = 0,0197,$$

а относительная разность диэлектрических проницаемостей, измеренных на механически зажатом или свободном кристалле, равна 0,01.

Однако и такие малые различия часто могут оказаться существенными и влиять как на числовые значения, так и на характер явлений. В некоторых случаях различия могут быть и значительными. Так, для пироэлектрического эффекта вторичный эффект может даже превысить первичный.

Детальный термодинамический анализ показывает, что уравнения, опи-

сывающие линейные эффекты, которые входят в схему рис. 238, являются симметричными в том смысле, что прямые и обратные эффекты описываются одинаковыми коэффициентами. Для основных эффектов на схеме рис. 238 коэффициенты таковы:

	σ	E	T
ε	s	d	α
D	d	κ	γ
S	α	γ	c/T

Здесь σ и ε — механические напряжение и деформация, E и D — напряженность и индукция электрического поля, T — термодинамическая температура, c — теплоемкость, S — энтропия, s — упругая податливость, d — пьезоэлектрический коэффициент, α — коэффициент теплового расширения, γ — коэффициент пироэлектрического эффекта, κ — диэлектрическая проницаемость (обозначение здесь не стандартно, чтобы не спутать с деформацией ε).

При этом надо иметь в виду, что в эту схему в общем случае включены 21 коэффициент s , 18 коэффициентов d и т. д., и сопоставлять числовые значения следует для одной кристаллографической ориентировки.

Разбирая взаимосвязь и взаимодействие различных свойств, надо, конечно, учитывать не только их анизотропию, но и порядки величин, характер-

ных для них. Для несегнетоэлектрического диэлектрика, т. е. кристалла, не обладающего ни проводимостью, ни магнитными, ни полупроводниковыми свойствами, очень грубая оценка типичных значений вышеприведенных величин при комнатной температуре дает (в единицах СИ):

	σ	E	T
ε	10^{-11}	10^{-12}	10^{-5}
D	10^{-12}	10^{-10}	10^{-6}
S	10^{-5}	10^{-6}	10^{-4}

Приведем те же величины для одного конкретного случая, а именно для x -среза (ср. рис. 225) кристалла кварца:

	σ	E	T
ε	$1,28 \cdot 10^{-11}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
D	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-11}$	0
S	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0	$6,5 \cdot 10^3$

Коэффициент γ в данном случае равен нулю, потому что кварц не является пироэлектриком.

Примеры в этом параграфе лишь очень бегло демонстрируют глубокую физическую связь и многообразие свойств и явлений в кристаллах.

V. ФИЗИКА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 55. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Под действием механического напряжения кристаллы деформируются. Связь между деформацией ϵ и приложенным напряжением σ для монокристаллов изображается на графике в перемешанных σ — ϵ кривой напряжение—деформация (кривой растяжения) (рис. 239).

При механических испытаниях материалов $\sigma = P/S$, где P — нагрузка, приложенная к образцу, S — его начальное поперечное сечение; деформация (%)

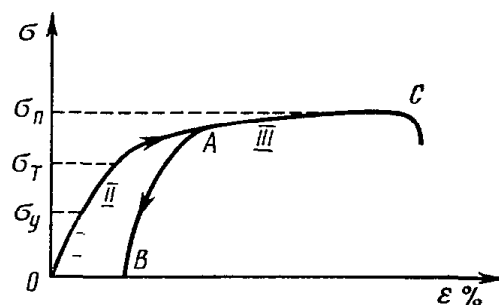
$$\epsilon = \Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0,$$

где l_0 — начальная, l — конечная длина образца. При построении диаграммы σ — ϵ необходимо учитывать изменение поперечного сечения образца в процессе испытаний.

При малых напряжениях кристалл деформируется вполне упруго, а после разгрузки его начальная форма полностью восстанавливается. В области упругости связь между деформацией и напряжением подчиняется закону Гука (см. § 52). Упругие деформации монокристаллов очень малы, обычно они не превышают долей процента.

Пределом упругости называется то предельное напряжение, до которого выполняется закон Гука. Предел упругости обычно неотличим от напряжения, при котором появляется остаточная деформация, т. е. так называемого *предела текучести*. Если нагрузить кристалл больше предела текучести

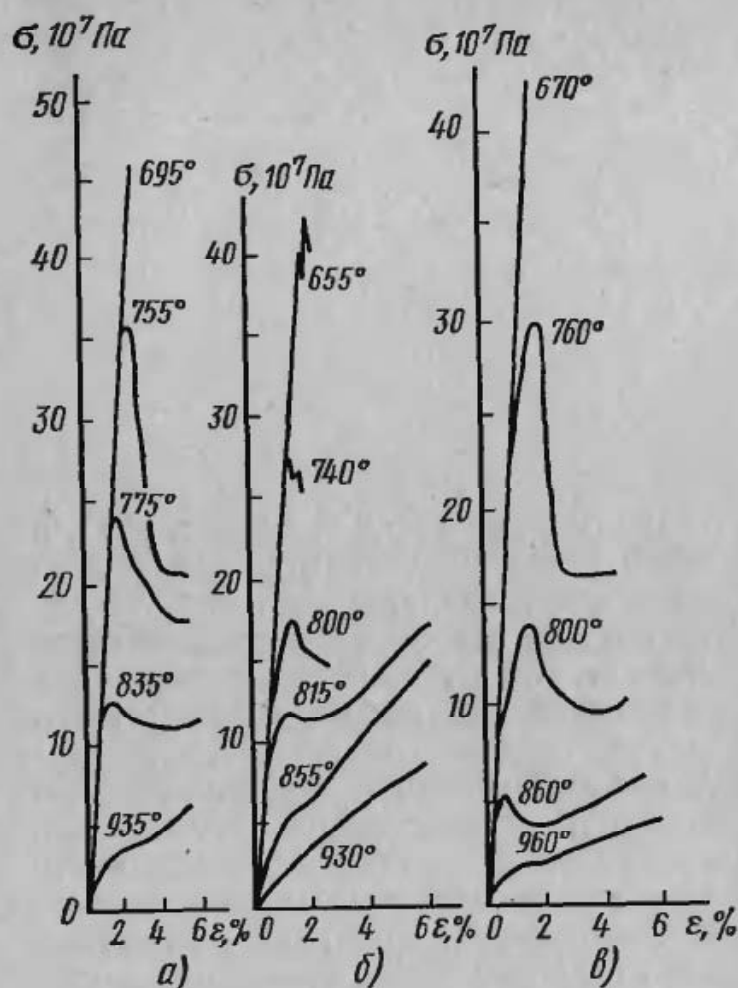
(например, до точки A на рис. 239), а затем разгрузить, то его прежняя форма не восстанавливается, кристалл остается пластически деформированным (на рис. 239 $\epsilon_{\text{ост}} = OB$). О появлении остаточной деформации судят по началу *упрочнения (наклепа)* кристалла: для его дальнейшего деформирования необходимо непрерывно увеличивать напряжение, чтобы компенсировать энергию, затрачиваемую на необратимое изменение структуры кристалла. Поэтому сопротивление деформации растет вплоть до *предела прочности*, т. е. напряжения, при котором кристалл начинает разрушаться. Вид кривой σ — ϵ характеризует прочность, хрупкость и пластичность кристалла. Эти физические свойства кристаллического вещества, в свою очередь, зависят от температуры, скорости и типа деформации, на-



239.

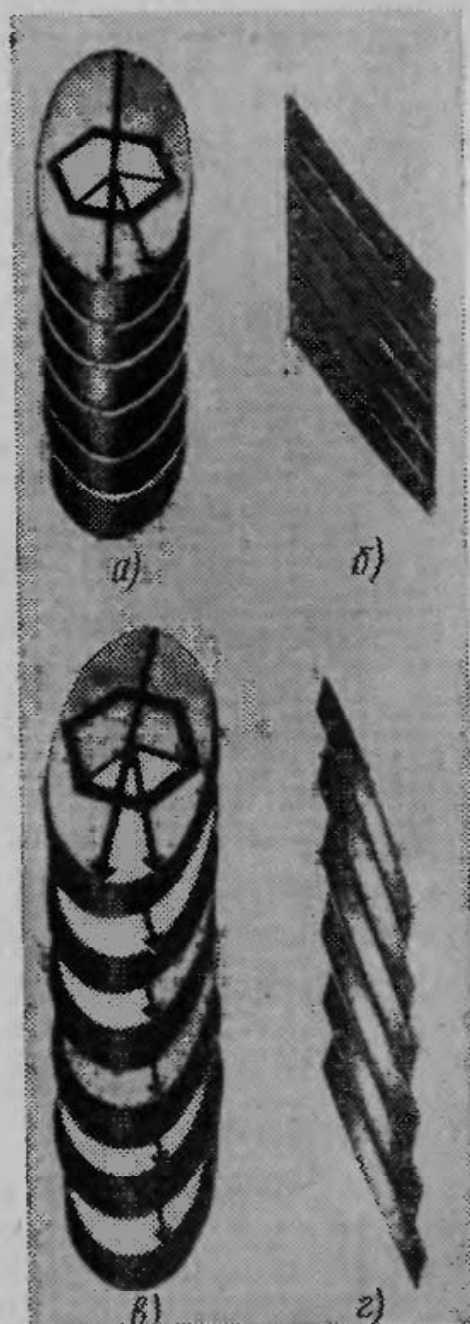
Зависимость между напряжением σ и деформацией ϵ

σ_y — предел упругости; σ_T — предел текучести; $\sigma_{\text{пр}}$ — предел прочности. В точке C начинается разрушение



240.
Диаграммы одноосного сжатия монокристаллов кремния при разных температурах
Ориентация оси сжатия: а — $\langle 111 \rangle$, б — $\langle 110 \rangle$, в — $\langle 100 \rangle$

личия примесей в кристалле, предварительной механической и термической обработки, ориентировки кристалла. Один и тот же материал может быть хрупким в одной области температур и пластичным — в другой. Так, кривые $\sigma - \epsilon$ на рис. 240, а показывают, что монокристалл кремния, одноосно сжатый вдоль $\langle 111 \rangle$, при температуре 695°C разрушается совершенно упруго — нет области пластичности, а при температурах выше 800°C обладает заметной пластичностью. При других ориентировках (рис. 240, б, в) температурная зависимость механических свойств иная. Соответственно предел текучести этих кристаллов круто падает при по-



241.
Модель пластической деформации в кристалле:

а, б — до скольжения; в, г — после скольжения;
б, г — вид в профиль
Стрелками показаны направления деформирования и скольжения

вышению температуры. Такое поведение характерно для полупроводниковых кристаллов: при комнатной температуре они, как правило, хрупки, и лишь при повышенных температурах у них можно наблюдать пластичность.

Пластическая деформация кристалла может происходить путем скольжения или путем двойникования.

Скольжение — это деформация, при которой тонкие слои кристалла смещаются друг относительно друга подобно соскальзывающей стопке книг (рис. 241).

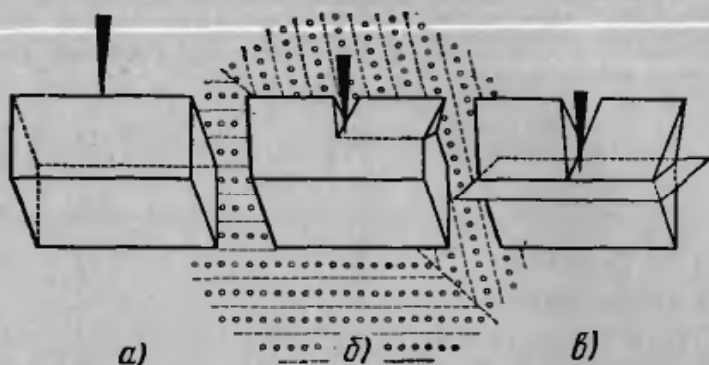
Механическое двойникование — это деформация, в результате которой две части кристалла оказываются в положении зеркально-симметричных или повернутых относительно оси второго порядка.

Например, если на ребро ромбоэдра кальцита нажать острием ножа (рис. 242,а), то часть кристалла перекидывается в двойниковое положение (рис. 242,б). Относительное расположение исходной и сдвойникованной областей видно на рис. 242,в.

Отличительной особенностью пластической деформации кристалла является ее анизотропия. Кристалл деформируется не по направлению действующей силы, а только в некоторых кристаллографических плоскостях по определенным кристаллографическим направлениям, зависящим от структуры кристалла (табл. 5.1).

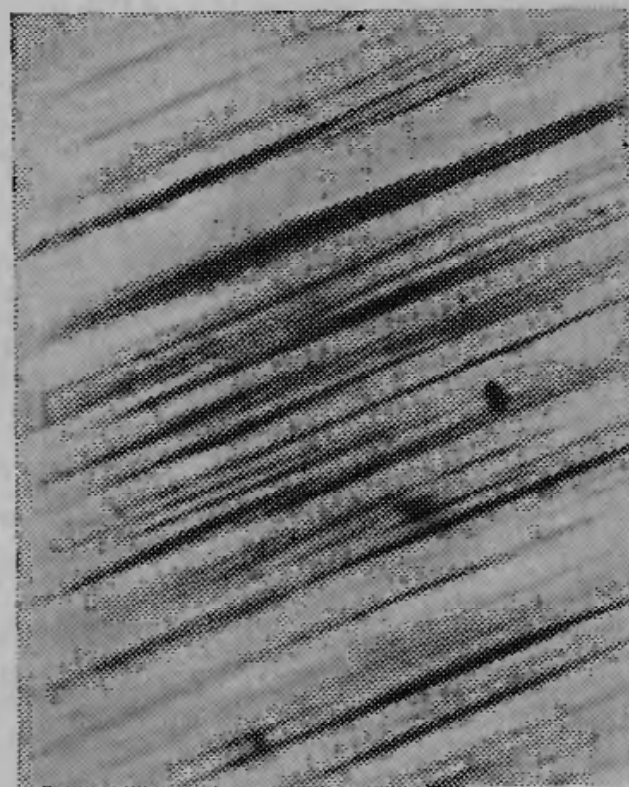
Как правило, плоскостями и направлениям скольжения служат плоскости и направления плотнейшей упаковки. В металлах с ГЦК-структурой система скольжения обычно $\{111\} \langle 10\bar{1} \rangle$, т. е. скольжение происходит по плоскостям октаэдра $\{111\}$ в направлениях, совпадающих с диагоналями граней куба $\langle 10\bar{1} \rangle$, так что всего имеется 24 направления скольжения — по два на каждой из 12 диагоналей.

В ОЦК-металлах скольжение идет обычно по $\langle 111 \rangle$, а плоскостью скольжения может быть любая из плоскостей $\{110\}$, $\{111\}$, $\{112\}$. Для ионных кристаллов со структурой типа NaCl система скольжения обычно $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$, для ковалентных кристаллов



242.

Схема пластического двойникования в кристалле кальцита



243.

Линии скольжения на поверхности пластически деформированного кристалла LiF
Увеличение 120 ×

со структурой алмаза — $\{111\} \langle \bar{1}10 \rangle$. Системы скольжения могут меняться при изменении температуры.

В результате соскальзывания параллельных слоев на поверхности кристалла появляются серии параллельных тонких линий скольжения (рис. 243), или ступенек скольжения, представляющих собой пересечение плоскости скольжения с поверхностью кристалла.

Таблица 5.1

Основные системы скольжения некоторых кристаллов

Вещество	Класс	Тип решетки Бравэ	Система скольжения	Замечания
ГЦК-металлы	$m\bar{3}m$	F	$\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	При комнатной температуре
ОЦК-металлы	»	I	$\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	
Гексагональные плотно упакованные металлы	$6/mmm$	P	$(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$	
AuZn, AuCd	$m\bar{3}m$	P	$\{110\} \langle 001 \rangle$	
β -CuZn	»	P	$\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	
Щелочногалогенные кристаллы	»	F	$\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	
CsCl, CsBr, NH_4Cl , NH_4Br	»	P	$\{110\} \langle 001 \rangle$	
PbS, PbTe	»	F	$\{001\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ $\{110\} \langle 001 \rangle$	
TiC, UC	$m\bar{3}m$	F	$\{111\} \langle 110 \rangle$	При высоких температурах
Флюорит, UO_2	»	F	$\{001\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	При комнатной температуре
			$\{\bar{1}10\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ $\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	При высоких температурах
Корунд	$\bar{3}m$	R	$(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$	Выше 1000°C
Графит	$6/mmm$	P	$(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ $(0001) \langle 10\bar{1}0 \rangle$	При комнатной температуре
Be, AgMg	»	P	$\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	
Bi	$\bar{3}m$	R	$\{111\} \langle 10\bar{1} \rangle$	
Hg	»	R	$\{100\} \langle 0\bar{1}1 \rangle$	
Te	32	P	$\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	
ZnS, InSb	$\bar{4}3m$	F	$\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ $\{110\} \langle 001 \rangle$	
β -Sn	$4/mmm$	I	$\{100\} \langle 001 \rangle$	
Рутил	»	P	$\{101\} \langle 101 \rangle$ $\{110\} \langle 001 \rangle$	
Шпинель	$m\bar{3}m$	F	$\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ $\{110\} \langle 001 \rangle$	

Система двойникования, т. е. плоскость или ось двойникования, тоже зависит от типа структуры. Так, при комнатной температуре для ГЦК-металлов

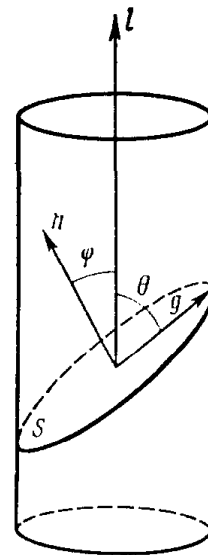
это обычно $\{111\} \langle 112 \rangle$, для ОЦК — $\{112\} \langle 111 \rangle$, для металлов с гексагональной плотной упаковкой — $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$.

Для плоскости скольжения (hkl) и лежащего в ней направления $\langle rst \rangle$, очевидно, должно выполняться условие (1.16)

$$hr + ks + lt = 0,$$

которое необходимо учитывать, чтобы правильно записать индексы плоскости и направления.

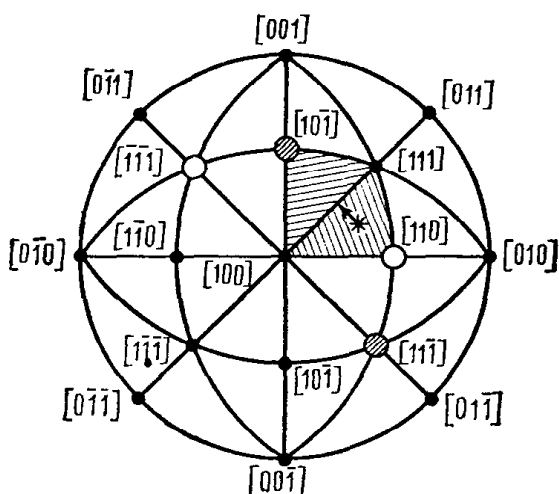
Другая отличительная особенность пластической деформации кристаллов заключается в том, что деформация начинается лишь когда внешнее напряжение достигает значения критического скалывающего напряжения или предела текучести в той плоскости и в том направлении, в котором осуществляется деформация. При этом из всех возможных равноправных систем направлений и плоскостей скольжения первой начинает действовать именно та система, в которой компонента внешнего напряжения раньше всего достигает максимального значения; при некоторых ориентировках кристалла сдвиг может начаться сразу по нескольким системам скольжения. В этом заключается закон критического скалывающего напряжения (закон Шмида), схематически иллюстрируемый на рис. 244. Монокристалл, имеющий форму цилиндра, растягивается под действием нормального напряжения σ вдоль направления l . На плоскость скольжения S с нормалью n действует напряжение $\sigma \cos \varphi$, а компонента его в направлении скольжения g равна $\sigma_t = \sigma \cos \varphi \cos \theta$. Скольжение начинается лишь в условиях, когда критическое скалывающее напряжение σ_t достигает значения, равного пределу текучести. В процессе дальнейшего скольжения слои кристалла меняют ориентировку, поэтому постепенно начинают действовать новые системы скольжения, характеризующиеся максимальным значением ориентационного фактора $\cos \varphi \cos \theta$ (фактора Шмида). Надо отметить, что критическое скалывающее напряжение, как и все характеристики пластичности кристаллов, сильно зависит от температуры.



244.

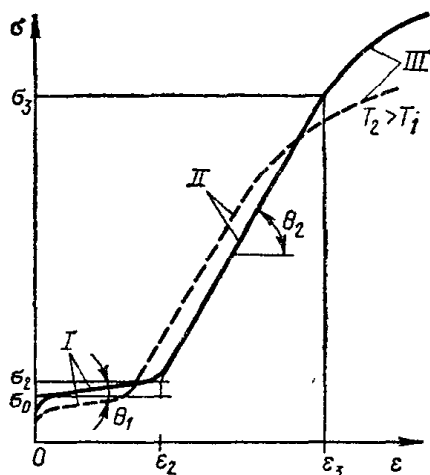
К закону критического скалывающего напряжения

Самую благоприятную систему скольжения при данных условиях испытания легко определить с помощью стереографической проекции. Так, для металлических ГЦК-кристаллов с их системой скольжения $\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ стереографическая проекция полусферы делится на 24 одинаковых треугольника, вершинами которых являются точки, соответствующие направлениям $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ (рис. 245). Если кристалл деформируется под действием одноосного напряжения, то направление оси растяжения однозначно изображается точкой на этой проекции. Для всех ориентаций оси растяжения, соответствующих точкам внутри вертикально заштрихованного треугольника на рис. 245, самой благоприятной системой скольжения будет $(1\bar{1}\bar{1}) [10\bar{1}]$. В процессе скольжения ориентация кристалла меняется: из-за взаимного смещения плоскостей скольжения эти плоскости поворачиваются по отношению к оси кристалла, и следовательно, полюс оси кристалла перемещается по направлению к полюсу, соответствующему направлению скольжения, как показано



245.

Стереографическая проекция ГЦК-кристалла. Звездочкой показано направление оси растяжения, стрелкой — ее траектория в процессе одноосного растяжения
● — первичная система скольжения; ○ — вторичная



246.

Диаграммы деформации σ — ϵ для ГЦК-монокристалла при температурах T_1 и T_2

$\theta_1 = \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_1$ и $\theta_2 = \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_2$ — коэффициенты упрочнения

на рис. 245 стрелкой. Поэтому постепенно вступает в действие вторая система скольжения, отвечающая горизонтально заштрихованному треугольнику, — система $(1\bar{1}1) [110]$, в которой компонента скалывающего напряжения становится достаточной для начала скольжения. Когда ось образца достигнет симметричного положения —

в данном случае это большой круг, проходящий через полюсы $[100]$ и $[111]$, — обе системы скольжения становятся равноправными; если к этому моменту обе системы упрочнены одинаково, то далее кристалл будет деформироваться двойным скольжением.

С помощью сетки Вульфа (см. форзац) легко измеряются углы между направлениями действующей силы и скольжения, а значит, и ориентационный фактор.

Напряжение, необходимое для начала скольжения, обычно меньше, чем для двойникования, поэтому двойникование встречается гораздо реже, чем скольжение.

Форма кривой σ — ϵ , как было указано, зависит от типа структуры. В ГЦК-металлах, где имеется много эквивалентных плоскостей скольжения, наблюдается быстрое упрочнение. В гексагональных металлах, где скольжение обычно идет по единственной плотно упакованной плоскости базиса, упрочнение идет гораздо медленнее. Для металлов с ГЦК-структурой кривая σ — ϵ состоит из трех участков, показанных на рис. 246: I — стадия легкого скольжения, очень малая скорость упрочнения, процесс не чувствителен к изменениям температуры; II — стадия деформационного упрочнения, процесс упрочнения идет быстро, с постоянной скоростью и не зависит от температуры; III — стадия параболической зависимости σ — ϵ , упрочнение замедляется, имеет место резкая зависимость от температуры.

Для металлов с ОЦК-структурой ход всей кривой σ — ϵ близок к форме кривой для ГЦК-металлов на стадии III при тех же температурах.

В процессе механической обработки в кристалле возникают деформированные участки, в особенности наклепанный поверхностный слой.

Пластический наклеп можно устранить отжигом, т. е. более или менее

длительной выдержкой кристалла при высокой температуре: вследствие теплового движения частиц восстанавливается нарушенная структура кристалла, устраняются напряжения.

§ 56. СПАЙНОСТЬ И ТВЕРДОСТЬ

Спайность

Некоторые кристаллы обладают способностью раскалываться при ударе (или другом механическом воздействии) по определенным плоскостям спайности. Эта способность называется *спайностью*. Так, каменная соль при ударе раскалывается всегда на прямоугольные брусочки с идеально гладкими и ровными гранями $\{100\}$, алмаз и флюорит раскалываются на октаэдры $\{111\}$, кальцит — на ромбоэдры $\{10\bar{1}1\}$. Слюда легко расщепляется на тонкие листочки по плоскости (001) , гипс — на пластинки вдоль (010) (табл. 5.2).

Спайность характеризуют качественно как «весьма совершенную», «совершенную», «несовершенную» * в зависимости от степени совершенства поверхности раскола. У кристаллов с весьма совершенной спайностью поверхности раскола совершенно плоские и зеркально гладкие.

Спайность связана со структурой кристалла. Плоскости спайности — это обычно плоскости с малыми индексами, т. е. с большой ретикулярной плотностью. В слоистых кристаллах, таких, как графит (см. рис. 153), слюда, тальк, плоскости спайности проходят вдоль плотно упакованных слоев (0001) , перпендикулярно слабым связям. У цепочечных структур, например у теллура, селена, плоскости спайности проходят по плоскостям призмы $\{10\bar{1}0\}$, они параллельны спиральным

Таблица 5.2

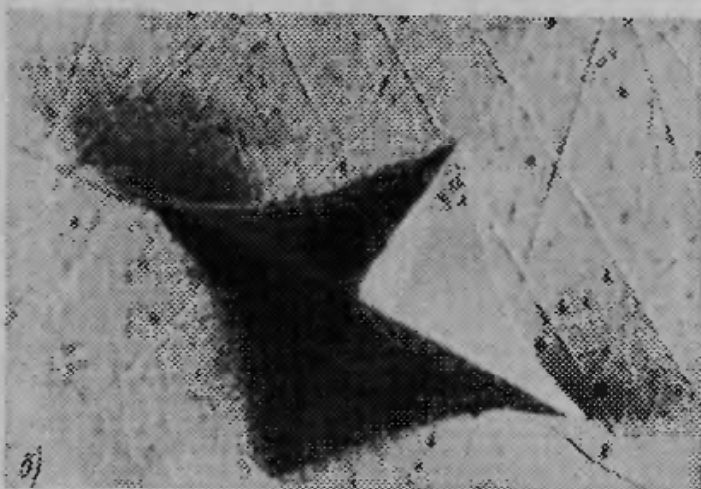
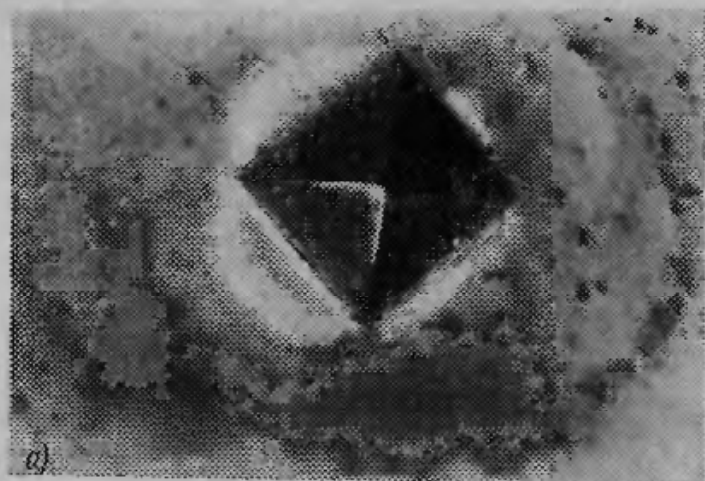
Плоскости спайности некоторых кристаллов

Вещество	Тип структуры	Плоскости спайности
NaCl, NaBr, NaI, NaF	Каменная соль	} {100}
KCl, KBr, KI	То же	
LiF	» »	
PbS		
CaF ₂	Флюорит	{111}
ZnS, InSb	Сфалерит	{110}
ZnS, CdS	Вюрцит	{10 $\bar{1}$ 0}, {1 $\bar{1}$ 20}
Алмаз	Алмаз	} {111}
Ge, Si	»	
α -Fe, W	Вольфрам	{100}
Cd, Zn, Mg, Be	Магний	} (0001)
Графит	Графит	
Te, Se	Селен	{10 $\bar{1}$ 0}

цепочкам связей вдоль оси c и перпендикулярны слабым ван-дер-ваальсовым связям между цепочками. Большинство кубических ионных кристаллов раскалываются по плоскостям куба $\{100\}$, имеющим малую поверхностную энергию. Металлы с ОЦК-решеткой раскалываются обычно по плоскостям $\{100\}$, а гексагональные металлы — по плоскости базиса; ГЦК-металлы обычно не имеют спайности.

Влияние типа структуры и характера связей хорошо видно на примере алмаза и сфалерита. У ковалентных кристаллов алмаза, германия, кремния наблюдается спайность по плоскостям октаэдра $\{111\}$, наиболее плотно упакованным. Структура сфалерита геометрически сходна со структурой алмаза, однако отличается от нее полярностью и наличием некоторой доли ионных связей. Плоскости $\{111\}$ в сфалерите тоже наиболее плотно упакованы, но они проходят между разноименно заряженными ионами. Раскалывание по разноименно заряженным плоскостям сопряжено с боль-

* В минералогии иногда вводят еще «среднюю» и «весьма несовершенную» спайности.



247.

Отпечатки алмазной пирамиды с квадратным основанием на грани:

a — базиса (0001); *б* — призмы $\{11\bar{2}0\}$ гексагонального кристалла CdS
Увеличение 30×

шей затратой энергии, чем по плоскостям с одноименными ионами. Поэтому у кристаллов типа сфалерита плоскости спайности не $\{111\}$, как у алмаза, а $\{110\}$, в которых лежат и ионы цинка, и ионы серы.

Наличие спайности очень удобно для определения ориентировки кристалла. У больших монокристаллов, не имеющих естественной огранки из-за условий роста, например у щелочно-галоидных кристаллов, выращенных из расплава, ориентировка определяется простым способом: кристалл слегка ударяют зубилом так, чтобы отколоть от него кусочек по спайности —

ровная, гладкая поверхность раскола является плоскостью спайности $\{100\}$.

Раскалывание по спайности почти не искажает структуры приповерхностных слоев кристалла. Кристаллическая структура у плоскостей спайности всегда гораздо более совершенна, чем у шлифованных, распиленных или механически полированных плоскостей. Поэтому для измерения твердости, наблюдения фигур травления (см. ниже), наращивания тонких монокристалльных слоев предпочитают использовать не механически обработанные поверхности, а свежие плоскости раскола по спайности.

Спайность кристалла играет большую роль при механической обработке кристаллов, облегчая получение плоских поверхностей вдоль плоскостей спайности, но чрезвычайно затрудняя шлифовку или полировку в других плоскостях.

Спайность — один из самых характерных диагностических признаков кристаллических веществ. Многие кристаллические вещества не имеют спайности. Минералы, разрушающиеся не по спайности, диагностируют по типу излома: неровный, занозистый, раковистый, крючковатый и т. п. У многих веществ спайность проявляется тем лучше, чем ниже температура; наличие примесей в решетке может изменить и ориентации плоскостей спайности, и их качество.

Твердость

Твердость — анизотропная характеристика кристалла, не поддающаяся математическому описанию. Твердость определяется как сопротивление материала резанию, царапанию или вдавливанию. За числовую характеристику твердости принимают отношение нагрузки к величине отпечатка индентора (вдавливаемого тела) или же к ширине или длине царапины на грани

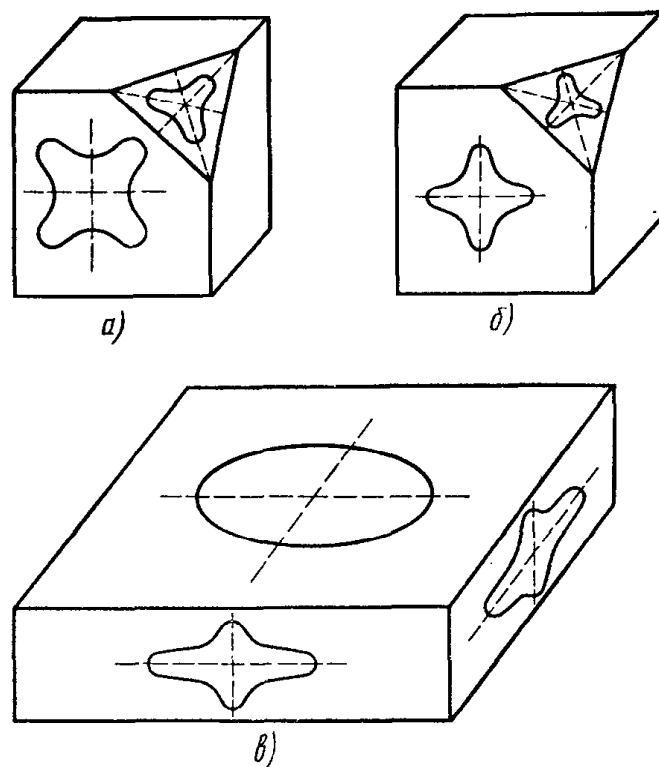
кристалла. Индентором служит игла, шарик, пирамидка или конус из твердого материала. Стандартным прибором для испытания на твердость, точнее на микротвердость, является прибор ПМТ-3, в котором индентор — алмазная четырехгранная пирамидка, вдавливаемая в испытываемую грань под действием контролируемой нагрузки от $1,9 \cdot 10^{-2}$ до 1,9 Н. С помощью микроскопа измеряются диагонали отпечатка на грани кристалла и микротвердость подсчитывается как частное от деления приложенной нагрузки на площадь полученного отпечатка*. По размеру и форме отпечатка можно также определять анизотропию микротвердости (рис. 247), степень хрупкости и пластичности.

Величина твердости и микротвердости на разных гранях кристалла различна. Например, микротвердость полупроводниковых кристаллов при нагрузке ~ 5 мН на грани призмы и грани базиса различается так:

Грань	Микротвердость (в 10^7 Па)	
	ZnS	CdS
Призма ($11\bar{2}0$)	160	45
Базис (0001)	230	130

У алмаза твердости граней $\{110\}$, $\{100\}$ и $\{111\}$ относятся соответственно как 1 : 2 : 13.

Анизотропия твердости в пределах одной грани нагляднее видна, если определять твердость не методом вдавливания,



248.

Полярные розетки микротвердости кристаллов:

a — NaCl, грани (001) и (111); *b* — PbS, грани (001) и (111); кубическая сингония; *v* — антимонит Sb_2S_3 , грани (010), (100), (001), ромбическая сингония

а методом царапания, или склерометрии: на грани кристалла проводится царапина острием, на которое действует контролируемая нагрузка. По длине или ширине царапин, проведенных во всевозможных направлениях, строятся «розетки» микротвердости, наглядно демонстрирующие анизотропию микротвердости в пределах одной грани (рис. 248).

На практике для определения твердости пользуются грубой, но традиционной и достаточно удобной шкалой Мооса, в которой 10 стандартных минералов расположены в ряд по степени возрастающей твердости. Если испытываемый кристалл можно поцарапать минералом с твердостью $n+1$, а сам он царапает минерал с твердостью n , значит, его твердость H по Моосу имеет значение $n < H < n+1$. Если нет в распоряжении стандартной

* Числовые значения твердости или микротвердости зависят от метода испытания. В литературе встречаются испытания по Кнупу (алмазная четырехгранная пирамидка, отличающаяся по форме от пирамидки ПМТ), по Виккерсу (алмазный конус), по Бринеллю (шарик из стали или твердого сплава), по Роквеллу (алмазный шарик или стальной конус). В технике существенно еще определение твердости шлифования и твердости сверления.

Таблица 5.3
Шкала твердости по Моосу

Твер- дость	Стандартный минерал	Возможная замена
1	Тальк	Карандаш № 1
2	Гипс	Мягкая алюминиевая проволока
3	Кальцит	Медная монета
4	Флюорит	Железная проволока
5	Апатит	Стекло
6	Полевой шпат (ортоклаз)	Лезвие перочинного ножа
7	Кварц	Напильник
8	Топаз	—
9	Корунд	—
10	Алмаз	—

шкалы Мооса, то можно еще грубее, но достаточно наглядно определять твердость, сравнивая испытуемый кристалл со стеклом, лезвием ножа и т. п., как показано в табл. 5.3.

Еще проще запомнить, что кристаллы с твердостью по Моосу меньше 2 царапаются ногтем, меньше 5—царапаются перочинным ножом, а с твердостью больше 7 сами царапают стекло.

Числа твердости по шкале Мооса являются условными, однако качественно рост твердости по Моосу отвечает росту числовых значений твердости, измеренных на испытательных машинах.

Приведем для некоторых кристаллов значения твердости по Моосу:

Na ~0,5	Mo 5,5—6
Графит 0,5	Ge ~6
S 2,0	β -U 6
Ag ~2,5	Si ~6,5
Au ~2,5	W 7,5
Zn 2,5	TiC 8—9
Cu 3	Сапфир, рубин 9
InSb ~3,8	B 9,5
GaAs ~4,5	SiC 9,5
LiNbO ₃ ~5	W ₂ C 9—10
GaP 5	

По характерному искажению формы отпечатка алмазного индентора или любого острия известной формы можно судить о кристаллографической ориентировке грани, в которую вдавливается острие. На практике кристаллографическую ориентировку определяют иногда по *фигуре удара*, которая образуется при резком ударе острием по поверхности кристалла, необязательно по кристаллографической грани. Из-за анизотропии твердости и спайности фигуры удара имеют характерные формы, по которым определяются кристаллографические плоскости и направления. Это удобный метод для грубой оценки ориентировки кристалла, не имеющего кристаллографической огранки.

§ 57. АТОМНЫЕ НАРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ

Выше мы видели, что в идеальном кристалле при термодинамическом равновесии расположение материальных частиц характеризуется строгой трехмерной периодичностью. Геометрической схемой периодичности является пространственная решетка. Материальные частицы совершают гармонические колебания около своих положений равновесия, причем амплитуды колебаний частиц зависят лишь от внешних условий — от давления и температуры, а количественные соотношения между разнородными атомами точно отвечают стехиометрической формуле вещества.

Физические свойства идеального кристалла определяются его химическим составом, силами связи между частицами и симметрией кристалла, т. е. категорией, сингонией, классом симметрии. Эти свойства *структурно-нечувствительны*. Небольшие отклоне-

ния от правильности и периодичности, дефекты кристаллической структуры мало сказываются на общих закономерностях структурно-нечувствительных свойств. Мы видели, например, что форма оптической индикатрисы зависит только от категории кристалла: для всех веществ, принадлежащих к одной категории, различны лишь длины ее полуосей при неизменной форме.

В реальных кристаллах многие свойства существенно зависят не только от типа равновесной кристаллической структуры, но и от дефектов этой структуры — нарушений периодичности и равновесия. *Структурно-чувствительными* свойствами кристаллов являются ионная и полупроводниковая электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, прочность и пластичность, окраска и ряд других свойств. Структурно-чувствительны, т. е. зависят от дефектов структуры, процессы роста кристаллов, рекристаллизации, пластической деформации, диффузии.

Идеальная периодичность структуры кристалла расстраивается прежде всего тепловыми колебаниями атомов и нарушениями электронной плотности. Из-за наличия сил связи между частицами кристалл представляет собой систему взаимно связанных вибраторов со спектром колебаний от акустических до инфракрасных частот. Амплитуды колебаний частиц тем больше, чем сильнее нагрет кристалл. При температурах, близких к точке плавления, амплитуды могут достигать 10—12% от межуатомных расстояний; при температурах, далеких от точки плавления, тепловые смещения можно считать малыми. Измеряются эти смещения рентгенодифракционными методами. В кристаллах с резко выраженной анизотропией структуры и сил связи, особенно в слоистых и цепочечных, заметна анизотропия коле-

баний, т. е. частоты колебаний в разных направлениях различны.

Увеличение амплитуды колебаний и, следовательно, рост энергии колебаний частиц происходит вследствие поглощения тепла при нагреве. Увеличение энергии колебаний частиц вносит основной вклад в теплоемкость твердого тела. Теория теплоемкости и теплопроводности кристалла строится на предположении о движении атомов в почти гармоническом потенциальном поле.

Энергия взаимодействия атомов является в гармоническом приближении квадратичной функцией смещения атомов относительно его соседей. В этом приближении кристалл эквивалентен системе независимых гармонических линейных осцилляторов, а его состояние описывается как суперпозиция нормальных колебаний. По аналогии с квантом энергии электромагнитных колебаний — фотоном — квант энергии колебаний кристаллической решетки назван *фононом*. В гармоническом приближении колебания кристаллической решетки рассматривают как идеальный газ фононов (газ невзаимодействующих частиц). Этих представлений достаточно для объяснения теплоемкости, упругих и оптических свойств кристаллов.

Набор частот колебаний, или *фононный спектр*, кристалла рассчитывается с помощью модельных представлений и определяется экспериментально из опытов по рассеянию медленных нейтронов, по интенсивности инфракрасного поглощения или комбинационного рассеяния, по эффекту Мёссбауэра.

Эффект Мёссбауэра — упругое испускание или поглощение фононов атомными ядрами, связанными в твердом теле.

Однако уже такое свойство, как тепловое расширение, оказывается связанным с ангармоническими членами

разложения, т. е. членами третьего и более высокого порядков в разложении потенциальной энергии атома в ряд по функциям смещения. В фононном представлении это соответствует введению взаимодействия между фононами.

Фононным взаимодействием объясняются особенности теплового расширения, температурные зависимости теплоемкостей и упругих постоянных кристалла, а также многие эффекты, связанные с взаимодействием вещества и излучения, как, например, рассеяние рентгеновских лучей, рассеяние нейтронов, инфракрасное поглощение, эффект Мёссбауэра.

Поскольку тепловые колебания атомов происходят около их положений равновесия, в среднем можно полагать, что атом находится в положении равновесия. Именно в таком приближении считают, что тепловые колебания в среднем не нарушают идеальной периодичности структуры кристалла.

Нарушения в распределении электронной плотности, отклонения от нормальной периодичности в распределении зарядов или уровней энергии атома играют решающую роль в явлении проводимости и люминесценции.

Дефекты структуры обусловлены изменением расстояний частицы до ближайших соседей, отсутствием атома (иона) в каком-либо узле решетки, смещением атома (иона) из узла в междоузлие, временными местными нарушениями структуры, вызванными видимым, рентгеновским и γ -излучениями, потоком α -частиц или нейтронов. Малая подвижность и большое время жизни дефектов структуры позволяют описать их наглядными геометрическими моделями и классифицировать их по чисто геометрическому признаку, а именно по числу измерений, в которых качественные нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, превышающие характер-

ный параметр решетки; под качественными нарушениями понимается отсутствие соседних атомов или их непериодическое расположение. По этому критерию выделяют следующие типы атомных дефектов решетки.

Точечные, или нуль-мерные, дефекты — нарушения периодичности в изолированных друг от друга точках решетки; во всех трех измерениях они не превышают одного или нескольких межаутомных расстояний (параметров решетки). Точечные дефекты — это вакансии, атомы в междоузлиях, атомы в узлах «чужой» подрешетки, примесные атомы в узлах или междоузлиях.

Линейные дефекты — одномерные, т. е. протяженные в одном измерении: нарушения периодичности в одном измерении простираются на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в двух других измерениях не превышают нескольких параметров решетки.

Специфические линейные дефекты — это *дислокации*. Кроме того, неустойчивые линейные дефекты могут возникать из цепочек точечных дефектов.

Поверхностные, или двумерные, дефекты простираются в двух измерениях на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в третьем — составляют несколько параметров решетки. Таковы плоскости двойникования, границы зерен и блоков, стенки доменов, дефекты упаковки и, наконец, сама поверхность кристалла.

Объемные, или трехмерные, дефекты — это пустоты, поры, частицы другой фазы, включения.

Все эти дефекты рождаются при росте кристалла или в результате различных воздействий на кристалл и существенно влияют на свойства кристалла.

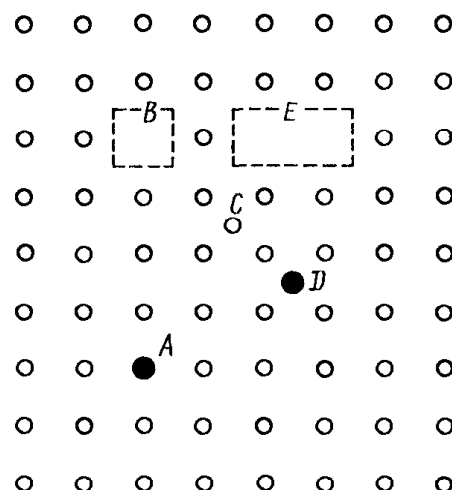
Выше мы неоднократно обращали внимание на то, что кристаллическая

структура и кристаллическая решетка — понятия принципиально различные. Узел решетки не обязательно должен совпадать с материальной частицей, обязательна лишь идентичность расположения частиц вокруг узла (см. § 2, рис. 13). Для простоты, однако, обычно считают, что узлы решетки совпадают с материальными частицами. Поэтому при описании дефектов будем считать положения частиц в узлах решетки *правильными*, а в междоузлиях — *неправильными*, или *дефектными*.

§ 58. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечный дефект — это нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими (немногими!) междоатомными расстояниями. Точечный дефект может иметь простую или сложную структуру. Простейшие точечные дефекты кристалла: *вакансии* — отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки; *внедренные*, или *междоузельные*, *атомы* или *ионы*, располагающиеся на незаконном месте между узлами. Внедренными могут быть как собственные, так и примесные атомы или ионы, отличающиеся от основных атомов по размеру или валентности (рис. 249).

Примеси замещения заменяют частицы основного вещества в узлах решетки. Они внедряются в решетку тем легче, чем ближе атомные (ионные) радиусы примесного и основного вещества. *Примеси внедрения* занимают междоузлия и притом тем легче, чем больше объем пространства между атомами. Так, в плотно упакованных ГЦК-металлах меньшие по размерам примесные атомы В, С, Si, N, О внедряются в тетраэдрические или октаэдрические междоузлия или же вытесняют из узла атом и образуют с ним



249.

Основные типы точечных дефектов в кристаллической решетке:

A — атом примеси замещения, *B* — вакансия, *C* — атом в междоузлии, *D* — атом примеси внедрения, *E* — дивакансия

пару типа гантели, ориентированную вдоль $\langle 100 \rangle$. В полупроводниковых кристаллах со структурой типа алмаза или сфалерита атомы примеси легко внедряются в четыре незанятые тетраэдрические пустоты (см. рис. 100, 138 и цветн. рис. IV) или в пустоту в центре ГЦК-ячейки.

Атомы примеси присутствуют в кристалле всегда. Проблема синтеза кристаллов с заданными свойствами зависит в основном от чистоты исходных материалов и от создания таких условий выращивания кристалла, при которых невозможно загрязнение растущего кристалла примесями из окружающей среды. В то же время, вводя примеси, можно по желанию изменять свойства кристалла. Введение нужной примеси в этом случае строго контролируется.

Как в примесном, так и в стехиометрическом кристалле вакансии и внедренные атомы могут возникать при росте кристалла, в ходе пластической деформации или термической обработки, при диффузии, в результате радиационного воздействия.

Энергия образования одной вакансии имеет порядок электрон-вольт (1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж), а для внедренного атома — несколько электрон-вольт. Так, чтобы образовать вакансию в кристалле германия, нужно разорвать четыре связи тетраэдрического окружения атома, на каждую из которых приходится энергия порядка 0,5 эВ. Энергия образования одной вакансии в кристалле германия 2 эВ, в кремнии — 2,3 эВ.

Вакансии могут объединяться в дивакансии, тривакансии, вакансионные тетраэдры. Скопления многих вакансий — кластеры (cluster (англ.) — пучок, гроздь) — образуют поры, пустоты.

Междоузельные атомы могут объединяться в гантель, в линейную конфигурацию — кроудион (crowd (англ.) — толпа) или же собираться в пластины. Все эти дефекты менее устойчивы, чем одиночные, потому что для них необходима значительно большая энергия образования. Так, для меди (ГЦК-структура) при комнатной температуре энергия образования (эВ) составляет:

Для одиночной вакансии	~0,9—1,0
» междоузельного объемно-центрирующего атома	2,4
» гантели вдоль $\langle 100 \rangle$	2,7—2,8
» » » $\langle 111 \rangle$	4,1

Эта энергия тратится не только на разрыв связей, но и на искажение решетки вокруг дефекта, вызванное смещением атомов из равновесных положений.

Упругие смещения в области, окружающей точечный дефект, убывают пропорционально $1/r^3$, где r — расстояние от дефекта. Эта зависимость вычисляется в предположении о кристалле как об упругой сплошной среде.

Точечные дефекты могут двигаться через кристалл, взаимодействовать друг с другом и с другими дефектами. Встречаясь друг с другом, вакансии

и междоузельный атом могут аннигилировать.

Вакансии и внедренные атомы существуют в кристаллах любой структуры и при любой температуре. В условиях равновесия в кристалле стехиометрического состава точечные дефекты возникают в результате теплового движения. Концентрация точечных дефектов равна нулю при температуре 0К и быстро растет с повышением температуры.

При этом увеличивается внутренняя энергия кристалла, но одновременно растет и его энтропия из-за увеличения беспорядка в расположении частиц. Для каждой температуры может быть такая концентрация точечных дефектов, при которой затрата энергии на образование точечных дефектов компенсируется приростом энтропии, т. е. сохраняется условие минимума внутренней энергии и кристалл остается в состоянии термодинамического равновесия. Это равновесная концентрация точечных дефектов зависит от температуры как $\frac{n}{N} \sim e^{-E/(kT)}$,

где N — общее число атомов в единице объема кристалла, n — число дефектов в том же объеме, E — энергия активации дефекта, равная работе его образования, k — постоянная Больцмана. Так, например, для кристаллов меди при $T \sim 10^3$ К относительная доля вакансий $n/N \sim 10^{-5}$, т. е. на каждые 10^5 узлов решетки приходится по одной вакансии, а среднее расстояние между одиночными вакансиями составляет несколько параметров решетки.

Таким образом, даже в кристалле, находящемся в состоянии термодинамического равновесия, всегда есть некое количество точечных дефектов. В реальных условиях концентрация точечных дефектов в кристалле всегда значительно больше равновесной.

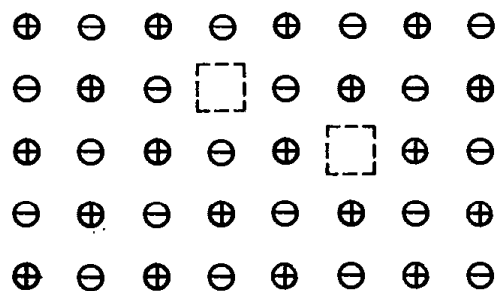
Относительные концентрации вакан-

сий и внедренных атомов зависят не только от термодинамического равновесия, но и от условия электронейтральности кристалла. В ионных и полупроводниковых кристаллах точечные дефекты обладают электрическими зарядами: внедренный катион положителен, внедренный анион отрицателен. Вакансия аниона, т. е. отсутствие отрицательного заряда, действует как эффективный положительный заряд, вакансия катиона — как эффективный отрицательный заряд. Каковы бы ни были соотношения концентраций и типов точечных дефектов, кристалл в целом должен быть электрически нейтральным. Условие электронейтральности обеспечивается образованием равного количества положительно и отрицательно заряженных дефектов, или образованием сложных дефектов, или же образованием свободных электронов или их вакансий («дырок»).

Точечные дефекты могут взаимодействовать друг с другом, образуя различные нейтральные сочетания. Нейтрализация дефектов решетки с помощью электронов и дырок тем более вероятна, чем больше электронов и дырок в зоне проводимости кристалла, т. е. чем уже запрещенная зона. Дефекты такого типа имеются в полупроводниках. В кристаллах с широкой запрещенной зоной, т. е. в диэлектриках, более вероятна нейтрализация точечных дефектов друг с другом путем образования парных дефектов — дефектов Шоттки (рис. 250) или дефектов Френкеля (рис. 251).

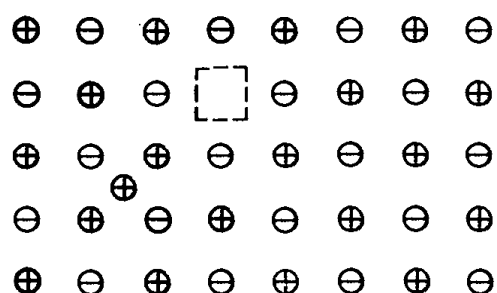
Дефект Шоттки — пара из катионной и анионной вакансий. Этот дефект часто встречается в щелочногалогенидных кристаллах. Наличие дефектов Шоттки уменьшает плотность кристалла, поскольку атом, образовавший вакансию, диффундирует на поверхность кристалла.

Дефект Френкеля — вакансия и про-



250.

Дефекты Шоттки в структуре типа NaCl



251.

Дефекты Френкеля в структуре типа NaCl

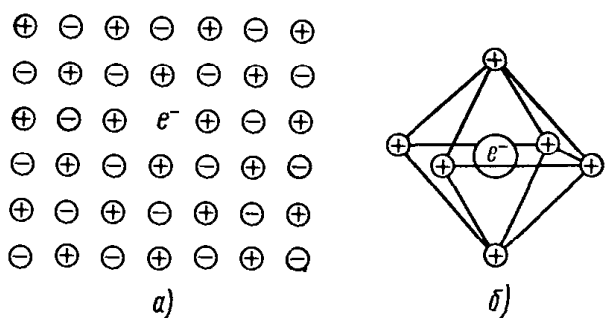
Обозначения на рис. 250 и 251 те же, что на рис. 249

тивоположно заряженный атом в междоузлии — преобладает в кристаллах типа галогенидов серебра (AgCl , AgBr). Например, в AgBr , где ионы Br ($r_{\text{Br}}=0,195$ нм) образуют ГЦК-решетку, а ионы Ag ($r_{\text{Ag}}=0,113$ нм) занимают тетраэдрические пустоты, переход иона Ag^+ из тетраэдрической в октаэдрическую пустоту создает дефект Френкеля. Дефекты Френкеля легко образуются также в кристаллах со структурой алмаза. Эти дефекты не влияют на плотность кристалла.

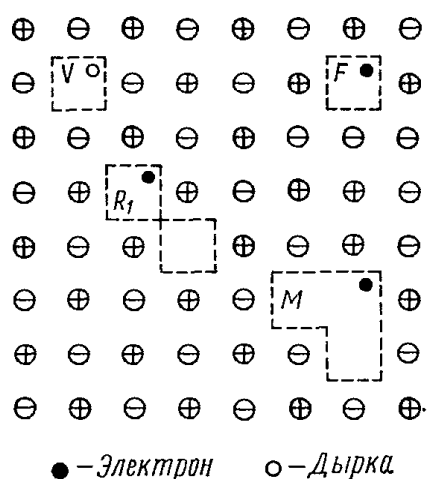
В общем случае в кристалле могут быть и дефекты Френкеля, и дефекты Шоттки, причем преобладают те, для образования которых требуется меньшая энергия.

Центры окраски

Центрами окраски называются комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения света и соответственно изменяющие окраску кристалла. Влияние центра



252.
Схема (а) и модель (б) *F*-центра



253.
Схемы нескольких центров окраски в структуре типа NaCl

окраски в кристаллической решетке можно наглядно рассматривать как подсоединение маятника, отличающегося по массе и жесткости пружины, к системе колеблющихся связанных маятников. Собственные частоты и частоты связанных колебаний гармонически колеблющихся частиц определяют спектр поглощения кристалла. Возникновение в решетке дефекта приводит к появлению добавочных уровней в запрещенной зоне и соответственно к появлению в спектре поглощения кристалла добавочных полос поглощения света в видимой, инфракрасной или ультрафиолетовой областях, характерных для кристалла и для данного типа центра окраски.

Центры окраски различаются по длине волны собственного поглощения и положению их собственного уровня в запрещенной зоне: электронные центры дают уровни выше середины запрещенной зоны, дырочные центры — ниже. Электронные центры могут отдавать избыточный электрон, т. е. они являются донорами, дырочные центры могут захватывать электрон и являются акцепторами. Энергия образования центра окраски оценивается по положению и интенсивности полосы поглощения. Если полоса поглощения попадает в область видимого света, меняется видимая окраска кристалла. Так, в результате нагревания щелочно-галогидного кристалла в парах щелочного металла заметно меняется его окраска: например, бесцветные кристаллы NaCl, KCl в парах Na приобретают ярко-синюю окраску. Появляющиеся спектральные полосы поглощения характерны для кристалла и не зависят от того, какой щелочной металл использован для испарения. Этим подтверждается предположение, что центр окраски создается при взаимодействии собственного точечного дефекта кристалла с электроном или дыркой, поставляемыми из щелочных паров.

Простейший из центров окраски, *F*-центр* (рис. 252), состоит из анионной вакансии, которая, действуя как эффективный положительный заряд, удерживает при себе свободный электрон, поставляемый, например, избыточным атомом щелочного металла в результате его ионизации или же введенным в решетку примесным атомом. *F*-центр вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра, в результате чего бесцветный щелочно-галогидный кристалл становится окрашенным. Приведем длины волн

* Farbe (нем.) — цвет, окраска.

(нм) для F -полос поглощения нескольких кристаллов:

NaCl	NaBr	KCl	KI	RbCl
465	540	563	685	624

На рис. 253 показаны модели некоторых центров окраски в щелочно-галлондных кристаллах: V -центр, состоящий из катионной вакансии и дырки; R_1 -центр, представляющий собой F -центр + анионная вакансия, или, что то же самое, две анионные вакансии + электрон; M -центр, т. е. F -центр + анионная и катионная вакансии.

Еще сложнее комплексы, составленные из точечных дефектов и примесных атомов, отличающихся по валентности от атомов основного кристалла; так, в структуре типа NaCl двухвалентный ион катионной примеси и вакансии образуют комплекс, существенно искажающий решетку. Взаимодействие этих дефектов с дислокациями вызывает упрочнение кристалла.

Введение в кристалл примесей, отличающихся по своей валентности от атомов основного кристалла, меняет также и концентрацию собственных точечных дефектов кристалла.

Влияние точечных дефектов на свойства кристаллов

Плотность материала уменьшается при возрастании концентрации вакансий.

Диффузия в кристаллах осуществляется так, что диффундирующий атом движется в определенном направлении путем перескоков в вакантные места решетки; этот же процесс можно рассматривать как дрейф вакансий в противоположном направлении. Внедренные атомы и вакансии деформируют решетку, поэтому для образования вакансии рядом с внедренным атомом — собственным или примесным — требуется меньшая энергия, чем для образования ее в любом другом уча-

стке кристалла; именно поэтому вакансия взаимодействует с диффундирующим атомом.

Очень велико влияние точечных дефектов на электропроводность кристалла. В полупроводниковых кристаллах перенос зарядов осуществляется движением электронов, несущих отрицательный заряд, или дырок, несущих положительный заряд. В очень чистых полупроводниках число электронов проводимости n равно числу дырок p и имеет место только собственная проводимость. В примесных полупроводниковых кристаллах условие $n=p$ нарушается и проводимость определяется концентрацией примесных точечных дефектов и их валентной структурой. Избыточные валентные электроны дают вклад в проводимость n -типа, а избыточные дырки — в проводимость p -типа. Поэтому в полупроводниковых кристаллах примеси чрезвычайно резко влияют на электропроводность. Так, столь ничтожная добавка примеси, как один атом бора на 10^5 атомов, в монокристалле кремния повышает электропроводность кремния в 10^3 раз (при комнатной температуре).

Ионная проводимость в кристаллах определяется движением заряженных точечных дефектов — вакансий, междоузельных собственных или примесных ионов. В отсутствие внешнего электрического поля есть определенная вероятность перемещения иона из узла решетки в соседнюю вакансию, но эти перемещения случайны и не направлены. Если же на кристалл накладывается электрическое поле, то ионы одного знака, например катионы, движутся в одном направлении, а соответствующие им вакансии — в противоположном. Поэтому по величине протекающего тока можно измерять концентрации вакансий и примесных атомов. Результат, однако, зависит от того, являются ли точечные дефекты одиночными или же образу-

ют комплексы, подвижность которых тем меньше, чем сложнее комплекс.

Концентрацию и состояние точечных дефектов в кристалле определяют по измерению плотности кристалла или параметров ее решетки, по ионной проводимости или электрическому сопротивлению, по диэлектрическим потерям, по поглощению или рассеянию света, по данным электрического парамагнитного резонанса.

Образование точечных дефектов

Точечные дефекты в кристалле образуются в процессе роста, пластической деформации или термообработки. Равновесная концентрация вакансий в кристалле растет с повышением температуры по экспоненциальному закону. Подвергая кристалл закалке, т. е. фиксируя при низкой температуре его высокотемпературное состояние, можно создать избыточную концентрацию вакансий в кристалле. Именно из-за этого можно резко изменить механические свойства материала путем закалки. При сильно неравновесных условиях возможно пересыщение кристалла вакансиями, тогда они объединяются и образуют поры, перерастающие иногда в «отрицательные» кристаллы.

Рассмотрим дефекты, возникающие в кристалле под действием ионизирующего облучения или частиц высоких энергий, — так называемые *радиационные дефекты*.

Действие радиации на кристалл создает в нем повышенную неравновесную концентрацию точечных дефектов, а также многие другие явления, из которых мы перечислим основные.

1. Смещение электронов и ионизация атомов, из-за чего в кристалле создается неравновесное распределение зарядов. После снятия воздействия равновесие зарядов постепенно восстанавливается. Характеристичес-

кое время перехода от неравновесного распределения зарядов в кристалле к равновесному определяется соотношением

$$\tau = \epsilon / \sigma,$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, σ — проводимость материала. В металлах время τ очень мало, например для меди $\tau = 1,5 \cdot 10^{-19}$ с, но ионные кристаллы могут находиться в ионизованном состоянии после радиационного воздействия чрезвычайно долго — до нескольких месяцев.

2. Смещение частиц из их положений равновесия. Такие смещения могут быть первичными, т. е. возникающими в результате столкновения заряженной частицы с атомом облучаемого материала, или вторичными, когда первичный процесс ионизации приводит к выбрасыванию возбужденного иона из его положения равновесия в решетке.

3. Образование продуктов ядерных реакций, т. е. появление в кристалле атомов, отличных от атомов основного вещества.

4. Тепловые клинья и клинья смещения. Движущаяся в решетке частица высокой энергии может быстро передать большую часть энергии ближайшим атомам, резко возбудив их. В результате вдоль пути пробега частицы или выбитого ею из решетки атома или осколков ядра (если частица вызвала ядерное деление) вещество сильно нагревается. Расчеты показывают, что в узкой области, содержащей несколько тысяч атомов, может осуществиться очень быстрый нагрев до температур порядка тысячи кельвинов; последующий, столь же быстрый (10^{-10} — 10^{-11} с) спад температуры создает изменения, по типу сходные с закалкой, т. е. вызывающие резкое повышение концентрации точечных дефектов, так называемый клин смещения.

Все эти нарушения структуры, возникающие в результате облучения, вызывают повышение твердости, скалывающего напряжения, упругих коэффициентов, прочности (радиационное упрочнение), окрашивание, изменение коэффициента диффузии и др.

Из-за анизотропии диффузии и пластической деформации в некоторых кристаллах наблюдается своеобразное явление, называемое радиационным ростом: например, кристалл α -урана (ромбическая сингония), облученный потоком нейтронов, удлиняется («распухает») почти вдвое в направлении $[010]$, одновременно сокращаются его размеры вдоль $[100]$.

Величина электропроводности в полупроводниковых кристаллах под влиянием облучения может измениться на несколько порядков из-за изменения концентрации и подвижности носителей тока.

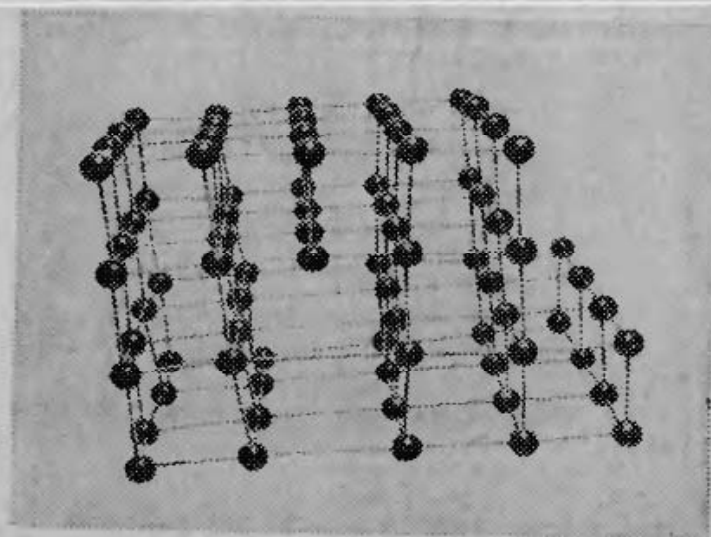
Первоначальные свойства радиационно измененного кристалла могут восстанавливаться в результате отжига при повышенной температуре. Отжиг приводит в основном к рекомбинации вакансий и внедренных атомов.

§ 59. ДИСЛОКАЦИИ

Линейный дефект — это нарушение правильности структуры вдоль линии (не обязательно прямой). Поперечные размеры линейного дефекта не превышают одного или нескольких межатомных расстояний, а длина может достигать размера кристалла.

К нестабильным линейным дефектам кристалла относятся цепочки точечных дефектов — вакансий или междоузельных атомов; длительно существовать они не могут.

Устойчивыми, стабильными в кристалле являются **дислокации**, т. е. линейные искажения типа обрыва или сдвига атомных слоев, нарушающие правильность их чередования в решетке.



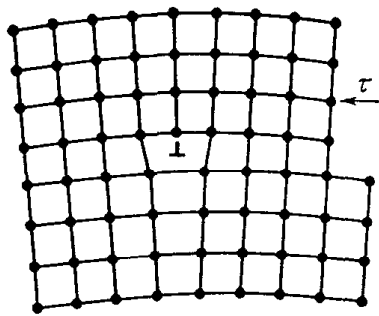
254.

Модель краевой дислокации

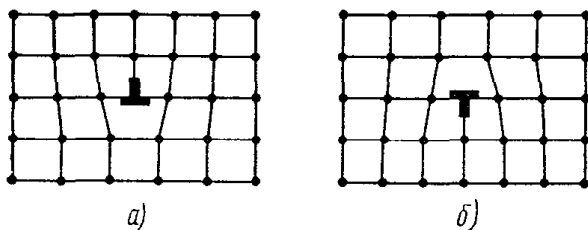
Как отмечено выше, пластическая деформация в кристалле происходит вдоль определенных плоскостей, в определенных направлениях. Распространяется она не мгновенно, а постепенно, т. е. в процессе пластической деформации в каждый момент в кристалле можно обнаружить движущуюся границу между областью, в которой уже прошла пластическая деформация (пластический сдвиг), и областью, где деформации еще нет. Эта граница и есть *линия дислокации*. Концы этой линии выходят на поверхность кристалла или же она образует внутри кристалла замкнутую *дислокационную петлю*. В зависимости от того, как расположены участки этой линии по отношению к вектору сдвига, различают *краевые* и *винтовые дислокации*.

Краевая и винтовая дислокации. Основные особенности дислокаций

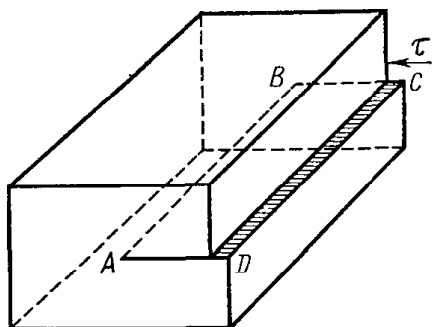
Краевую дислокацию в кристалле можно представить как границу неполной атомной плоскости (рис. 254). На схеме рис. 255 видно, что край оборванной плоскости в решетке образуется, если вдвинуть сверху полуплоскость между плоскостями идеального крис-



255.
Схема краевой дислокации (τ — вектор сдвига)



256.
Положительная (а) и отрицательная (б) краевые дислокации



257.
Сдвиг, создавший краевую дислокацию:
 AB — линия краевой дислокации, CD — ступенька на поверхности кристалла, τ — вектор сдвига

талла или оборвать полуплоскость снизу. Обратим внимание на то, что на рис. 255 показана лишь одна атомная сетка и выход дислокации на эту сетку. Структуру надо представлять себе протяженной, а дислокацию — линией, уходящей за плоскость чертежа. Кристалл с краевой дислокацией можно образно представить себе как книгу, в

которой одна из страниц наполовину оборвана. Для краевой дислокации характерно «нониусное» расположение атомных плоскостей: сверху $n+1$ атомная плоскость, снизу на том же отрезке длины n плоскостей. Область, в которой наблюдается нониусное расположение атомных слоев, и есть дислокация. Ширина области дислокаций не превышает нескольких межуатомных расстояний. Вдали от этой области искажения решетки столь малы, что их можно рассчитывать методами теории упругости сплошной среды.

Условно подразделяют краевые дислокации на положительные и отрицательные. Положительная дислокация (рис. 256, а) соответствует случаю, когда сверху есть лишняя атомная полуплоскость. Соответственно в верхней половине кристалла действуют сжимающие напряжения, в нижней — растягивающие. Отрицательная дислокация (рис. 256, б) соответствует случаю, когда верхняя половина кристалла растянута, нижняя сжата. Тут же на рисунке показаны значки, которыми изображают положительную и отрицательную дислокации. Нетрудно видеть, что эти две дислокации различаются лишь поворотом на 180° . Поэтому не имеет смысла говорить о знаке дислокации, если эта дислокация одна: знак существен, если рядом есть другая дислокация. Силы упругого взаимодействия между дислокациями (см. § 60) зависят от знака дислокации: одноименные дислокации отталкиваются, разноименные притягиваются.

Под действием внешнего напряжения дислокации в кристалле могут двигаться. Поскольку знаки напряжений, создаваемых положительной и отрицательной дислокациями, противоположны, разноименные дислокации движутся в разные стороны под действием одного и того же внешнего напряжения. Разноименные дислокации, такие как на рис. 256, движущиеся в одной

плоскости, при встрече взаимно уничтожаются (аннигилируют), в результате чего восстанавливается целостность решетки.

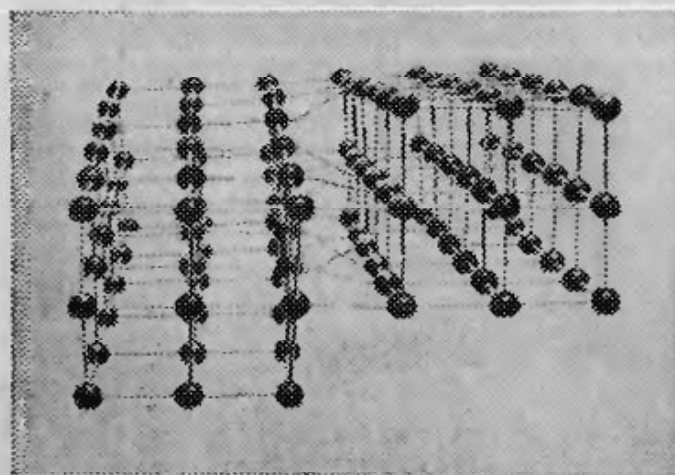
На рис. 257 показан кристалл, на который действует сдвигающее напряжение. В кристалле началась пластическая деформация: верхняя половина кристалла сдвигается относительно нижней по плоскости скольжения. Сравнивая рис. 256 и 257, можно видеть, что граница сдвига AB , отделяющая сдвинутую область от несдвинутой, и есть линия краевой дислокации, перпендикулярная вектору сдвига.

Винтовая дислокация (рис. 258) в кристалле тоже возникает при сдвиге одной части кристалла относительно другой, но в отличие от краевой линия винтовой дислокации параллельна вектору сдвига (рис. 259 и 260). Можно представить, что в кристалле произведен разрез (рис. 260, а), а затем сдвиг вдоль плоскости разреза (рис. 260, б). Линия BC , отделяющая сдвинутую часть от несдвинутой, и есть линия винтовой дислокации.

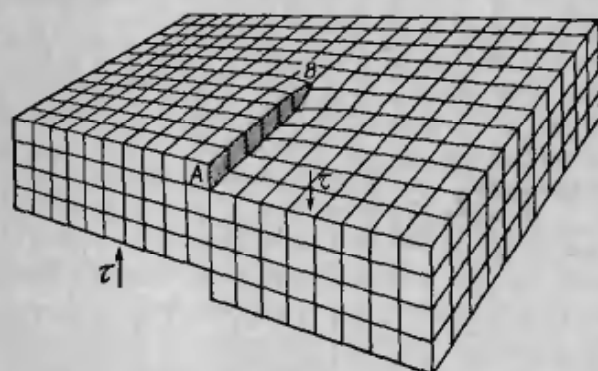
Кристалл, содержащий винтовую дислокацию, состоит не из параллельных атомных плоскостей, а как бы из одной-единственной атомной плоскости, закрученной как винтовая лестница. Ось этого винта BC и есть линия винтовой дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла заканчивается незарастающей ступенькой. Если попробовать «залечить» винтовую дислокацию, добавив недостающую атомную плоскость, то ступенька только сдвинется на одно междуплоскостное расстояние, но не ликвидируется.

Так же как для краевой дислокации, в случае винтовой дислокации искажения решетки сосредоточены вблизи линии дислокации в узкой области диаметром в несколько междуплоскостных расстояний.

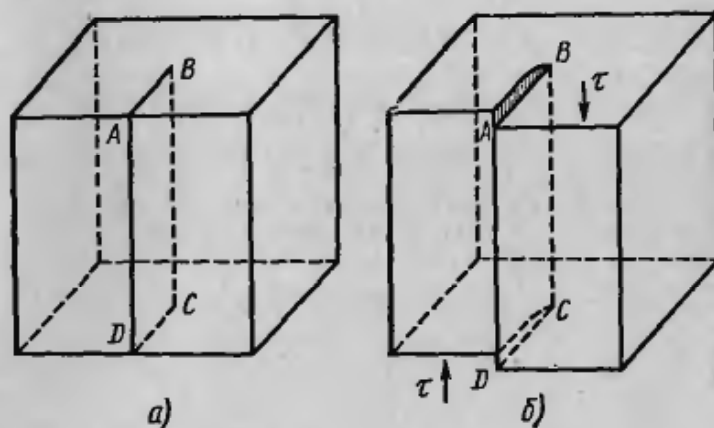
Винтовые дислокации бывают правые и левые, причем направление вращения играет ту же роль, что и



258.
Модель винтовой дислокации

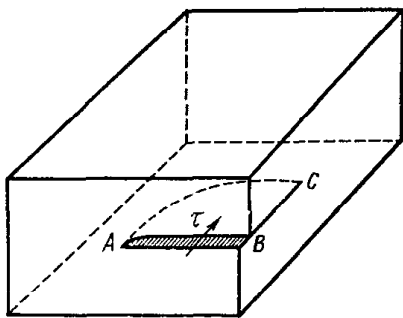


259.
Винтовая дислокация (τ — вектор сдвига)



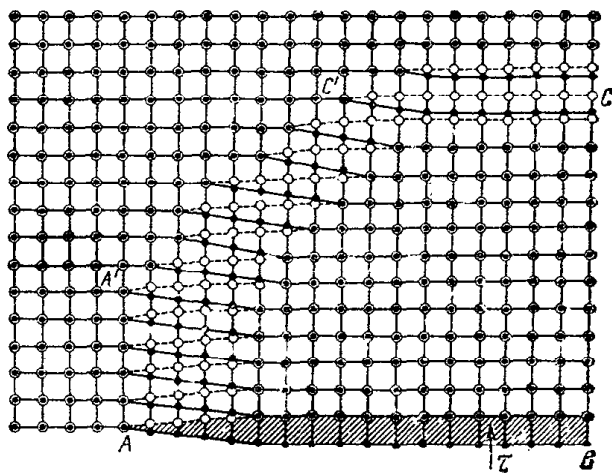
260.
Сдвиг, создавший винтовую дислокацию:
 BC — линия винтовой дислокации, AB — ступенька на поверхности кристалла, τ — вектор сдвига

знак у краевых дислокаций: две правые или две левые винтовые дислокации взаимно отталкиваются, правая и левая — притягиваются. Таким образом, и винтовая, и краевая дислокации — это границы между сдвинутой



261.

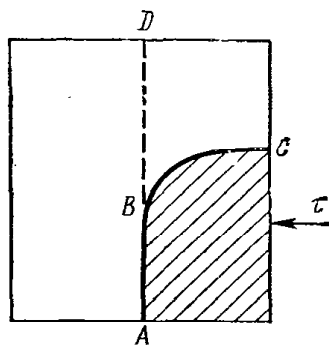
Сдвиг, создавший смешанную дислокацию AB (τ — вектор сдвига)



262.

Смешанная дислокация $AA'C'C$ в простой кубической решетке

Плоскость скольжения совпадает с плоскостью чертежа
Черные кружки — атомы под этой плоскостью, белые — атомы над ней
Заштрихованный участок — ступенька, образовавшаяся в результате сдвига; τ — вектор сдвига



263.

К объяснению невозможности обрыва дислокации внутри кристалла

и несдвинутых частями кристалла, причем краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига, а винтовая — параллельна ему. В реальном кристалле область сдвига может быть ограничена более сложной, в общем случае криволинейной, границей AC (рис. 261), или смешанной дислокацией. На рис. 262 показана схема расположения атомов в области смешанной дислокации, причем выделены краевая (CC') и винтовая ($A'A$) компоненты.

Линия дислокации не может кончаться внутри кристалла. Она должна либо выходить на поверхность кристалла, либо разветвляться на другие дислокации, либо образовывать внутри кристалла замкнутую петлю. Допустим, что ABC на рис. 263 есть граница области сдвига, т. е. краевая дислокация. Ясно, что сдвиг не может просто оборваться внутри кристалла: либо линия дислокации продолжается на всю длину кристалла, т. е. до точки D , либо, если сдвиг локализован, как на рисунке, сдвинутая область ограничена линией BC , т. е. винтовой дислокацией. В общем случае ABC — это смешанная дислокация, которая внутри кристалла оборваться не может. Точно так же, если сдвиг происходит внутри кристалла, не выходя на поверхность, то линия, ограничивающая область сдвига, не может остаться незамкнутой.

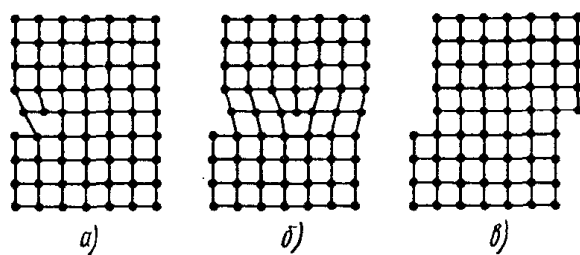
Итак, дислокация — это граница области незавершенного сдвига или нарушение правильности структуры вдоль некоторой линии, которая не может оборваться внутри кристалла.

Оба эти определения эквивалентны.

Характерной особенностью дислокаций является их подвижность: под действием внешних сил дислокация может перемещаться по кристаллу.

Движение дислокации связано с пластической деформацией кристалла.

Пусть под действием внешней силы в кристалле произошел сдвиг и границей области сдвига является краевая дислокация (рис. 264, а). Для того чтобы этот сдвиг распространялся дальше и дислокация передвинулась в плоскости скольжения на одно межплоскостное расстояние, не нужен перенос массы и не нужно разрывать связи во всех атомных плоскостях, пересекающих плоскость скольжения. Достаточно, чтобы разорвалась связь по одной соседней плоскости, тогда дислокация переместится на одно межуатомное расстояние вправо (рис. 264, б). При этом лишняя атомная полуплоскость сама никуда не перемещается, а как бы передает «эстафету» соседней плоскости: целостность плоскости, которая была оборванной, восстанавливается, а соседняя плоскость становится оборванной. Сдвиг происходит не одновременно по всей плоскости скольжения, а зарождается в слабом месте и постепенно распространяется по плоскости, так что в каждый момент в энергетически невыгодном положении находится лишь относительно небольшое количество атомов около границы между сдвинутой и несдвинутой частями кристалла. Граница зоны сдвига, т. е. линия дислокации, перемещается в плоскости скольжения «по эстафете». Когда скользящая краевая дислокация пересекает весь кристалл и выходит на его поверхность, верхняя половина кристалла оказывается сдвинутой относительно нижней на одно межплоскостное расстояние, так что на боковой поверхности кристалла образуется ступенька, а на всем пути, где прошла дислокация, восстанавливается целостность решетки (рис. 264, в). Важно отметить, что скольжение дислокации и пластическая деформация кристалла произошли без переноса массы (консервативное движение). Плоскость, в которой движет-



264.

Схема пластического скольжения, осуществляемого перемещением краевой дислокации

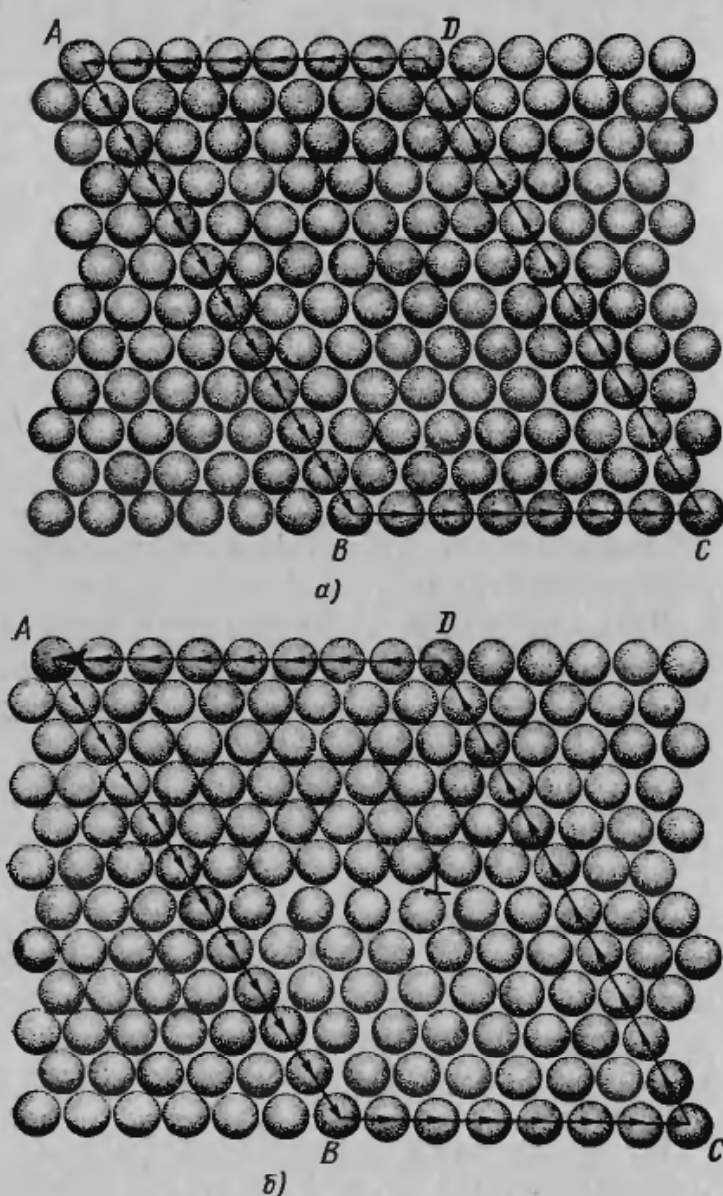
ся краевая дислокация, — это *плоскость скольжения*, а направление вектора сдвига определяет *направление скольжения*.

Для винтовой дислокации однозначно определено только направление скольжения, совпадающее с осью дислокации, а плоскостью скольжения может быть любая атомная плоскость, содержащая это направление. Иначе говоря, винтовая дислокация может двигаться по любой из плоскостей, принадлежащих к зоне, для которой осью служит направление скольжения. Скольжение винтовой дислокации также не связано с переносом массы, т. е. происходит консервативно.

Итак, краевая дислокация связана с определенной плоскостью скольжения, винтовая дислокация может переходить из одной плоскости скольжения в другую, перемещаясь по цилиндрической поверхности, осью которой является направление скольжения, параллельное линии дислокации.

Контур и вектор Бюргерса

Проведем в решетке замкнутый контур — так называемый *контур Бюргерса* вокруг области, не содержащей линию дислокации. Как и всякий контур в решетке, проводим его по векторам трансляций решетки (рис. 265, а). Вторым точно такой же контур Бюргерса построим в такой же



265.

Построение контура Бюргерса для красной дислокации:

а — замкнутый контур в совершенном кристалле;
б — разомкнутый контур в кристалле с дислокацией

области решетки, но так, чтобы внутри него была дислокация (рис. 265, б). Контур Бюргерса охватывает линию дислокации, но проводится достаточно далеко от нее, так что сам он проходит по тем участкам решетки, где уже нет нониусного расположения атомных плоскостей, а значит, векторы трансляций не изменились. Эти два контура строятся так, чтобы у них были одинаковыми направление обо-

да и число шагов (параметров решетки) — вниз и вправо, вверх, влево.

На рис. 265, а проведем вниз путь AB , равный 11 межуатомным расстояниям, далее путь BC — 7 элементарных шагов вправо и CD — опять 11 шагов вверх. Чтобы вернуться в точку A , т. е. замкнуть контур в совершенном кристалле, достаточно теперь пройти влево опять 7 межуатомных расстояний.

Точно такой же контур ($AB=11$, $BC=7$, $CD=11$, $DA=7$), проведенный по совершенной решетке вокруг участка, в котором есть дислокация, на рис. 265, б окажется незамкнутым. Чтобы его замкнуть, надо пройти еще один шаг. Разрыв контура характеризует сумму всех упругих смещений решетки, накопившихся в области вокруг дислокации. Вектор, замыкающий этот разрыв, называется *вектором Бюргерса* и обозначается $\mathbf{b}$ (на рисунке он не обозначен).

Вектор Бюргерса — это мера искажений решетки, обусловленных присутствием дислокаций.

Можно начинать также с построения замкнутого контура вокруг области, где есть дислокация: тогда разомкнутым окажется контур, построенный в решетке, в которой нет дислокации. Величина разрыва и замыкающего вектора будет той же.

Чтобы не было различий в направлении $\mathbf{b}$, строго устанавливают направление обхода — по правилу правого винта.

Поскольку дислокация является границей области пластического сдвига в кристалле, вектор Бюргерса и есть вектор сдвига. Для дислокации в простой кубической решетке модуль вектора $\mathbf{b}$ по абсолютной величине равен одному межуатомному расстоянию в плоскости и направлении скольжения.

На рис. 266 показана схема построения контура Бюргерса для винтовой дислокации.

Для краевой дислокации величина вектора Бюргерса $\mathbf{b}$ — это межплоскостное расстояние оборванной плоскости, для винтовой — это шаг винта в направлении оси дислокации (рис. 266).

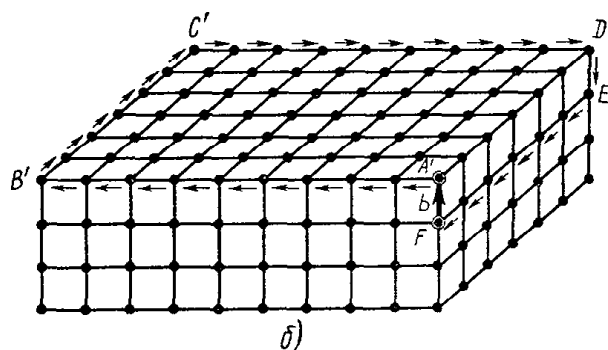
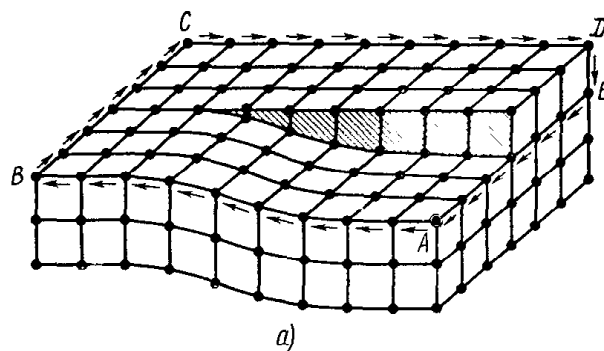
Приведем более строгое определение: вектор Бюргерса в $\mathbf{b}$ есть ветвление вектора смещения или циркуляция тензора упругих смещений в решетке при обходе вокруг линии дислокации:

$$\mathbf{b} = \oint \mathbf{u}_L dL.$$

Упругие смещения, вызванные дислокацией в решетке, рассчитывают методами теории упругости сплошной среды, исключив из рассмотрения область ядра дислокации. В поле упругих смещений решетки дислокации играют такую же роль, как вихревые линии в потоке жидкости или электрические токи в магнитном поле. В отсутствие вихрей движение жидкости носит потенциальный характер и циркуляция вектора скорости $\mathbf{v}_L$ по замкнутому контуру $\oint \mathbf{v}_L dL$ равна нулю; если же имеются вихри, то циркуляция вектора скорости по замкнутому контуру уже не равна нулю, а пропорциональна суммарной интенсивности вихрей, охваченных контуром. Циркуляция напряженности магнитного поля также равна нулю лишь в отсутствие токов I , а если контур L охватывает токи, то $\oint I_L dL$ пропорционален сумме сил токов, протекающих через контур. Для кристаллической решетки роль потенциала играет вектор упругих смещений $\mathbf{u}$, циркуляция которого по замкнутому контуру оказывается не равной нулю, если этот контур охватывает дислокацию. Величина $\mathbf{b} = \oint \mathbf{u}_L dL$ пропорциональна сумме упругих смещений, вызванных наличием дислокации.

Понятие о векторе Бюргерса позволяет уяснить основное различие между дислокациями и такими линейными дефектами, как цепочки вакансий или междоузельных атомов. Контур Бюргерса, проведенный вокруг области, содержащей линейную цепочку точечных дефектов, не отличается от контура Бюргерса, проведенного вокруг бездефектной области, а для цепочки точечных дефектов вектор Бюргерса равен нулю. Только для дислокаций $\mathbf{b} \neq 0$.

Вектор Бюргерса — это всегда один



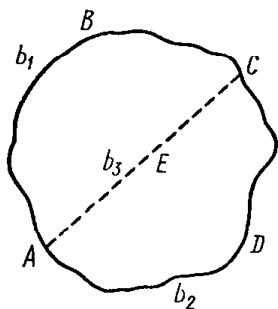
266.

Построение контура Бюргерса для винтовой дислокации:

a — замкнутый контур в кристалле с дислокацией;
 b — разомкнутый контур в совершенном кристалле

из векторов трансляций решетки. Поэтому модуль и направление $\mathbf{b}$ ограничены рядом дискретных значений, определяемых структурой решетки.

Вектор Бюргерса — наиболее инвариантная характеристика дислокации; он одинаков для всех участков линии дислокации и сохраняется при движении дислокации. Докажем это от противного. Пусть $ABCD$ — замкнутая линия дислокаций, не связанная с другими (рис. 267). Допустим, что векторы Бюргерса дислокаций $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ на участках ABC и CDA не равны друг другу. Тогда в этих двух областях скольжение должно идти по-разному и, следовательно, они должны были разделяться другой дислокацией, например AEC , со своим вектором Бюргерса $\mathbf{b}_3$. Однако, поскольку $ABCD$ — замкнутая петля, не связанная с другими дислокациями, $\mathbf{b}_3 = 0$, т. е. $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2$.



267.

К объяснению инвариантности вектора Бюргерса вдоль линии дислокации

Вектор Бюргерса не может измениться также при консервативном движении дислокации, хотя ориентация ее может меняться. В общем случае дислокацию в решетке кристалла можно определить как произвольную пространственную кривую, вдоль которой вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \text{const}$.

Условие инвариантности $\mathbf{b}$ вдоль линии дислокации означает, что дислокация не может оканчиваться внутри кристалла, а должна либо замыкаться сама на себя, образуя замкнутую петлю, либо выходить на свободную поверхность, либо разветвляться на другие дислокации, как указывалось выше.

Если дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_1$ разделяется внутри кристалла на две дислокации с векторами Бюргерса $\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{b}_3$, то обязательно соблюдается условие

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 \quad (5.1)$$

или

$$\sum \mathbf{b}_i = 0. \quad (5.1a)$$

Равенства (5.1) и (5.1 а) выражают *правило Франка*: если считать все дислокации идущими в точку их разветвления — так называемый дислокационный узел, то сумма их векторов Бюргерса в узле должна быть равна нулю (аналогично первому правилу Кирхгофа для ветвления токов); при этом знак $\mathbf{b}$ определяется направ-

лением обхода контуров, видимым из точки разветвления.

Соотношение (5.1) легко доказать. Проведем контур, охватывающий обе дислокации. Из определения вектора Бюргерса следует, что здесь $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$.

Угол между $\mathbf{b}$ и линией дислокации определяет разложение дислокации на краевую и винтовую компоненты: если $\mathbf{b} \perp d\mathbf{l}$, то $d\mathbf{l}$ — элемент длины краевой дислокации, если $\mathbf{b} \parallel d\mathbf{l}$, то — винтовой.

Величину и направление вектора Бюргерса записываем через его компоненты по основным кристаллографическим осям. Принято записывать вектор Бюргерса в виде

$$\mathbf{b} = na \langle hkl \rangle,$$

где $\langle hkl \rangle$ — символ кристаллографического направления вектора $\mathbf{b}$, a — параметр решетки в этом направлении, а иногда просто как $n \langle hkl \rangle$ или $\langle hkl \rangle$.

Мощностью дислокации называется величина

$$|\mathbf{b}| = na \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Так, например, в простой кубической решетке на рис. 268, а выделены векторы Бюргерса:

$$\mathbf{b}_1 = a[010], \quad |\mathbf{b}_1| = a;$$

$$\mathbf{b}_2 = a[110], \quad |\mathbf{b}_2| = a\sqrt{2};$$

$$\mathbf{b}_3 = a[111], \quad |\mathbf{b}_3| = a\sqrt{3}.$$

Так как в решетке имеется три ребра типа $\langle 010 \rangle$, а векторы Бюргерса в каждом из них могут иметь прямое или обратное направление, то всего имеется 6 эквивалентных векторов Бюргерса типа $a \langle 010 \rangle$. Аналогично насчитываем 12 векторов типа $a \langle 110 \rangle$ и 8 векторов типа $a \langle 111 \rangle$.

Как будет показано ниже, дислокации с наименьшими векторами Бюргерса должны быть наиболее устойчи-

выми (энергетически) и наиболее подвижными и обладать наименьшей энергией. В простой кубической внутренней решетке этому условию отвечала бы дислокация с $\mathbf{b}_1 = a[100]$.

Единичная дислокация имеет наименьший вектор Бюргерса и минимальную энергию, если $\mathbf{b}$ лежит в плоскости плотнейшей упаковки и его направление совпадает с наиболее плотно упакованным направлением. Опыт показывает, что именно эти плоскости и направления обычно оказываются плоскостями и направлениями легкого скольжения в кристалле (см. табл. 5.1).

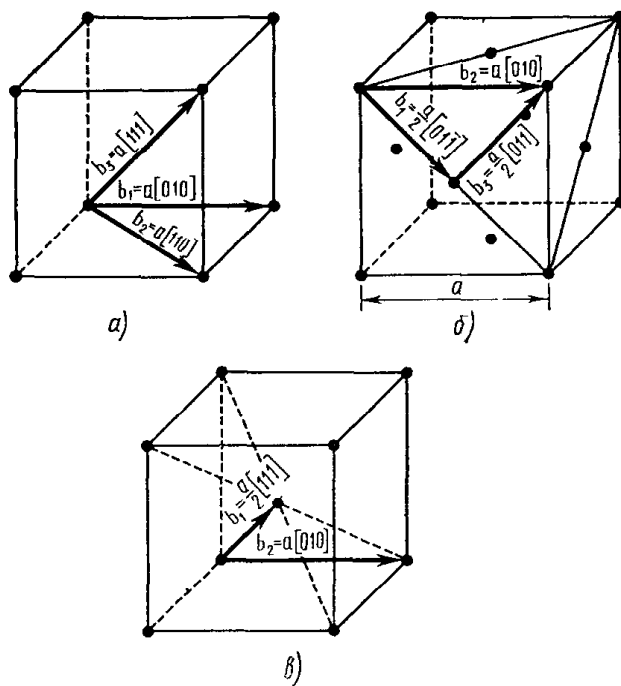
В гранецентрированной кубической решетке наименьшим единичным вектором Бюргерса является вектор $\mathbf{b}_1 = a/2 \langle 110 \rangle$, соединяющий вершину куба с центром прилегающей грани (рис. 268, б). Мощность такой дислокации $|\mathbf{b}_1| = a\sqrt{2}/2$.

Этот вектор лежит в плоскости $\{111\}$, а длина его равна наименьшему межуатомному расстоянию $a\sqrt{2}$. Опыт показывает, что для ГЦК-кристаллов плоскостями легкого скольжения служат наиболее плотно упакованные плоскости $\{111\}$ (см. табл. 5.1), а направлением легкого скольжения — лежащее в этой плоскости, наиболее плотно упакованное направление $\langle 110 \rangle$.

Вектором Бюргерса полной дислокации в ГЦК-структурах может быть также $a\langle 100 \rangle$, но существование таких дислокаций менее вероятно, потому что их мощность больше: $|\mathbf{b}| = a$.

В объемно-центрированной кубической решетке кратчайшим является вектор решетки $\mathbf{b} = a/2 \langle 111 \rangle$, соединяющий атомы в вершине и центре куба. В большинстве ОЦК-кристаллов это и есть наблюдаемый вектор сдвига (рис. 268, в).

В гексагональной плотно упакованной структуре наименьшим является



268.

Основные векторы Бюргерса в кубических структурах:

a — в примитивной ячейке; b — в гранецентрированной ячейке; c — в объемно-центрированной ячейке

вектор $a/3 \langle \bar{1}210 \rangle$, расположенный в плоскости (0001) (рис. 269); это плоскость и направление плотнейшей упаковки.

Векторы Бюргерса в некоторых структурах приведены в табл. 5.4.

Плотность дислокаций

Плотность дислокаций — это число линий дислокаций, пересекающих единичную площадку в кристалле.

Согласно строгому определению, плотность дислокаций — это суммарная протяженность линий дислокаций в единице объема кристалла. Это тензор, компоненты которого зависят от ориентации вектора Бюргерса и линий дислокаций. Однако с достаточной точностью можно считать, что число линий дислокаций, пересекающих единицу поверхности кристалла, равно плотности дислокаций.

Плотность дислокаций — важная техническая характеристика качества кристалла. В кристаллах, выра-

Таблица 5.4

Векторы Бюргера дислокаций в некоторых структурах

Решетка	Вектор Бюргера $\mathbf{b}$	Число эквивалентных векторов	b^2
Простая кубическая	$\langle 100 \rangle$	6	a^2
ОЦК	$1/2 \langle 111 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	8 6	$3a^2/4$ a^2
ГЦК	$1/2 \langle 110 \rangle$	12	$a^2/2$
Гексагональная	$1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 0001 \rangle$	6 2	a^2 c^2
Ромбоэдрическая ($\alpha < 90^\circ$)	$\langle 100 \rangle$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ $\langle 1\bar{1}1 \rangle$	6 6 6	a^2 $4a^2 \sin^2 \alpha/2$ $a^2(1 + 4\sin^2 \alpha/2)$
Ромбоэдрическая ($\alpha > 90^\circ$)	$\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$	6 6 2	a^2 $4a^2 \cos^2 \alpha/2$ $9a^2 \left(1 - \frac{1}{3} \sin^2 \alpha/2\right)$
Простая тетрагональная	$\langle 100 \rangle$ $\langle 001 \rangle$	4 2	a^2 c^2
Объемно-центрированная тетрагональная ($c/a < \sqrt{2}$)	$1/2 \langle 111 \rangle$ $\langle 100 \rangle$ $\langle 001 \rangle$	8 4 2	$(a^2/2) + (c^2/4)$ a^2 c^2

щенных обычными методами кристаллизации из расплава, плотность дислокаций составляет 10^4 — 10^6 см $^{-2}$. Путем отжига можно понизить эту плотность до 10^3 — 10^4 см $^{-2}$. В результате пластической деформации плотность дислокаций быстро возрастает на несколько порядков. Наилучшие полупроводниковые кристаллы, полученные путем выращивания, имеют плотность дислокаций 10^2 — 10^3 см $^{-2}$ и даже порядка нескольких единиц на квадратный сантиметр, выращиваются и бездислокационные кристаллы.

Чтобы лучше представить приведенные выше цифры, заметим, что при плотности дисло-

каций 10^8 см $^{-2}$ общая протяженность линий дислокаций в 1 мм 3 кристалла составляет один километр!

§ 60. ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИИ. ЭНЕРГИЯ ДИСЛОКАЦИИ. ДИСЛОКАЦИОННЫЕ РЕАКЦИИ

Движение дислокации

Пусть элементарный отрезок $d\mathbf{l}$ смешанной дислокации с вектором Бюргера $\mathbf{b}$ движется в направлении $d\mathbf{z}$. Объем, построенный на этих трех векторах:

$$dV = (d\mathbf{z} \times d\mathbf{l}) \cdot \mathbf{b}, \quad (5.2)$$

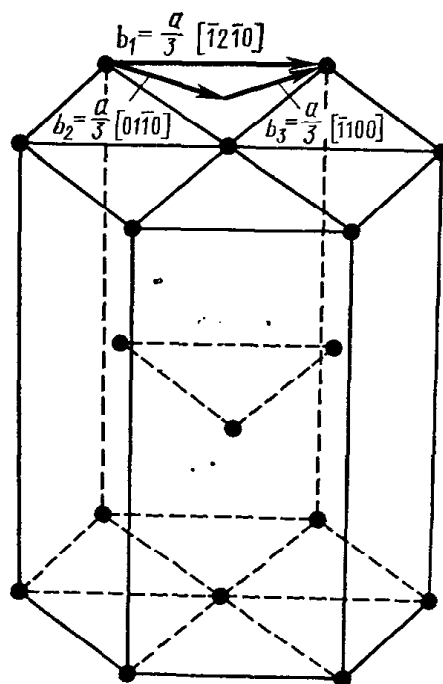
эквивалентен объему материала, перемещающегося в кристалле при движении дислокации.

Если $dV=0$, движение дислокации не сопровождается переносом массы или изменением объема кристалла. Это и есть *консервативное движение*, или *скольжение* (см. рис. 264).

Для краевых и смешанных дислокаций, у которых вектор Бюргерса $\mathbf{b}$ не параллелен линии дислокации $d\mathbf{l}$, скольжение происходит в плоскости, определяемой векторами $\mathbf{b}$ и $d\mathbf{l}$: выражение (5.2) равно нулю, если $d\mathbf{z}$ лежит в одной плоскости с векторами $\mathbf{b}$ и $d\mathbf{l}$. Очевидно, плоскость скольжения краевой или смешанной дислокации есть та плоскость, в которой лежат дислокация и ее вектор Бюргерса.

Консервативное движение дислокаций определяет макроскопическое скольжение в кристалле. Это самый легкий способ перемещения дислокаций в кристаллах, не обладающих жесткими и направленными связями (металлы, ионные кристаллы). Поэтому эти кристаллы легко деформируются путем скольжения. В кристаллах с ковалентными связями (полупроводники) скольжение затруднено и наблюдается лишь при повышенных температурах (см. табл. 5.1).

Движение смешанной или краевой дислокации во всех плоскостях, кроме плоскости скольжения, должно быть связано с переносом массы, так как $dV \neq 0$. Например, краевая дислокация (см. рис. 255 или 256) может двигаться в плоскости, не совпадающей с плоскостью скольжения, только если лишняя полуплоскость укорачивается или удлиняется. Положительная краевая дислокация сдвинется вверх, лишняя полуплоскость укоротится, если атомы с края полуплоскости уйдут внутрь кристалла или к этому краю подойдут вакансии, тогда дислокация «переползает» на вышележащую плоскость скольжения. Наоборот, если



269.

Основной вектор Бюргерса $\mathbf{b}_1 = a/3 \langle 1210 \rangle$ в гексагональной плотно упакованной ячейке

Показана также реакция распада полной дислокации в плоскости базиса (0001) на две частичные дислокации с векторами Бюргерса $a/3 \langle 0110 \rangle$

к краю оборванной полуплоскости подойдут лишние внедренные атомы из объема кристалла, дислокация «переползет» ниже. Процесс *переползания*, или *климба**, дислокации, т. е. движения краевой дислокации не в плоскости скольжения, происходит при условии, если взаимное расположение векторов $\mathbf{b}$, $d\mathbf{l}$ и $d\mathbf{z}$ таково, что в формуле (5.2) $dV \neq 0$. Это движение *не консервативное*, оно связано с массопереносом или с изменением объема кристалла и возможно лишь при повышенных температурах. Переползание дислокации обусловлено диффузионными процессами движения вакансий или внедренных атомов в объеме материала.

Для винтовой дислокации, у которой $\mathbf{b} \parallel d\mathbf{l}$, выражение (5.2) равно нулю при любом направлении $d\mathbf{z}$, т. е. дви-

* Climb (англ.) — переползание.

жение винтовой дислокации всегда консервативно. Иначе говоря, это всегда скольжение, но плоскость скольжения неопределенна; плоскостью скольжения винтовой дислокации может быть любая из плоскостей зоны, осью которой служит линия винтовой дислокации.

Диффузионное переползание винтовых дислокаций невозможно.

Движение дислокации обусловлено пластической деформацией кристалла. В свою очередь, причиной деформации являются внешние силы, создающие в кристалле напряжения и вызывающие движение дислокаций.

Дислокация — локальная неоднородность, существенно влияющая на распределение напряжений в кристалле. Это «слабое место» структуры, в котором создается локальная концентрация напряжений.

Сила, действующая на дислокацию

Рассчитаем силу, действующую на единицу длины дислокации в поле напряжений σ_{ij} . При этом представим линию дислокации как некий материальный объект. Положим, что к кристаллу приложена сила F , под действием которой кристалл удлинился на dz , при этом совершена работа $W = F \cdot dz$. Сила F создает в кристалле поле напряжений σ_{ij} .

Если элемент линии дислокации dl сдвинется на dz под действием напряжения τ , равного сдвиговой компоненте σ_{ij} , действующей в плоскости скольжения, то в результате перемещения произойдет сдвиг материала на величину b на площади $dl \times dz$. Сила, действующая на материал на этой площади:

$$F_1 = \tau (dl \times dz),$$

производит работу

$$\begin{aligned} A &= b \cdot F_1 = b \cdot \tau (dl \times dz) = \\ &= (b \cdot \tau \times dl) dz. \end{aligned}$$

Эта работа тождественно равна работе по перемещению дислокации dl на dz , т. е.

$$W = dl \cdot dz = A.$$

Сила, действующая при этом на дислокацию, может быть рассчитана как $f_d = \partial W / \partial z$, т. е.

$$f_d = \frac{\partial}{\partial z} (b \cdot \tau \times dl) dz.$$

Значит, если на плоскость скольжения действует сдвиговое напряжение τ , то на единицу длины линии дислокации действует сила

$$f = \tau b. \quad (5.3)$$

Таким образом, в области дислокации имеется локальная концентрация напряжений, тем большая, чем больше вектор Бюргера дислокации.

Представление о дислокациях объясняет особенности пластической деформации кристаллов, описанные в § 55. Плоскости и направления скольжения — это плоскости и направления движения дислокаций. Критическое скалывающее напряжение — это напряжение, которое должна преодолеть дислокация, чтобы прийти в движение. Идеальный кристалл мог бы начать деформироваться только при одновременном разрушении всех связей в какой-либо кристаллографической плоскости. Деформация реального кристалла начинается, когда внешнее напряжение достигает значения, необходимого для начала движения дислокации, т. е. для разрыва одной или немногих атомных связей рядом с дислокацией. Поэтому прочность реальных кристаллов намного меньше, чем теоретическая прочность, вычисляемая в предположении об идеальном, не имеющем дефектов кристалле.

Скорость пластической деформации v зависит от скорости u перемещения единичных дислокаций, от их векторов

Бюргерса b и плотности дислокаций ρ :

$$v = \rho b u. \quad (5.4)$$

Экспериментальные данные показывают, что дислокации могут двигаться с различными скоростями — от 10^{-7} до 0,1 см/с в зависимости от материала, приложенного напряжения и температуры. Скорость дислокации в кристалле не может быть больше, чем скорость звука, потому что перемещение дислокации — это и есть перемещение волны упругой деформации.

Энергия дислокации

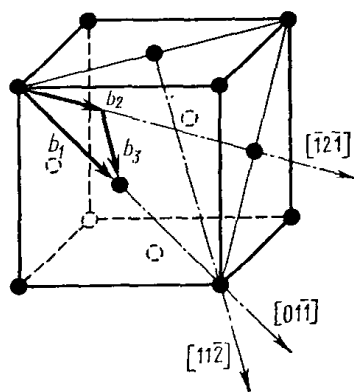
Энергия дислокации — это дополнительная энергия, затрачиваемая на искажение решетки при образовании дислокации. Эту энергию рассчитывают как работу, которую нужно затратить против сил связи в решетке, чтобы осуществить разрыв и сдвинуть две атомные плоскости в решетке друг относительно друга на вектор Бюргерса b , т. е. ввести дислокацию.

Упругая энергия дислокации пропорциональна модулю сдвига кристалла и степени искажения решетки, характеризуемой вектором Бюргерса. Величина этой энергии на единицу длины линии дислокации

$$U \approx Gb^2, \quad (5.5)$$

где G — модуль сдвига (рассчитанный для изотропной сплошной среды), b — модуль вектора Бюргерса. Порядок величины U составляет несколько электрон-вольт на атомную плоскость.

Дислокации с наименьшими векторами Бюргерса обладают наименьшей энергией; они наиболее устойчивы механически и наиболее подвижны. Дислокации с большими векторами Бюргерса механически неустойчивы и легко распадаются на дислокации с меньшими векторами Бюргерса.



270.

Векторы Бюргерса полной $b_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ и частичных $b_2 = b_3 = a/6 \langle 112 \rangle$ дислокаций в гранецентрированной кубической ячейке

Дислокационные реакции.

Частичные дислокации.

Дефекты упаковки

Согласно критерию Франка, реакция разделения дислокации с вектором Бюргерса b на две дислокации с векторами Бюргерса b_1 и b_2 энергетически выгодна, если сумма энергий дислокаций, образовавшихся в результате реакции, меньше энергии дислокации, существовавшей до реакции, т. е.

$$b^2 > b_1^2 + b_2^2.$$

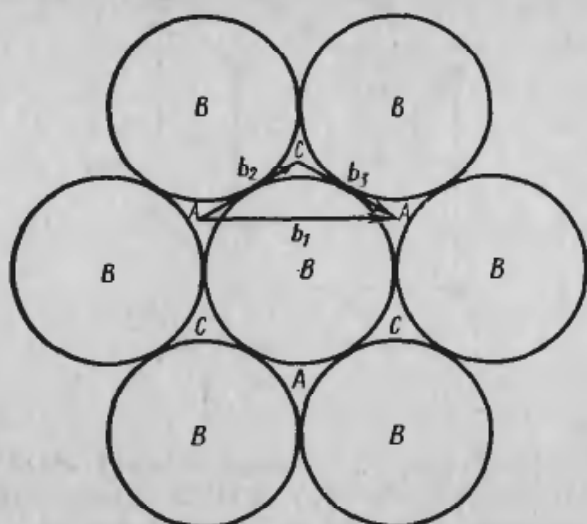
Дислокационная реакция распада энергетически невыгодна, если

$$b^2 < b_1^2 + b_2^2.$$

Это условие следует из формулы (5.5), если не учитывать анизотропию модуля сдвига.

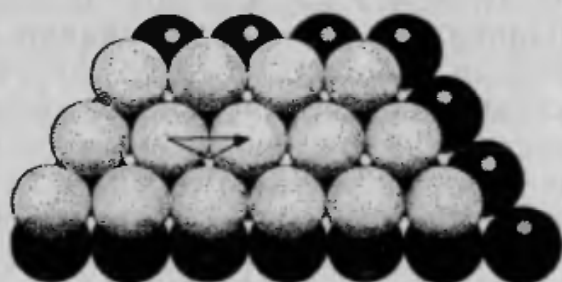
Так, энергия полной единичной дислокации с вектором $b = a/2 \langle 110 \rangle$ в гранецентрированной кубической решетке может понизиться вследствие распада в плоскости (111) на две дислокации с векторами Бюргерса в направлениях $\langle 121 \rangle$ в той же плоскости. На рис. 270, например, показаны векторы Бюргерса возможной реакции распада:

$$\frac{a}{2} [01\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6} [11\bar{2}] + \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]. \quad (5.6)$$

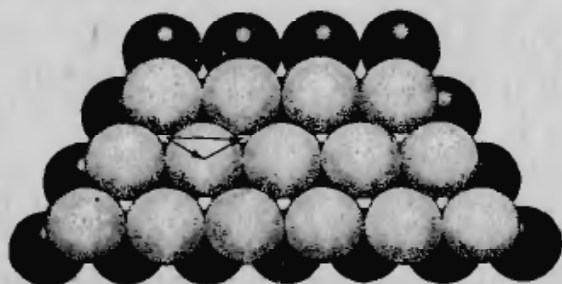


271.

Схема реакции распада полной дислокации $b_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ на две частичные дислокации с векторами $b_2 = b_3 = a/6 \langle 112 \rangle$ в плоскости плотнейшей упаковки $\{111\}$ или (0001)

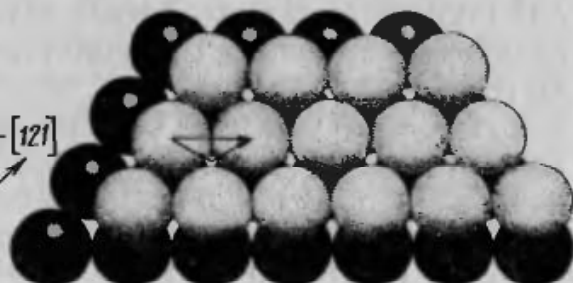


$\frac{1}{6} [2\bar{1}\bar{1}]$



$\frac{1}{2} [110]$

$\frac{1}{6} [2\bar{1}\bar{1}] \frac{1}{6} [12\bar{1}]$



272.

Модель образования дефекта упаковки при расщеплении полной дислокации на две частичные (ср. с рис. 271)

Такие дислокации с векторами Бюргерса, меньшими, чем параметр решетки, называют *частичными*, или *неполными*.

На рис. 270 соответственно

$$b_1 = b_2 + b_3,$$

где b_2 и b_3 — векторы Бюргерса частичных дислокаций. Согласно критерию Франка, такая реакция энергетически выгодна. Действительно, имеем:

$$b_1^2 = \frac{a^2}{4} (1 + 0 + 1) = \frac{a^2}{2};$$

$$b_2^2 = b_3^2 = \frac{a^2}{36} (1 + 1 + 4) = \frac{a^2}{6},$$

т. е. $a^2/2 \rightarrow a^2/3$ и реакция может реализоваться.

Проследим, как меняется расположение атомов при распаде полной дислокации на две частичные. Гранецентрированную кубическую решетку можно представить как совокупность последовательных плотно упакованных атомных плоскостей с порядком чередования слоев (см. рис. 139):

... ABC ABC ABC ...

... к к к к к к к ...

Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ

Один из таких слоев изображен на рис. 271. Вектор Бюргерса $b_1 = a/2 \langle 101 \rangle$ показан стрелкой (ср. с рис. 135). Видно, что трансляция AA переводит атомы (шары) в одинаковые положения, не меняя их чередования: от лунки A к такой же лунке A. Иначе говоря, если дислокация с вектором Бюргерса b_1 (полная дислокация) проходит через кристалл, вызывая пластический сдвиг на величину b_1 , структура кристалла вдоль плоскости скольжения полностью восстанавливается, а на поверхности кристалла появляется ступенька шириной b_1 . Трансляция b_1 , т. е. сдвиг на вектор Бюргерса, соответствующий полной дислокации, не нарушает порядка чередования слоев.

В противоположность этому трансляция b_2 или b_3 , т. е. сдвиг на вектор Бюргерса частичной дислокации, нарушает этот порядок, переводя лунку А в лунку С или С в А. В результате меняется порядок наложения слоев {111}. Вместо плотной кубической упаковки...ABC ABC ... вдоль плоскости скольжения возникает как бы тонкая лента гексагональной плотной упаковки

...ABC ABC | A B | ABC ABC ...
 ...к к к к к к к г г к к к к к ...
 Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ

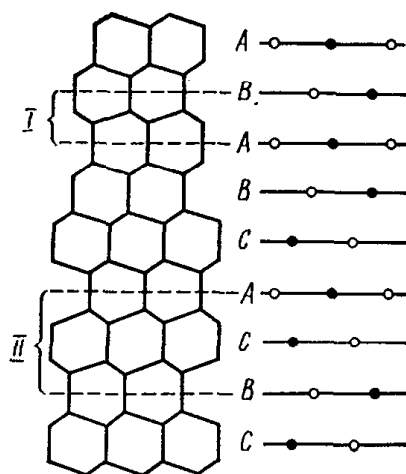
Такая прослойка, в которой нарушено нормальное чередование плотноупакованных слоев, называется *дефектом упаковки* (рис. 272).

Края дефектов упаковки, обрывающиеся внутри кристалла, образуют частичные дислокации.

Нарушение правильного чередования слоев решетки может быть создано путем добавления или изъятия слоя; соответственно различают дефект упаковки типа внедрения или типа вычитания (рис. 273).

Показанные на рис. 270 частичные дислокации с векторами Бюргерса b_2 и b_3 имеют одинаковые мощности $b = a/6 <112>$ и взаимно отталкиваются. Поэтому образование дефекта упаковки в кристалле связано с дополнительной затратой энергии. Так, в кристаллах InSb энергия дефекта упаковки достигает примерно 30 кДж/м², в кристаллах германия ~70 кДж/м², в кремнии 50—60 кДж/м². Ширина дефекта упаковки, т. е. расстояние между частичными дислокациями, определяется равновесием между силой, с которой взаимно отталкиваются частичные дислокации, и силой, с которой дефект упаковки стягивает эти частичные дислокации, стремясь к уменьшению своей энергии.

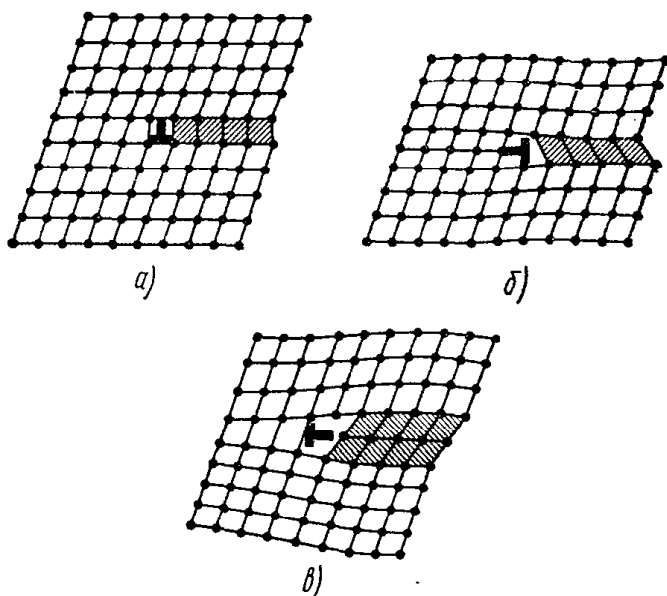
На рис. 274 показаны типы частичных дислокаций в ГЦК-решетке. Край



273.

Схема образования дефектов упаковки типа внедрения (I) и типа вычитания (II) в гранецентрированной кубической решетке

Черные кружки — атомы в плоскости чертежа, светлые — над плоскостью чертежа

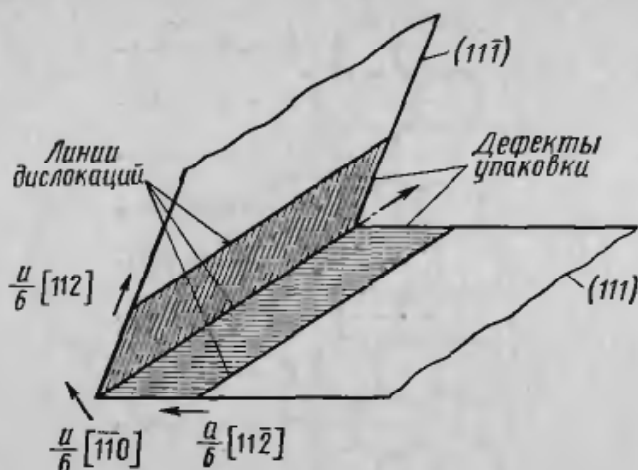


274.

Схемы частичных дислокаций в гранецентрированной кубической решетке:

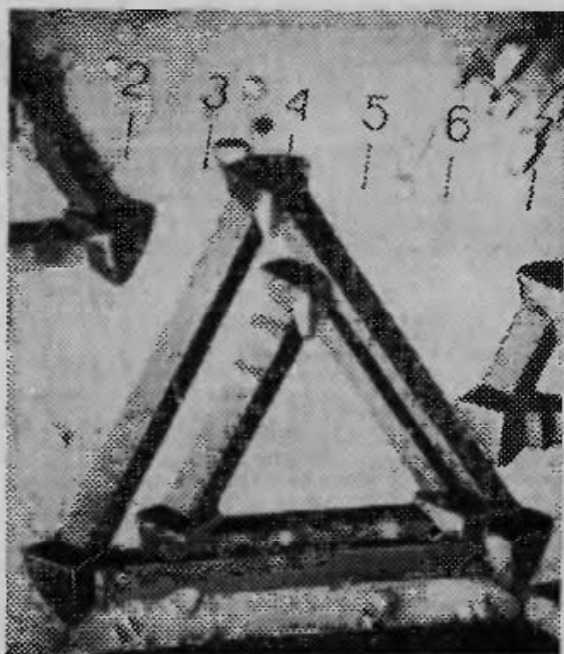
а — дислокация Шокли; б, в — дислокации Франка, отрицательная (б) и положительная (в)

дефекта упаковки типа вычитания образует либо *дислокацию Шокли*, т. е. частичную дислокацию с вектором Бюргерса $a/2 <112>$, лежащим в плоскости дефекта упаковки, либо, дис-



275.

Схема реакции между расширенными дислокациями в плоскостях (111) и (111) с образованием закрепленной дислокации в плоскости (001) и барьера Ломер-Коттрелла. Штриховкой обозначены дефекты упаковки с частичными дислокациями на краях



276.

Тетраэдры дефектов упаковки на грани (111) кристалла α -карбида кремния (класс $43m$) Увеличение $530\times$ локацию Франка отрицательную с вектором Бюргерса $a/3 \langle 111 \rangle$, перпендикулярным плоскости дефекта упаковки. Частичная положительная дислокация Франка соответствует краю дефекта упаковки типа внедре-

ния и имеет тот же вектор Бюргерса $a/3 \langle 111 \rangle$.

Комплекс из двух частичных дислокаций, соединенных между собой дефектом упаковки, называют *расширенной* (или *растянутой*) дислокацией.

Расширенная дислокация, состоящая из дефекта упаковки, ограниченного двумя частичными дислокациями Шокли, может скользить как целое в плоскости $\{111\}$. Встреча ее с другой такой же расширенной дислокацией вызывает дислокационную реакцию. Пример такой реакции показан на схеме рис. 275.

В плоскости (111) ГЦК-решетки скользит расширенная дислокация

$$a/6 [\bar{1}2\bar{1}] + a/6 [112],$$

а в плоскости $(11\bar{1})$ — расширенная дислокация

$$a/6 [2\bar{1}\bar{1}] + a/6 [11\bar{2}].$$

При их встрече происходит реакция

$$\begin{aligned} a/6 [\bar{1}2\bar{1}] + a/6 [\bar{1}\bar{1}2] + a/6 [\bar{2}11] + \\ + a/6 [11\bar{2}] \rightarrow a/6 [011] + a/6 [\bar{1}\bar{1}2] + \\ + a/6 [\bar{2}11]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Первая из этих дислокаций образуется в результате реакции между головными дислокациями каждой из расширенных дислокаций:

$$a/6 [1\bar{1}2] + a/6 [\bar{1}2\bar{1}] \rightarrow a/6 [011].$$

Критерий Франка для этой реакции $a^2/3 \rightarrow a^2/18$, т. е. реакция энергетически выгодна.

Линия образовавшейся дислокации лежит на пересечении плоскостей (111) и $(11\bar{1})$, т. е. в направлении $[110]$. Однако и линия, и вектор Бюргерса этой новой дислокации лежат в плоскости (001) , которая в ГЦК-решетке не является плоскостью легкого скольжения. Эта дислокация ока-

зывается закрепленной («сидячей»). Частичные дислокации $a/6[112]$ и $a/6[11\bar{2}]$, не вступившие в реакцию, остались в исходных плоскостях скольжения $\{111\}$, но двигаться они тоже не могут, потому что они связаны дефектами упаковки с закрепленной дислокацией. Таким образом, в результате этой реакции возникает V-образный комплекс — так называемый *барьер Ломер — Коттрелла*, прочно блокирующий плоскости скольжения и соответственно уменьшающий пластичность кристалла (см. рис. 275). Аналогично возникают двугранные барьеры других типов и *тетраэдры дефектов упаковки* (рис. 276).

§ 61. ДИСЛОКАЦИИ В НЕКОТОРЫХ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Геометрия дислокаций в реальных кристаллических структурах зависит не только от типа решетки, но и от кристаллохимических особенностей структуры, мотива заполнения пустот плотной упаковки, полярности связей.

В ГЦК-решетке наиболее плотно упакованными являются плоскости октаэдра $\{111\}$ и лежащие в них направления $\langle 110 \rangle$. Такова часто и система скольжения; наименьший возможный вектор Бюргерса в ней — это вектор типа $\mathbf{b} = a/2 \langle 110 \rangle$, соединяющий два соседних атома, расположенных вдоль направления плотнейшей упаковки, например атом в вершине куба с ближайшим атомом в центре грани; мощность такой дислокации $|\mathbf{b}| = a\sqrt{2}/2$. Это основная система скольжения для ГЦК-металлов и для важнейших полупроводниковых кристаллов: германия, кремния, сфалерита, арсенида, галлия, антимонида индия и др.

В ионных кристаллах с ГЦК-структурой типа каменной соли (NaCl,

LiF, KCl, KBr и т. п.) при комнатной температуре скольжение происходит не по этой системе, а по плоскостям $\{110\}$ в направлениях $\langle 110 \rangle$ с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = a/2 \langle 110 \rangle$. При высоких температурах и в этих кристаллах наблюдается скольжение по плоскостям $\{111\}$ и, кроме того, еще по $\{100\}$.

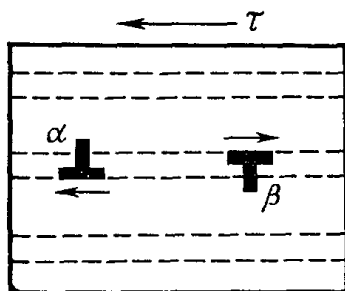
В кристаллах AgCl и AgBr, тоже имеющих структуру типа каменной соли, но больший процент ковалентных связей, при комнатной температуре скольжение происходит путем движения дислокаций вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ по любой из плоскостей, для которых направление $\langle 110 \rangle$ служит осью зоны. Для этих кристаллов при комнатной температуре характерен так называемый «карандашный» механизм скольжения, как в пачке сложенных вместе карандашей, где возможно скольжение вдоль оси карандаша по любой из плоскостей, проходящих через эту ось.

Реализация той или иной системы скольжения зависит в конкретных структурах от направленности сил связи, поляризации ионов и их зарядов.

Разберем примеры дислокаций в некоторых структурах.

Дислокации в структурах алмаза и сфалерита

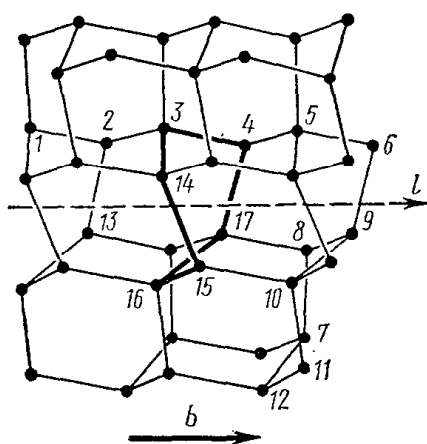
Структуру алмаза, германия и кремния (см. рис. 100 и 152) можно представить как совокупность последовательно уложенных друг на друга плотно упакованных атомных плоскостей $\{111\}$. На рис. 152 и на цветн. рис. XV видно, что в этой структуре плоскости $\{111\}$ расположены попарно, образуя двойные слои AA' , BB' , CC' . Один из этих двойных слоев (слой A) состоит из атомов, у которых вертикально расположенные по $\langle 111 \rangle$ связи направлены вверх, а



277.

Схема движения α - и β -дислокаций в параллельных плоскостях скольжения в структуре сфалерита

Стрелка τ показывает направление приложенного внешнего напряжения



278.

Простейшая винтовая дислокация в структуре алмаза

Толстыми линиями выделен гексагон, искажающийся при образовании дислокации

второй (слой A') — из атомов, у которых те же связи направлены вниз. Подслои двойного слоя (AA') соединены между собой тремя связями на атом, а два соседних двойных слоя ($AA'—AA'$) — одной связью на атом.

Такое расположение двойных слоев играет важную роль при образовании дефектов. Так, например, если крайняя дислокация возникает путем вдвигания лишней плоскости сверху, то для обрыва этой плоскости на верхнем (AA) подслое пары требуется разорвать втрое больше связей, чем при обрыве лишней плоскости на нижнем

($A'A'$) подслое. Поэтому образование дислокаций с экстраплоскостью, кончающейся внутри слоя (с обрывом связей между подслоями $A'A'$ и AA), практически невозможно. Это различие особенно важно в структуре сфалерита, где двойные слои состоят из подслоев разных атомов, например ZnS — из ионов цинка или серы, катионов и анионов (см. цветн. рис. IV). Соответственно обрыв лишней плоскости на разных подслоях даст дислокации «цинковые» или «серные». В общем случае эти различные дислокации обозначают буквами α и β . Альфа (бета)-дислокацией называют ту из них, у которой крайний ряд лишней полуплоскости образован атомами с меньшей (с большей) валентностью. Для образования α - или β -дислокаций плоскости надо вдвигать с разных сторон (на рис. 159 «сверху» или «снизу»). Следовательно, α - и β -дислокации являются дислокациями с разными механическими знаками; в однородном поле напряжений они будут двигаться в параллельных плоскостях скольжения в разные стороны (рис. 277). Различие α - и β -дислокаций хорошо выявляется по фигурам травления (см. ниже). Задавая геометрию пластической деформации, можно создать избыток α - или β -дислокаций. Например, если изогнуть кристалл, то дислокации, выходящие на одну из сторон кристалла, будут α - или β -дислокациями в зависимости от направления изгиба.

В алмазной решетке три простейшие дислокации — это такие, у которых оси дислокаций и их векторы Бюргерса расположены по направлениям $\langle 110 \rangle$ (см. цветной рис. XV):

винтовая дислокация: b и ось дислокации l расположены вдоль одного и того же направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 278). Винтовая дислокация считается правой, если вектор Бюргерса параллелен положительному направлению

линии дислокаций, и левой, если он антипараллелен;

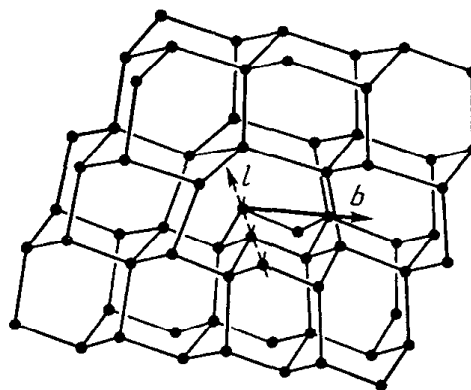
60-градусная дислокация: $b = a/2 \langle 110 \rangle$ образует угол 60° с осью дислокации $\langle 110 \rangle$, плоскость скольжения $\{111\}$ (рис. 279). Экстраплоскость заканчивается атомами с двойными связями;

краевая дислокация: $b = a/2 \langle 110 \rangle$ перпендикулярен оси дислокации $\langle 110 \rangle$, плоскость скольжения $\{100\}$ (рис. 281).

Простая винтовая дислокация изображена на рис. 278. Вдоль оси дислокации искажена форма характерного для решетки алмаза гексагона, нормальная конфигурация которого в неискаженной области кристалла отмечена на этом рисунке цифрами 7-8-9-10-11-12-7 (на рис. 152 он заштрихован).

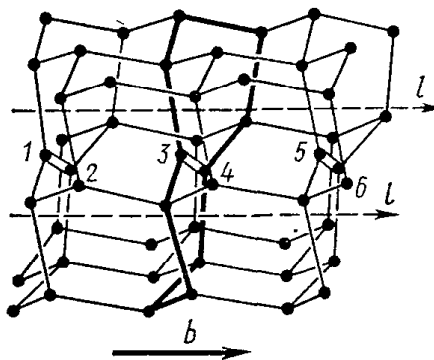
Как видно на рис. 278, при обходе в неискаженной области по узлам 7-8-9-10-11-12-7, началом и концом обхода является узел 7. В искаженной области такому обходу соответствуют узлы 13-2-3-14-15-16-17 и контур оказывается разорванным на величину трансляции 13-17, т. е. на вектор b , параллельный оси дислокации $\langle 110 \rangle$. В ядре дислокации направления связей отличаются от тетраэдрической ориентации, обычной для решетки алмаза.

В решетке алмаза возможна также винтовая дислокация другого типа (см. рис. 280), которая получается из дислокации, показанной на рис. 278, путем разрыва связей между атомами 2-3, 4-5 и т. д. Дислокация при этом расщепляется на две параллельные компоненты, оси которых проходят через соседние параллельные гексагоны. Это не расщепление на частичные дислокации, так как эти две компоненты не могут быть разделены дефектом упаковки. При этом разделении уменьшаются искажения вдоль оси дислокации, но появляются разор-



279.

Шестидесятиградусная дислокация в структуре алмаза

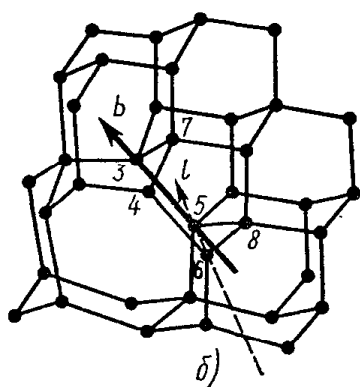
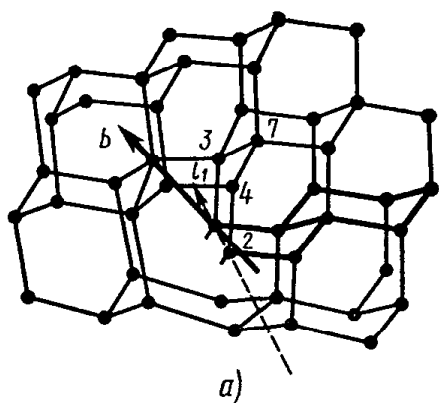


280.

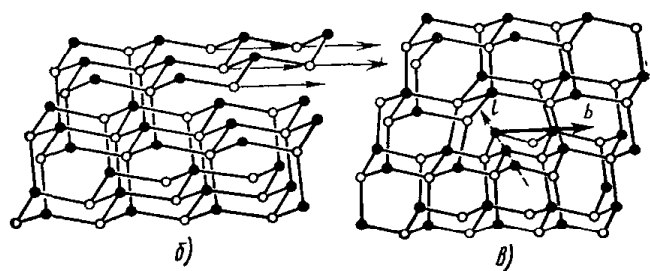
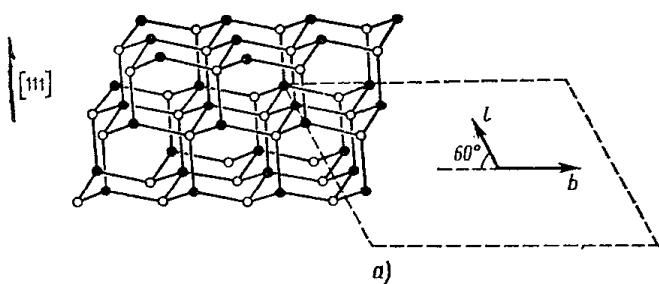
Возможная форма винтовой дислокации с двойными связями в структуре алмаза

ванные связи. Эти свободные («болтающиеся») связи могут действовать как акцепторы электронов. Число оборванных связей определяет эффективность влияния дислокации на электрические свойства полупроводниковых кристаллов. Эти свободные связи иногда соединяются попарно, образуя двойные связи (например, 1-2, 3-4, на рис. 280).

Простейшей и самой частой в структуре алмаза является шестидесятиградусная дислокация (см. рис. 279). Здесь ось дислокации l и вектор Бюргерса b образуют между собой угол 60° . Например, $b \parallel [110]$, ось $l \parallel [101]$. Плоскостью скольжения этой дислокации служит плоскость $\{111\}$. Винтовая компонента ее равна $b \cos 60^\circ = 0.5b$, а краевая равна $0.86b$.



281.
Две формы краевой дислокации в структуре алмаза



282.
Схема образования 60-градусной дислокации в структуре сфалерита:
 a — одна из плоскостей скольжения $\{111\}$ и возможные направления линии дислокации l и вектора Бюргерса b ; b — сдвиг атомов (указан стрелкой) в результате введения 60-градусной дислокации; b — 60-градусная дислокация

Экстраплоскость $\{111\}$ завершается атомами, у каждого из которых не хватает одного электрона для образования нормальной валентной связи. Такие атомы с ненасыщенными связями могут служить акцепторами. Таким образом, и для этой дислокации наблюдаются характерные особенности дислокаций в полупроводниковых кристаллах: искажение тетраэдрического характера связей вдоль оси дислокации, наличие ненасыщенных связей, действующих как акцепторы электронов.

На рис. 281 показаны две возможные краевые дислокации с осью $\langle 110 \rangle$, вектором Бюргерса $b = a/2 \langle 110 \rangle$ и плоскостью скольжения $\{001\}$. Жирными линиями очерчен край экстраплоскости. Здесь тоже можно видеть искажение нормальной формы гексагона вдоль оси дислокаций l , например оборванный гексагон 1-3-7-4-2 на рис. 281, a или гексагон 3-7-4-6-8-5 на рис. 281, b , вершины которого повернуты в одну сторону.

У краевой дислокации, показанной на рис. 281, a , вдоль оси дислокаций l имеются атомы с двумя незавершенными связями (например, атомы 1 и 2). Краевая дислокация на рис. 281, b может возникнуть путем атомной перестройки, при которой атомы сдвигаются со своих мест, свободные связи соединяются и образуются парные валентные связи. Такое преобразование может осуществляться при достаточно высоких температурах путем диффузии вакансий или междоузельных атомов, т. е. переползанием.

Характерные особенности краевой дислокации на рис. 281, b — это 5- или 7-атомные (вместо обычных 6-атомных) кольца и отсутствие разорванных связей в ядре дислокации. Такая краевая дислокация устойчивее, чем дислокация на рис. 281, a , так как ее энергия уменьшена на величину энергии свободных связей.

В кристаллах со структурой сфалерита дислокации краевые и 60-градусные могут быть в форме α - или β -дислокаций в зависимости от того, на каком из парных рядов атомов обрываются лишние полуплоскости (рис. 282, 283).

Итак, самые характерные особенности дислокаций в полупроводниковых кристаллах со структурой алмаза и сфалерита следующие:

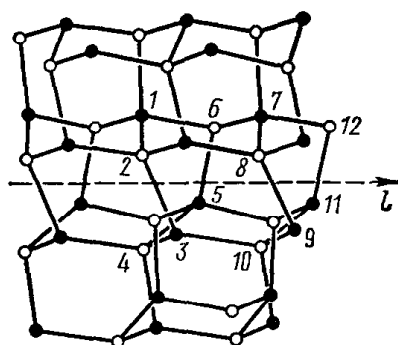
1) направления связей в ядре дислокации и вблизи от него отличаются от их обычной тетраэдрической ориентации. Вдоль оси дислокации искажена форма гексагона;

2) часть атомов вдоль дислокации, имеющей краевую компоненту вектора Бюргерса, имеет ненасыщенные связи. Эти свободные связи могут действовать как акцепторы электронов. Возможно также появление двойных связей.

Кроме простых — винтовых, 60-градусной и краевой — дислокаций в решетке алмаза и сфалерита возможны еще сложные дислокации. Они возникают, когда ось дислокации последовательно меняет свою ориентировку от одного из направлений $\langle 110 \rangle$ к другому и в общем случае оказывается не параллельной ни одному из направлений типа $\langle 110 \rangle$; по-прежнему вектор Бюргерса $\mathbf{b} = a/2 \langle 110 \rangle$. Все эти дислокации можно разложить на простые дислокации.

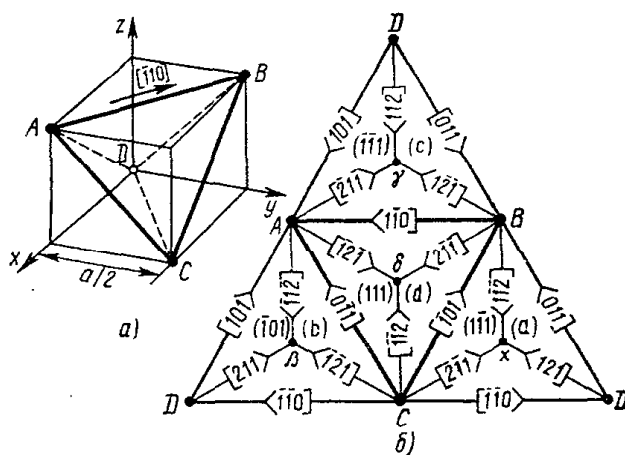
Сложные дислокации и дислокационные реакции в ГЦК-структуре и, в частности, в структуре алмаза и сфалерита удобно выводить с помощью тетраэдра Томпсона (рис. 284) или с помощью стереографической проекции (рис. 286).

Тетраэдр Томпсона $ABCD$ образован плоскостями скольжения ГЦК-структуры $\{111\}$, а его ребра соответствуют осям симметрии 2, т. е. направлениям скольжения $\langle 110 \rangle$. На



283.

Правовинтовая дислокация в структуре сфалерита (ср. с рис. 278)

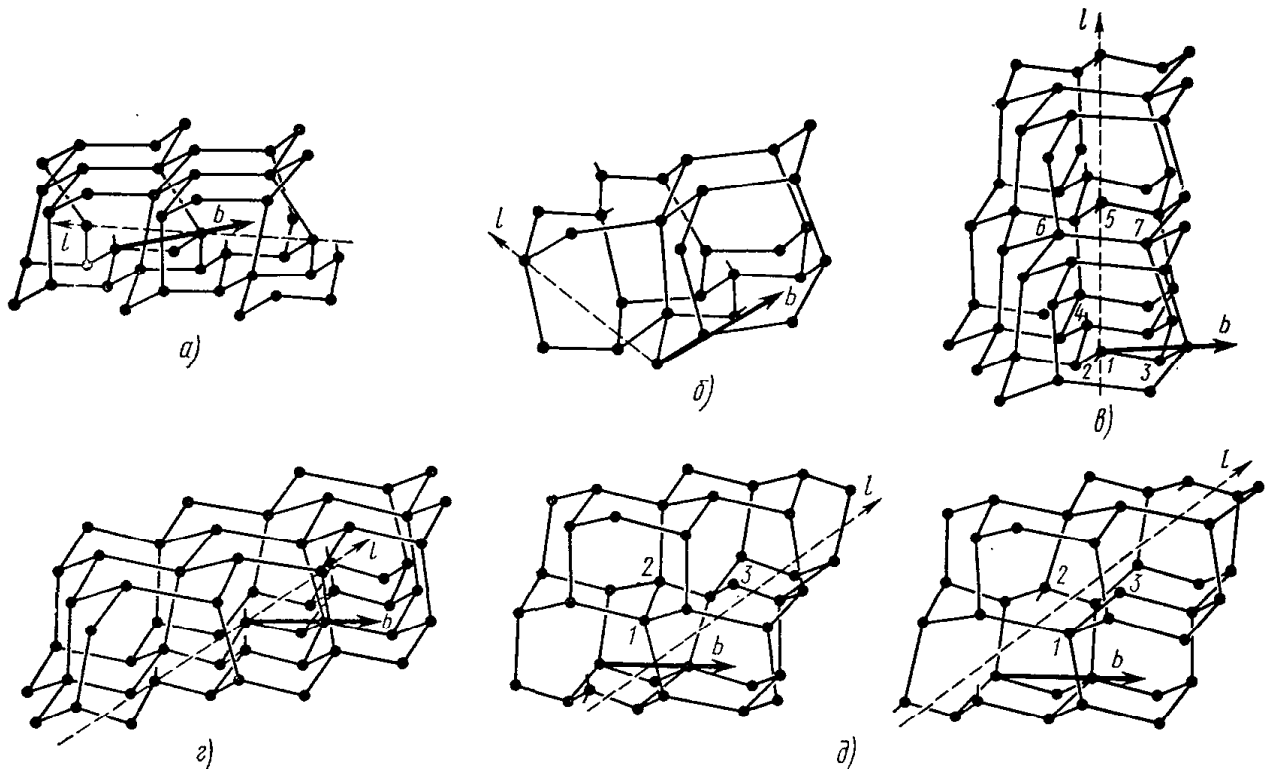


284.

Тетраэдр Томпсона (a) и развертка его граней (б) для гранецентрированной кубической решетки

развертке тетраэдра (рис. 284) использованы необычные символы $[>]$, указывающие направление вектора; здесь $[>] = -<]$, например $[1\bar{1}2] = -<1\bar{1}2]$, знак каждого индекса изменен на обратный. Это удобно для аккуратной записи дислокационных реакций. Грани тетраэдра обозначаются латинскими буквами a, b, c, d , а центры граней — греческими буквами $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, причем грань a с центром α противостоит вершине A , грань b с центром β — вершине B и т. д.

Ребра тетраэдра, обозначенные двумя латинскими буквами $AB, BC, \dots$, равны $a/2 \langle 110 \rangle$, т. е. векторам Бюр-



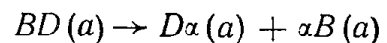
285.
Дислокации в структуре алмаза (объяснение см. в табл. 5.5)

герса полных дислокаций в ГЦК-структуре. Отрезки, обозначенные латинской и соответствующей ей греческой буквой, например $A\alpha$, $B\beta$, ..., соединяющие вершину тетраэдра с центром противоположной грани и нормальные к плоскостям $\{111\}$, представляют собой векторы Бюргерса $a/3 \langle 111 \rangle$ частичных дислокаций Франка. Отрезки, лежащие в плоскостях $\{111\}$, обозначенные латинской и не соответствующей ей греческой буквой, как $A\beta$, $B\delta$, ..., представляют собой векторы Бюргерса $a/6 \langle 112 \rangle$ частичных дислокаций Шокли. Отрезки, соединяющие попарно центры граней, $\alpha\delta$, $\beta\delta$, ..., — это «вершинные дислокации $1/6 \langle 110 \rangle$ ».

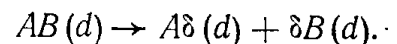
Если выбрать направление вектора Бюргерса вдоль одного из ребер тетраэдра, то, очевидно, линия дислокации вдоль этого ребра будет винтовой ди-

слокацией, а остальные ребра — краевой или 60-градусной дислокацией.

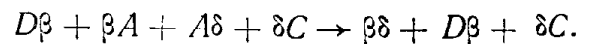
С помощью тетраэдра Томпсона можно записать любую дислокационную реакцию в ГЦК-решетке. Реакция распада полной дислокации на две частичных дислокации Шокли в той же плоскости [см. формулу (5.6) и рис. 270] запишется, например, так:



или



Реакция $D\delta + \delta C \rightarrow DC$ описывает объединение частичной дислокации Франка и частичной дислокации Шокли в полную дислокацию, а реакция (5.7) запишется как



В табл. 5.5 и на рис. 278—281, 285 приведены все типы дислокаций в структуре алмаза, выведенные сначала

Таблица 5.5

Дислокации в структуре алмаза

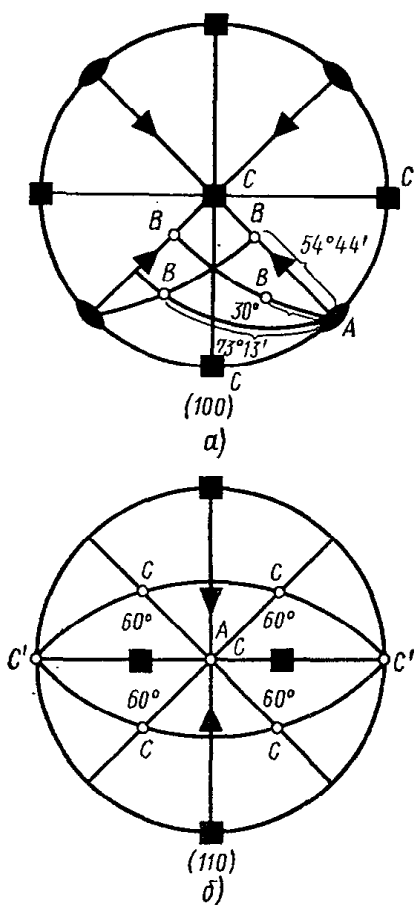
Ось дислокаций	Вектор Бюргерса	Угол между осью дислокаций и вектором Бюргерса	Плоскость скольжения	Число оборванных связей	Номер рисунка
$\langle 110 \rangle$	$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$	0° 60° 90°	— {111} {100}	0 1,41 2,83 или 0	278, 280 279 281
$\langle 211 \rangle$		30° 90° 73°13' 54°44'	{111} {111} {311} {110}	0,82 1,63 2,45 или 0,83 1,63 или 0	285, а 285, з 285, в
$\langle 100 \rangle$		90° 45°	{110} {100}	2,0 или 0 2,0 или 0	285, б 285, д
$\langle 100 \rangle$	$a \langle 100 \rangle$	90°	{100}	2,0 или 0	

расчетным путем, а затем обнаруженные различными экспериментальными методами в кристаллах германия и кремния, т. е. полупроводников со структурой алмаза.

Для вывода всех типов дислокаций можно использовать и стереографическую проекцию. Спроектируем (рис. 286) направления $\langle 110 \rangle$ в классах $m\bar{3}m$ (алмаз) или $4\bar{3}m$ (сфалерит) на плоскость (100) и на плоскость (110). Направление [110], выходящее в центре проекции на рис. 286, б, примем за направление вектора Бюргерса, а остальные направления $\langle 110 \rangle$ — за оси дислокаций. На проекции ясно видны расположения этих дислокаций и углы между ними. В центре проекции рис. 286, б выходит линия винтовой дислокации, в точках С — четыре линии 60-градусных дислокаций с плоскостями скольжения {111}, в точках С' — краевая дислокация с плоскостью скольжения {100}. Кроме того, на рис. 286 видны выходы других направлений $\langle 110 \rangle$

и углы между ними (ср. с рис. 59). С помощью проекции легко пересчитать все возможные простые дислокации с линиями $\langle 110 \rangle$ и векторами Бюргерса $a/2 \langle 110 \rangle$: шесть винтовых, шесть краевых и 24 шестидесятиградусных.

На тех же проекциях видны и сложные дислокации, оси которых идут вдоль $\langle 112 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$. В точке А выходит вектор Бюргерса $a/2 \langle 110 \rangle$, в точках В — дислокация с осями $\langle 112 \rangle$: 30-градусная с плоскостью скольжения {111}, 54-градусная с плоскостью скольжения {110}; 73-градусная с плоскостью скольжения {113} и краевая с плоскостью {111}. Если же ось дислокации совпадает с $\langle 100 \rangle$, получаем две дислокации: 45-градусную с плоскостью скольжения {001} и краевую с плоскостью {110}. Таким образом, на стереографической проекции непосредственно видны пространственные соотношения между всеми типами дислокаций, перечисленными в табл. 5.5.



286.

К выводу дислокаций, возможных в структуре алмаза и сфалерита

Стереографическая проекция направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ на плоскости $\{100\}$ (а) и $\{110\}$ (б)

В структуре сфалерита те же типы дислокаций осложнены еще возможностью существования α - и β -форм. Так, у 60-градусной дислокации край оборванной плоскости может заканчиваться атомами черными или же, аналогично, белыми, т. е. одной 60-градусной дислокации структуры алмаза соответствуют две 60-градусных дислокации в сфалерите.

Положение с винтовой дислокацией еще сложнее и разнообразнее: на рис. 283 видно, что в структуре сфалерита у правовинтовой дислокации в контуре Бюргерса 1-2-3-4-5-6 у одного отрезка 3-4 есть компонента, антипараллель-

ная вектору Бюргерса. Если обходить этот контур по часовой стрелке, то последовательность расположения атомов может быть такой, как на рисунке, т. е. от черного атома к белому, но может быть и обратной — от белого к черному. Значит, у правовинтовой дислокации в структуре сфалерита могут быть две формы, аналогичные α - и β -краевым дислокациям. У левовинтовой дислокации тоже могут быть две формы. Выходит, что двум винтовым дислокациям структуры алмаза соответствуют четыре винтовые дислокации в структуре сфалерита.

Таковы же осложнения и для других типов дислокаций в структуре сфалерита. Все эти типы дислокаций наблюдались экспериментально в InSb, GaAs, ZnS и других полупроводниковых кристаллах со структурой сфалерита.

Особенностью структуры алмаза является то, что здесь вместо единичных плоскостей октаэдров $\{111\}$ имеются пары плоскостей $\{111\}$. Характерный для них правильный порядок упаковки символически можно записать так:

... AA' BB' CC' AA' BB' CC' ...,

где через A и A' и т. д. обозначены подслон одного и того же двойного слоя. Дефект упаковки в плоскости $\{111\}$ в алмазной решетке может быть образован путем изъятия или добавления двойного слоя, как показано на рис. 287 (ср. с рис. 273).

В решетке сфалерита расщепление дислокаций осложняется еще и порядком чередования атомных слоев — от черного к белому или от белого к черному. Поэтому, если в решетке алмаза возможны два способа расщепления дислокаций с образованием дефекта упаковки дислокации, то в решетке сфалерита возможны четыре конфигурации.

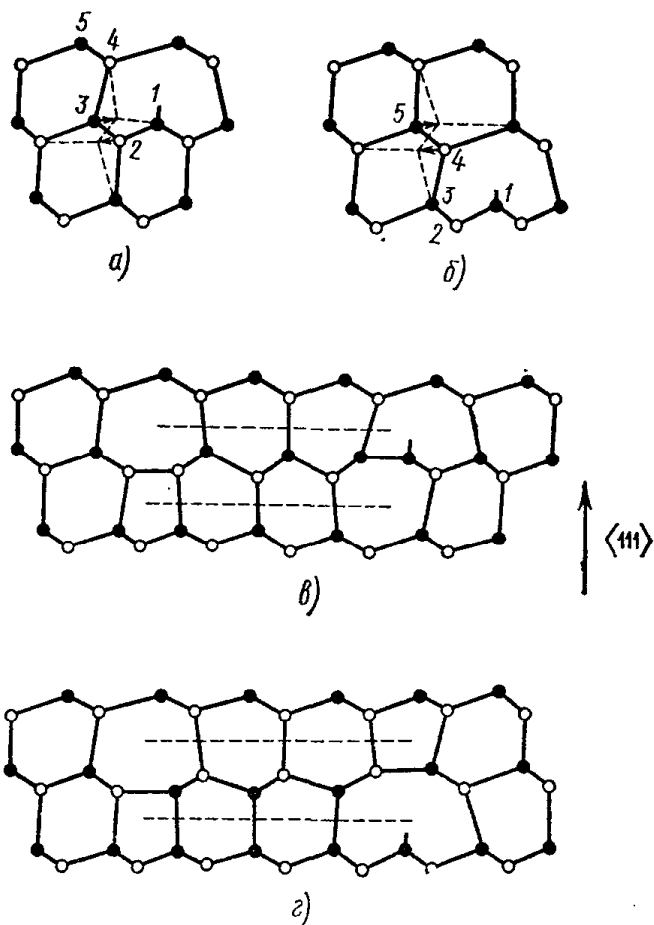
На рис. 287, например, показано расщепление 60-градусной дислокации в структуре сфалерита: здесь а и б — два возможных по-

ложения атомных цепочек, проектирующихся на плоскость чертежа в виде атомов 2 и 3 (рис. 287, а) или 4 и 5 (рис. 287, б). Эти цепочки могут поворачиваться при перестройке. В обоих случаях происходят поворот атомных лент шириной в два атома (перпендикулярных плоскости чертежа) в новое положение и перестройка связей с образованием конфигураций, показанных пунктирными линиями. На рис. 287, в изображена растянутая (расщепленная) дислокация, образовавшаяся в результате вращения цепочки 3-2 по часовой стрелке, а на рис. 287, г — образовавшаяся вследствие вращения цепочки 5-4 против часовой стрелки. При вращении по часовой стрелке правильный порядок чередования атомных слоев вдоль $\langle 111 \rangle$ остается неизменным: Zn—S—Zn—S, т. е. на чертеже черный — белый — черный — белый. Образуется так называемый *прямой дефект упаковки*. В противоположность этому при вращении против часовой стрелки возникает так называемый *обращенный дефект упаковки*, в котором порядок чередования атомных слоев становится обратным, т. е. черный — черный или белый — белый. Растянутая дислокация на рис. 287, в, г ограничена частичными дислокациями с векторами Бюргерса

$$1/6[11\bar{2}] \text{ и } 1/6[\bar{2}\bar{1}\bar{1}].$$

Дислокация в структуре каменной соли

Система скольжения в бинарных ионных соединениях со структурой типа NaCl меняется в соответствии с изменением типа сил связи. При комнатной температуре в кристаллах с преимущественно ионной связью — NaCl, LiF, KCl и другие щелочно-галогидные кристаллы — основные плоскости скольжения $\{110\}$, а в кристаллах с преимущественно ковалентной связью, как PbTe, — $\{100\}$ и $\{111\}$. В щелочно-галогидных кристаллах скольжение по $\{100\}$ и $\{111\}$ наблюдается только при повышенных температурах. Направлением скольжения всегда служит $\langle 110 \rangle$, а величина вектора Бюргерса $\mathbf{b} = a/2 \langle 110 \rangle$ равна кратчайшему расстоянию между одинаковыми ионами (рис. 288). Таков же вектор Бюргерса и в галоидах серебра, где нет



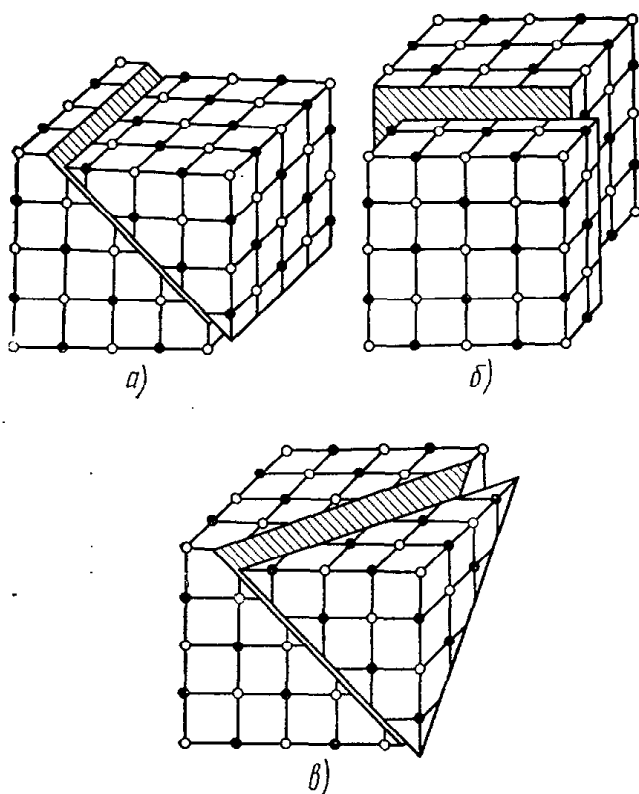
287.

Геометрически возможные способы расщепления 60-градусной дислокации в структуре сфалерита

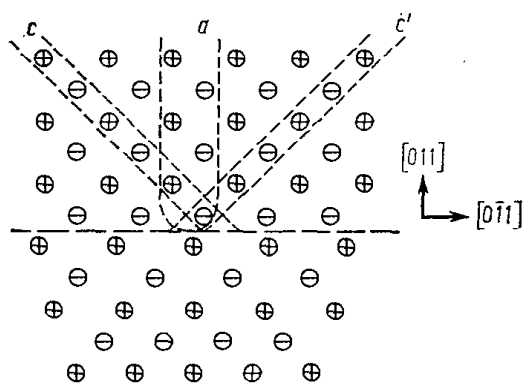
определенной плоскости скольжения и деформация осуществляется путем скольжения по любой из плоскостей зоны $\{110\}$ — так называемое карандашное скольжение (см. § 55).

Скольжение в направлениях $\langle 100 \rangle$ в структуре типа NaCl менее вероятно, потому что вдоль них чередуются ионы разноименные. Чтобы совместить в этом направлении одинаковые ионы, нужен был бы сдвиг с $b_1 = a[100]$. Сравнивая энергии дислокаций $b^2 \sim (a/\sqrt{2})^2$ и $b_1^2 \sim a^2$, видим, что дислокация $a/2 \langle 110 \rangle$ должна быть более устойчивой (см. критерий Франка (5.5)).

Введение лишней полуплоскости при образовании краевой дислокации не должно нарушать условия электричес-



288.
Геометрически возможные системы скольжения в кристаллах типа NaCl
Скольжение по плоскостям: а — {110}, б — {100}, в — {111}



289.
Расположение ионов в плоскости (100) в структуре NaCl при наличии краевой дислокации

кой нейтральности кристалла. На рис. 289 показаны расположение ионов в плоскости (100) и краевая дислокация, направленная вдоль $[100]$, с вектором Бюргерса вдоль $[0\bar{1}1]$ и плоскостью

скольжения $\{0\bar{1}1\}$. Можно считать, что лишняя полуплоскость a составлена из двух плоскостей (011), перпендикулярных плоскости скольжения (011). Эти две полуплоскости пересекаются с плоскостью чертежа (100) вдоль двух рядов ионов, положительных и отрицательных; поэтому условие электронейтральности выполняется. Это условие будет выполнено также, если удалить одну из плоскостей (010) или (010), т. е. с или с' на рис. 289, которые состоят из параллельных плоскости чертежа рядов чередующихся разноименных ионов; в этом случае отпадает необходимость в удалении двух рядов.

Края двух лишних полуплоскостей типа $(0\bar{1}1)$ лежат на разной высоте над плоскостью скольжения. Можно различить ряд нижних ионов вдоль линии краевой дислокации, параллельной ряду $[100]$, который состоит из ионов чередующихся знаков (рис. 290, а). Если краевая дислокация не прямолинейна, то при переходе ее из одной плоскости в другую образуются ступеньки на линии дислокаций. Если высота ступеньки равна четному числу межуатомных расстояний, то чередование знаков заряда ионов вдоль линии дислокации не меняется. Такая ступенька является нейтральной (рис. 290, б).

Ступенька, высота которой равна нечетному числу межуатомных расстояний, например одному, образует конфигурацию, в которой соседствуют два одноименно заряженных иона. Такая ступенька обладает эффективным зарядом и может адсорбировать ион противоположного знака; на рис. 290, в ступенька заряжена отрицательно.

Винтовые дислокации в структуре NaCl тоже имеют вектор Бюргерса $b = a/2 <110>$ (рис. 291). Электрически заряженные ступеньки на них не образуются.

Существование в решетке типа NaCl частичных дислокаций невозможно, потому что векторы Бюргерса, не являющиеся простыми векторами решетки, соединяли бы ионы разных знаков, а неизбежные при этом дефекты упаковки должны были бы приводить к соединению ионов одного знака. Энергия таких дефектов упаковки была бы чрезвычайно высока из-за электростатических сил взаимодействия.

В структуре NaCl возможны дислокационные реакции типа

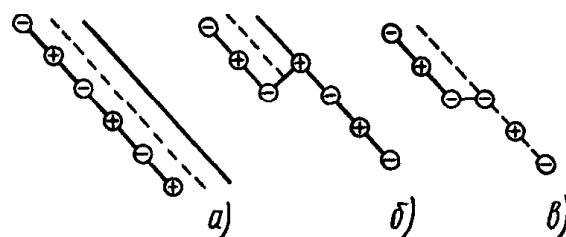
$$\frac{a}{2} [01\bar{1}] + \frac{a}{2} [\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{2} [\bar{1}10],$$

при которой две дислокации, лежащие в плоскостях $\{110\}$, встречаются вдоль линии $\langle 111 \rangle$ и соединяются, образуя краевую дислокацию с плоскостью скольжения $\{112\}$; эта плоскость не является плоскостью легкого скольжения, поэтому новая дислокация относительно неподвижна.

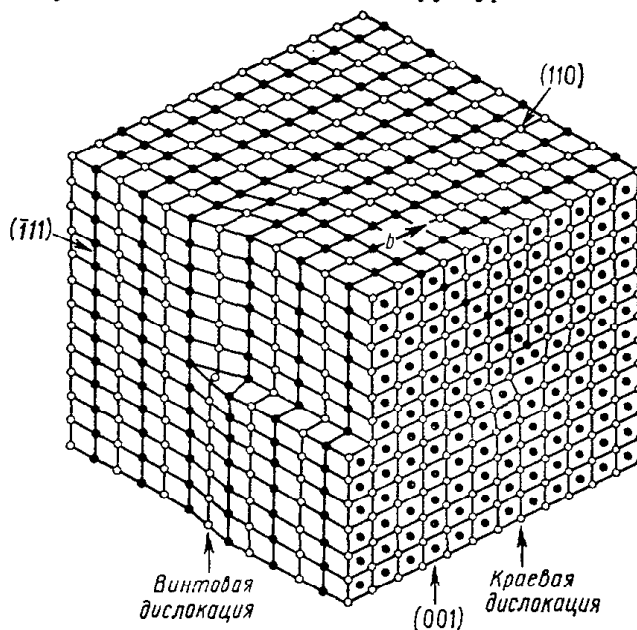
Дислокации в гексагональных плотно упакованных кристаллах

Плоскостью плотнейшей упаковки в гексагональной плотно упакованной решетке служит плоскость базиса (0001), а наиболее плотно упакованными направлениями — направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (см. рис. 269). Вектор Бюргерса полных дислокаций в этих направлениях имеет величину $a/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, мощность его равна $|b| = a$.

Система (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, называемая *базисным скольжением*, является наиболее распространенной системой скольжения в гексагональных кристаллах. Кроме того, возможны *пирамидальное скольжение* по системе $(10\bar{1}1) \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ и *призматическое скольжение* по системе $(10\bar{1}0) \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ (см. табл. 5.1).



290. Заряженные дислокации в структуре NaCl



291. Дислокации в структуре NaCl

Все возможные в гексагональной ячейке векторы Бюргерса можно увидеть, построив бипирамиду, аналогичную тетраэдру Томпсона для ГЦК-решеток. Ребрами этой бипирамиды служат векторы Бюргерса (рис. 292).

В базисной плоскости вдоль сторон треугольного основания бипирамиды лежат векторы $b = a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$, которым соответствуют стороны AB, BC, AC (рис. 292, а, б, в). Полным дислокациям с вектором Бюргерса, равным $c [0001]$, отвечает отрезок ST (рис. 292, в), а полным дислокациям типа $a/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ (рис. 292, г) отвечают суммы отрезков $ST + AB$, равные $c + a$.

Таблица 5.6

Векторы Бюргерса для дислокаций в гексагональных плотно упакованных структурах

	Тип дислокаций (см. рис. 292)					
	AB	ST	SA/TB	Aσ	σS	AS
Направление b	$[11\bar{2}0]$	$[000\bar{1}]$	$[11\bar{2}3]$	$[\bar{1}100]$	$[0001]$	$[\bar{2}203]$
Величина $ \mathbf{b} $	a	c	$\sqrt{c^2 + a^2}$	$a/\sqrt{3}$	$c/2$	$\sqrt{a^2/3 + c^2/4}$
Мощность дислокации b^2	a^2	$c^2 = 8a^2/3$	$11a^2/3$	$a^2/3$	$2a^2/3$	a^2

Поскольку все векторы $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ лежат в одной плоскости (0001), реакции между ними могут создать лишь сетку дислокаций в базисной плоскости (см. рис. 311).

В результате расщепления полных дислокаций в плоскости (0001) по реакции типа

$$\frac{a}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle \rightarrow \frac{a}{3} \langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{a}{3} \langle 1\bar{1}00 \rangle$$

или $AB \rightarrow A\sigma + \sigma B$

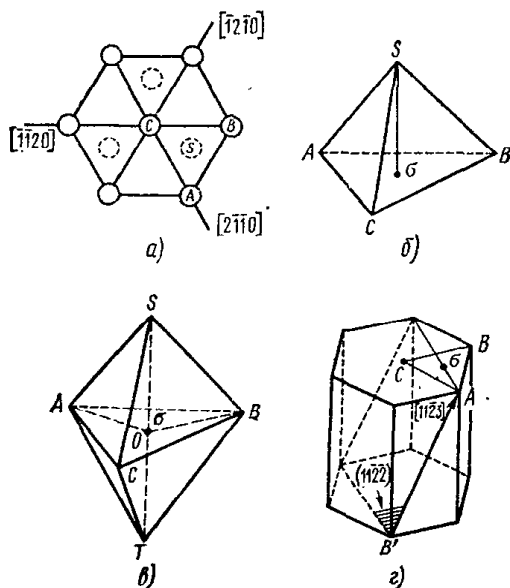
возникают частичные дислокации Шокли $A\sigma$, $B\sigma$, $C\sigma$ с плоскостью скольжения (0001). Кроме того, возможны частичные дислокации Франка, перпендикулярные плоскости базиса, с векторами Бюргерса $c/2 [0001]$, σS , σT . Наконец, суммы последних двух дислокаций типа $A\sigma + \sigma S = AS$ дают тоже частичные дислокации с вектором Бюргерса в направлении $\langle \bar{2}203 \rangle$.

Все типы дислокаций в гексагональной плотно упакованной решетке с параметрами c и a даны в табл. 5.6 ($c/a = 1,63$).

Дислокации в кристаллах со структурой вюрцита
(см. цветн. рис. XVI)

В структуре вюрцита, как и в структуре сфалерита, имеются двойные слои, состоящие из ионов Zn и S (рис. 293, см. также рис. 161).

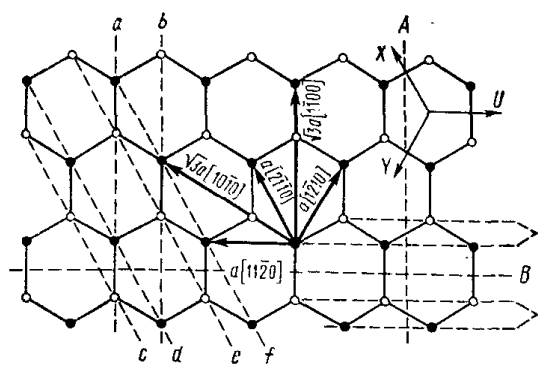
Основной вектор Бюргерса $\mathbf{b} = a\langle 11\bar{2}0 \rangle$, т. е. ребро AB на рис. 292 отвечает трем полным дислокациям: краевой, 60-градусной и 30-градусной



292.

Построение тетраэдра Томпсона для гексагональной плотно упакованной структуры:

a — основные атомы и векторы; светлые кружки — атомы в плоскости базиса (0001), пунктирные кружки — атомы на высоте $c/2$; б, в — пирамида и бипирамида из векторов Бюргерса; г — расположение вектора $[11\bar{2}3]$ в гексагональной ячейке



293.

Плоскость базиса (0001) в структуре вюрцита:

A, B — сечения плоскости базиса возможными плоскостями скольжения. a—f — возможные направления линий дислокаций и векторов Бюргерса

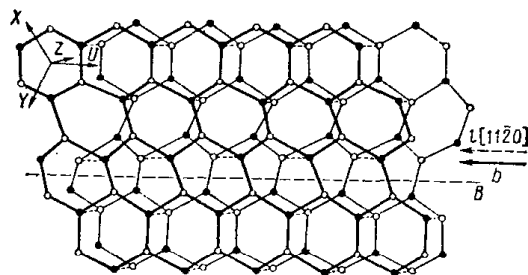
с плоскостью скольжения (0001), а также винтовой и краевой с линией дислокации l [0001] (рис. 294).

С вектором Бюргерса вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ (рис. 295) можно образовать три полные дислокации: винтовую и две краевые с плоскостью скольжения, параллельной (0001). Вектор типа $A\sigma$ (см. рис. 292) может являться вектором Бюргерса частичной дислокации Шокли, а ребро типа AS — вектором Бюргерса частичной дислокации Франка.

Используя все векторы Бюргерса, возможные в гексагональной решетке, и учитывая, что в структуре вюрцита, как и сфалерита, имеются двойные слои, можно вывести все типы полных дислокаций (табл. 5.7). Как и в алмазе и сфалерите, здесь тоже могут появляться оборванные связи (рис. 296).

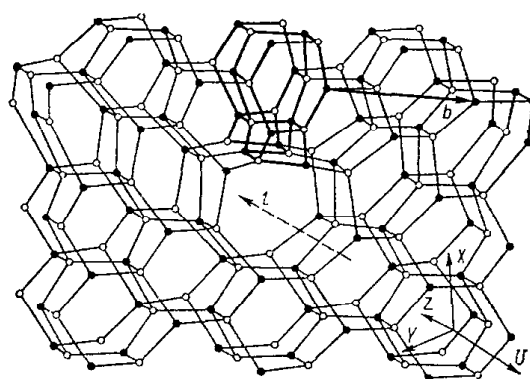
Дислокации, которые имеют краевую компоненту и у которых плоскость скольжения — базис, могут быть α - или β -дислокациями, так как из-за полярности направления [0001] оборванная плоскость может оканчиваться катионами либо анионами.

В структуре вюрцита также возможно существование частичных дислокаций с образованием дефекта упаковки.



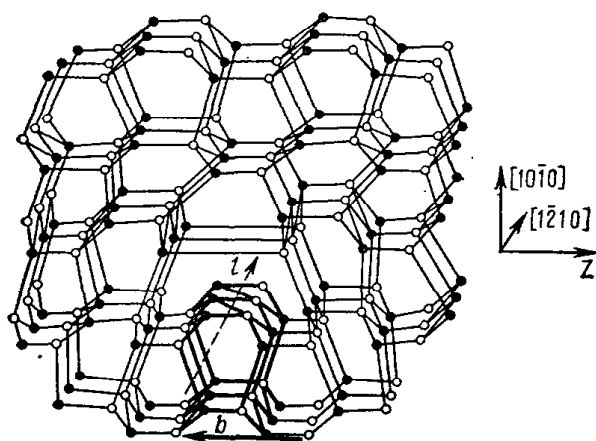
294.

Винтовая дислокация с вектором Бюргерса $b = a \langle 11\bar{2}0 \rangle$ в структуре вюрцита



295.

Краевая дислокация с вектором Бюргерса $b = a\sqrt{3} \langle 0110 \rangle$ и $l[0001]$ в структуре вюрцита



296.

Краевая дислокация с вектором Бюргерса $b = c[0001]$ и $l[1\bar{1}00]$ в структуре вюрцита

Таблица 5.7

Дислокации в структуре вюрцита

Тип дислокации	Направления		Плоскость скольжения	Мощность дислокации, b^2	Число оборванных связей на параметр вдоль линии дислокации
	линии дислокации l	вектора Бюргерса b			
Винтовая	$[1\bar{1}20]$	$[11\bar{2}0]$	—	a^2	0
»	$[1\bar{1}00]$	$[1\bar{1}00]$	—	$3a^2$	0
Краевая	$[2110]$	$[01\bar{1}0]$	(0001)	$3a^2$	2
»	$[1\bar{1}00]$	$[11\bar{2}0]$	»	a^2	2
60-градусная	$[2110]$	$[11\bar{2}0]$	»	a^2	1
30-градусная	$[1\bar{1}00]$	$[2110]$	»	a^2	1
Краевая	$[0001]$	$[11\bar{2}0]$	($1\bar{1}00$)	a^2	0
»	$[0001]$	$[01\bar{1}0]$	(2110)	$3a^2$	0
Винтовая	$[0001]$	$[0001]$	—	c^2	0
Краевая	$[1\bar{1}00]$	$[0001]$	($11\bar{2}0$)	c^2	0
»	$[1\bar{2}10]$	$[0001]$	($10\bar{1}0$)	c^2	0

§ 62. ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ ДИСЛОКАЦИИ.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ДРУГ С ДРУГОМ И С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Вследствие образования дислокаций кристаллическая решетка упруго деформируется и вокруг дислокации создается поле упругих напряжений. Эти напряжения вычисляются в предположении о сплошной упругой среде, что недопустимо в области, близко прилегающей к ядру дислокации.

Если краевую дислокацию в сплошной упругой среде рассматривать в прямоугольной системе координат, у которой ось X параллельна вектору Бюргерса, ось Z совпадает с линией дислокации, а ось Y нормальна к плоскости скольжения, то компоненты поля напряжений (см. рис. 214) этой дислокации в точке с координатами x , y будут

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \\ \sigma_y &= \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \\ \sigma_z &= \mu(\sigma_x + \sigma_y), \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

здесь σ — нормальные, τ — касательные напряжения, G — модуль сдвига, μ — коэффициент Пуассона; краевая дислокация находится в начале координат.

Часто удобнее применять цилиндрическую систему координат, в которой ось Z совпадает с линией дислокации, радиус r отсчитывается от линии дислокации, а угол θ — от направления вектора Бюргерса b . В такой системе координат распределение радиальных σ_r , тангенциальных τ_{θ} и

касательных $\tau_{r\theta}$ напряжений вокруг краевой дислокации определяется формулами

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r = \tau_{\theta} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \frac{\sin \theta}{r}, \\ \tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \frac{\cos \theta}{r}, \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.8a)$$

Для винтовой дислокации соответственно

$$\left. \begin{aligned} \tau_{xz} = \tau_{zx} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2}, \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}, \\ \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{yx} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

или в полярных координатах

$$\left. \begin{aligned} \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= \frac{Gb}{2\pi r}, \\ \sigma_r = \sigma_{\theta} = \sigma_z = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} &= \\ = \tau_{rz} = \tau_{zr} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.9a)$$

Как видно из формул (5.8), (5.9), поля напряжений, создаваемых дислокациями, убывают обратно пропорционально расстоянию от дислокации. Поле краевой дислокации не обладает радиальной симметрией: по одну сторону от плоскости скольжения имеются сжимающие, а по другую сторону — растягивающие напряжения; распределение их для положительной дислокации обратно распределению для отрицательной. Поле винтовой дислокации имеет осевую симметрию относительно линии дислокации и не зависит от θ .

Поля напряжений, создаваемые дислокациями, обуславливают взаимодействие между дислокациями. Из-за действия этих напряжений одноименные дислокации, расположенные в одной и той же плоскости скольжения, отталкиваются, разноименные —

притягиваются и могут аннигилировать.

Сила, действующая со стороны краевой дислокации на другую краевую дислокацию, расположенную в параллельной плоскости скольжения, вычисляется по формуле (5.3), если в нее подставить величину τ из формулы (5.8). В системе координат, начало которой совмещено с первой дислокацией, а через x и y обозначены координаты второй дислокации, компоненты f_x и f_y взаимодействия между параллельными краевыми дислокациями, рассчитанные на единицу длины дислокации, равны

$$\begin{aligned} f_x &= \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ f_y &= \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

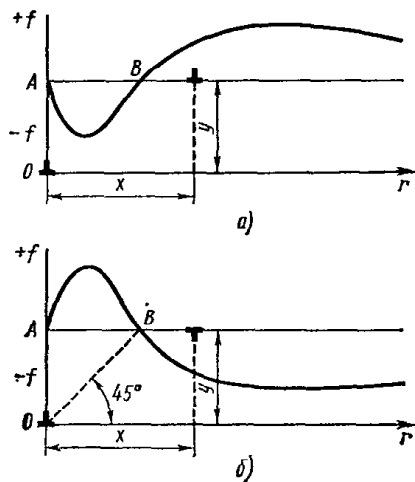
Компонента f_x расположена в плоскости скольжения, f_y перпендикулярна этой плоскости. Соответственно в полярных координатах радиальная компонента

$$\begin{aligned} f_r &= f_x \cos \theta + f_y \sin \theta = \\ &= \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \frac{1}{r}, \end{aligned} \quad (5.10a)$$

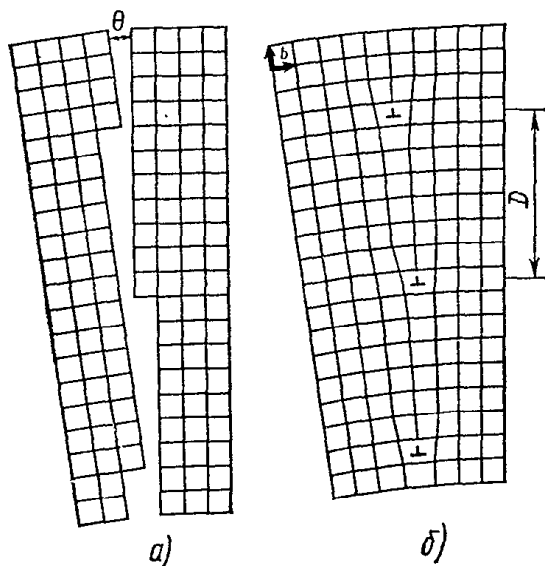
тангенциальная компонента

$$f_{\theta} = f_y \cos \theta - f_x \sin \theta = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \frac{\sin 2\theta}{r}. \quad (5.10b)$$

Как видно из этих формул, сила взаимодействия между параллельными краевыми дислокациями обратно пропорциональна расстоянию между ними. Так как краевые дислокации могут перемещаться скольжением только вдоль плоскости скольжения, определяющую роль играет тангенциальная компонента силы (5.10b). На рис. 297 показана зависимость этой силы от расстояния между дислокациями x при расстоянии между



297. Зависимость силы взаимодействия между параллельными краевыми дислокациями в параллельных плоскостях скольжения от расстояния между дислокациями: одноименными (а) и разноименными (б)



298. Схема малоугловой дислокационной границы, разделяющей два блока:
а — два блока порознь; б — соединение блоков и вертикальная стенка дислокаций на границе

плоскостями скольжения y . Видно, что $f=0$ для двух положений дислокации:

1) в точке B , т. е. при $x=y$, но это равновесие неустойчивое, так как при небольшом отклонении от B возника-

ют силы, стремящиеся удалить дислокацию;

2) в точке A , т. е. при $x=0$, равновесие устойчиво, так как при отклонении от точки A возникают силы, стремящиеся вернуть дислокацию в точку A .

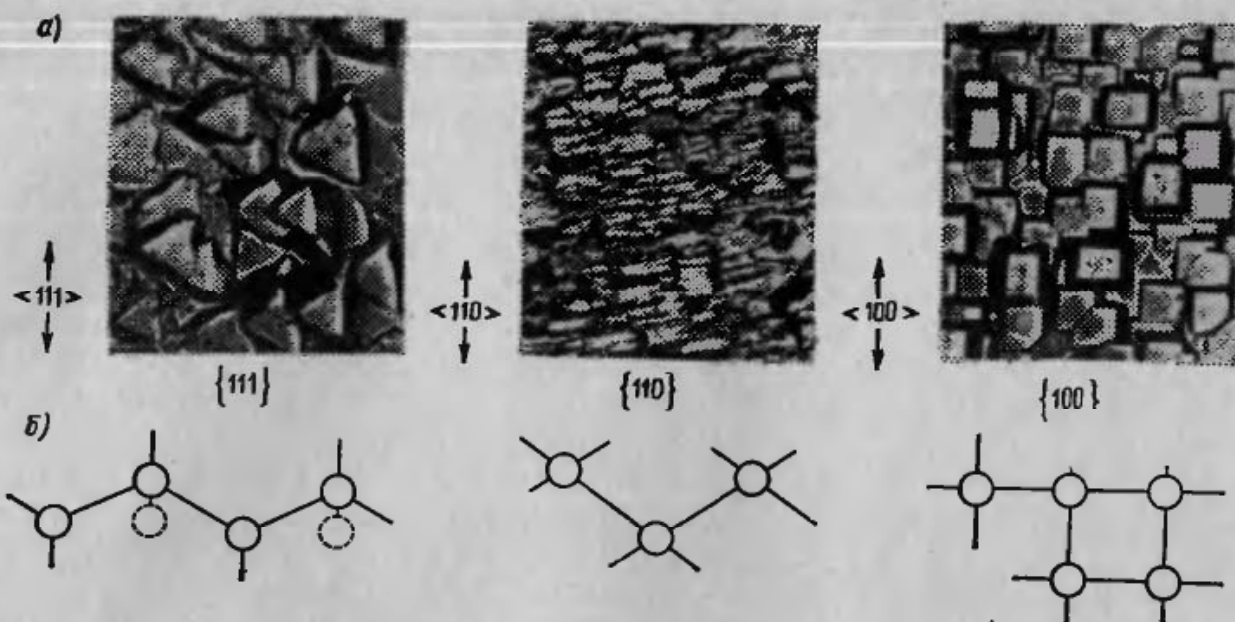
Поэтому система одноименных краевых дислокаций в параллельных плоскостях скольжения механически наиболее устойчива, когда дислокации расположены одна над другой (в положении A на рис. 297) и образуют *дислокационную стенку* (рис. 298). Такие стабильные конфигурации дислокаций, или *малоугловые границы*, обычно разделяют области кристалла, ориентация которых отличается друг от друга очень незначительно. В пределах такой области, или *блока*, кристаллическая структура может считаться идеальной, на границе же существует легкая разориентировка решетки, в результате чего образуется ряд дислокаций. В любом реальном кристалле наблюдаются обычно блоки размером 10^{-6} — 10^{-7} м, разориентированные (от нескольких угловых секунд до 3 — 5°) и разделенные малоугловыми границами. Угол между направлениями ориентации двух блоков определяется по формуле

$$\operatorname{tg} \theta \approx \theta = b/D,$$

где b — модуль вектора Бюргерса краевых дислокаций, D — расстояние между ними, измеренное вдоль малоугловой границы (см. рис. 298 и 300).

Наличие блоков и дислокационных стенок сильно влияет на многие свойства кристалла: электропроводность, поглощение ультразвука, когерентность светового пучка, проходящего через кристалл, и т. д.

Из формул (5.9) следует, в частности, что если $y=0$, т. е. дислокации находятся в одной и той же плоскости скольжения, то одноименные дислокации расходятся, а разноименные



сближаются, подходя вплотную друг к другу, и аннигилируют: две экстраплоскости сливаются в единую полную атомную плоскость.

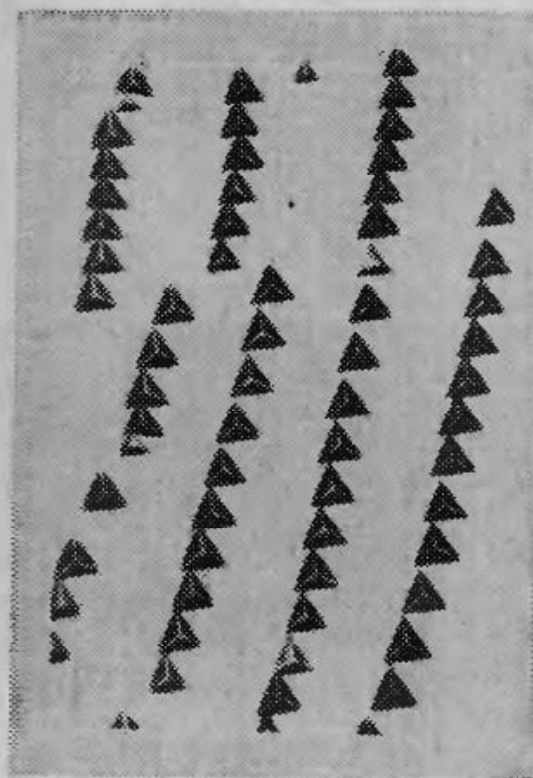
299. Фигуры травления на гранях $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$ кристалла германия (а) и схема расположения атомов на тех же гранях (б)

§ 63. МЕТОДЫ НАБЛЮДЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

Большинство методов экспериментального наблюдения дислокаций основано на регистрации напряжений или искажений в решетке, обусловленных дислокацией.

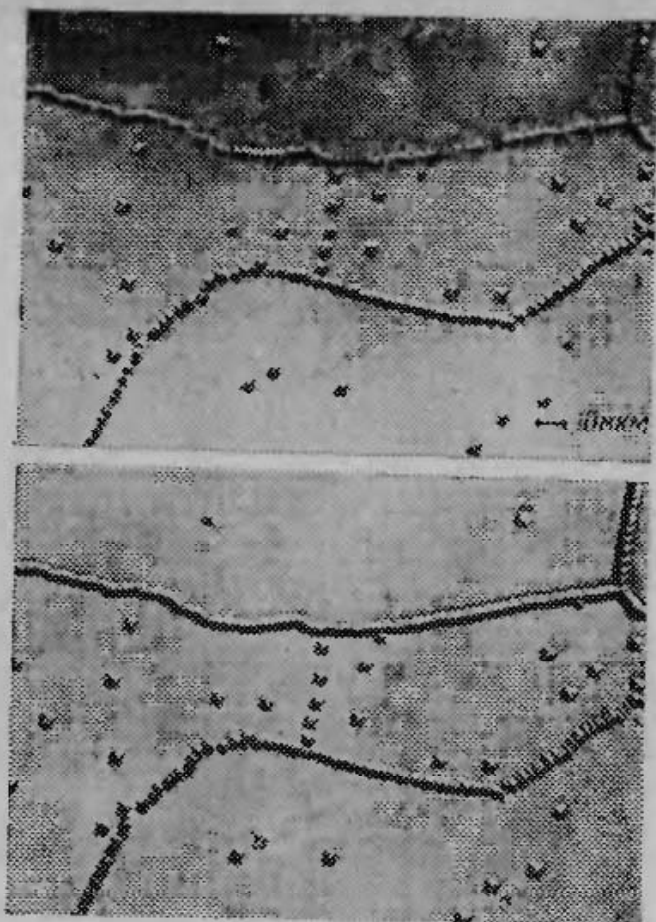
Метод избирательного травления

Избирательное травление — обработка поверхности кристалла специально подобранным химическим реактивом, в результате действия которого на поверхности образуются мелкие ямки (или бугорки), называемые *фигурами травления*. Огранка фигуры травления зависит от симметрии грани кристалла (рис. 299; ср. с рис. 86 и 88). Фигуры травления образуются в тех местах, где на поверхность кристалла выходит дислокация и, значит, структура кристалла нарушена. Расположение и число фигур травления характеризуют дислокационную структуру кристалла (рис. 300). По числу ямок



300. Ряды фигур травления вдоль малоугловых границ в кристалле олова
Увеличение 600х

травления на 1 см² площади определяют плотность дислокаций.



301.
 Фигуры травления на парных поверхностях
 раскола по спайности кристалла LiF
 Увеличение 300х

Соответствие каждой фигуры травления месту выхода дислокации может быть показано с помощью одного из следующих методов.

Послойное травление. Протравленную поверхность кристалла с образовавшимися на ней фигурами травления фотографируют и после этого сполIROвывают с нее тонкий слой так, чтобы при этом не нарушалась дислокационная структура поверхности. Механическая полировка здесь непригодна, потому что при механической шлифовке или полировке создаются новые дислокации; применять можно лишь химическую или ионную полировку. После полировки производят повторное травление той же поверхности тем же травителем и сравнивают полученную картину с

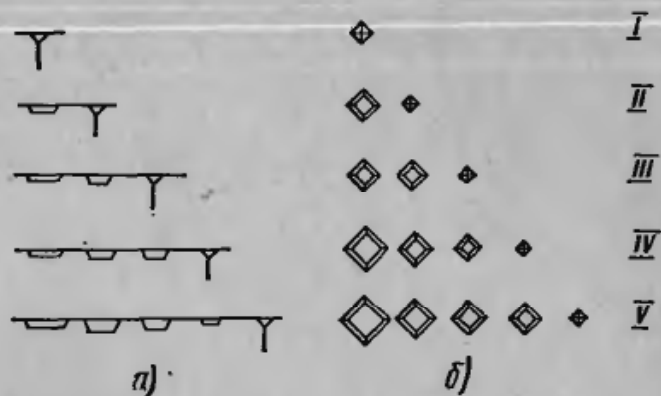
предыдущей. Так как дислокация — линейный дефект, протяженный в глубь кристалла, то новые фигуры травления должны оказаться практически на тех же местах, где они были раньше, если они действительно отвечают выходам дислокаций. Если же фигуры травления соответствуют не дислокациям, а поверхностным или каким-либо другим дефектам, то новое расположение фигур травления не повторяет старое.

Метод сравнения парных поверхностей раскола по спайности. Если расколоть кристалл по плоскости спайности и протравить две парные поверхности раскола, то дислокации, пересекающие поверхность раскола, должны дать зеркально-симметричную картину соответствующих фигур травления, что и наблюдается в действительности (рис. 301). Метод сравнения парных граней очень удобен для регистрации изменения дислокационной структуры кристалла в результате каких-либо внешних воздействий. Например, раскалывая кристалл по спайности, подвергают затем одну из полученных половинок кристалла пластической деформации и сравнивают распределение дислокаций на деформированной и недеформированной половинах образца.

По фигурам травления можно наблюдать за движением дислокаций. Протравим поверхность кристалла и найдем на ней фигуры травления. Затем подвергнем кристалл действию внешнего напряжения. В результате дислокация сдвинется со своего места. Вторично протравим прежним травителем ту же грань кристалла. Так как на ее поверхности уже имелись ямки травления, они будут растворяться интенсивнее, чем окружающие их участки. Однако теперь в этом месте нет выхода дислокации, поэтому ямка травления будет увеличи-

ваться не вглубь, а только вширь. На месте прежней фигуры травления образуется расширившаяся, но неглубокая фигура травления. В отличие от нее на том месте, где теперь выходит дислокация, образуется новая ямка травления, которую по виду легко отличить от старой: новая фигура травления мельче, но глубже тех, которые возникли на месте старых. Таким образом, при повторном травлении видны плоские большие фигуры в тех местах, где дислокация была, но теперь оттуда ушла, и мелкие остроконечные фигуры в тех местах, где дислокация теперь выходит на поверхность кристалла, т. е. куда она перешла (рис. 302). Сравнение старых и новых фигур травления по их положениям на грани кристалла позволяет проследить путь, пройденный дислокацией, а одновременное измерение длительности процесса позволяет определить скорость перемещения дислокаций (рис. 302, 303). Так, на рис. 304 показано расширение дислокационной петли в кристалле КВг, которое произошло под действием мгновенной нагрузки 7 МПа в течение $5 \cdot 10^{-5}$ с.

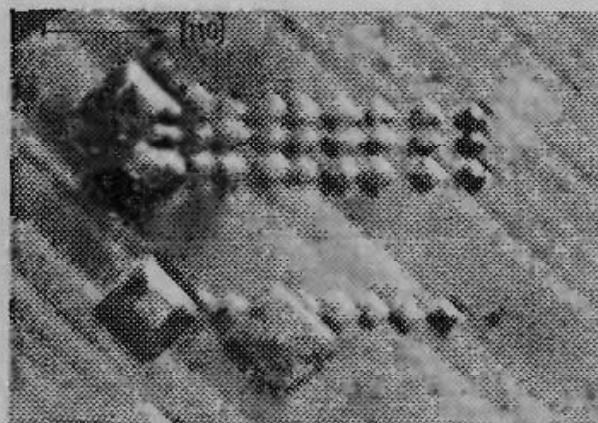
По фигурам травления можно наглядно проследить за образованием и движением дислокаций в процессе пластической деформации. На рис. 305 видна «звезда фигур травления» на грани (100) кристалла фтористого лития, образовавшаяся около того места, где на грань кристалла действовала сосредоточенная нагрузка. В центре звезды виден темный ромбик — отпечаток четырехгранной алмазной пирамиды, вдавившейся в кристалл и создавшей пластическую деформацию (такие отпечатки индентора на нетравленной грани кристалла показаны на рис. 248). В пластически деформированной области создано множество дислокаций, движущихся по плоскостям скольжения.



302.

Схема формирования фигур травления на последовательных этапах (I—V) движения краевой дислокации:

а — вид сбоку, б — сверху

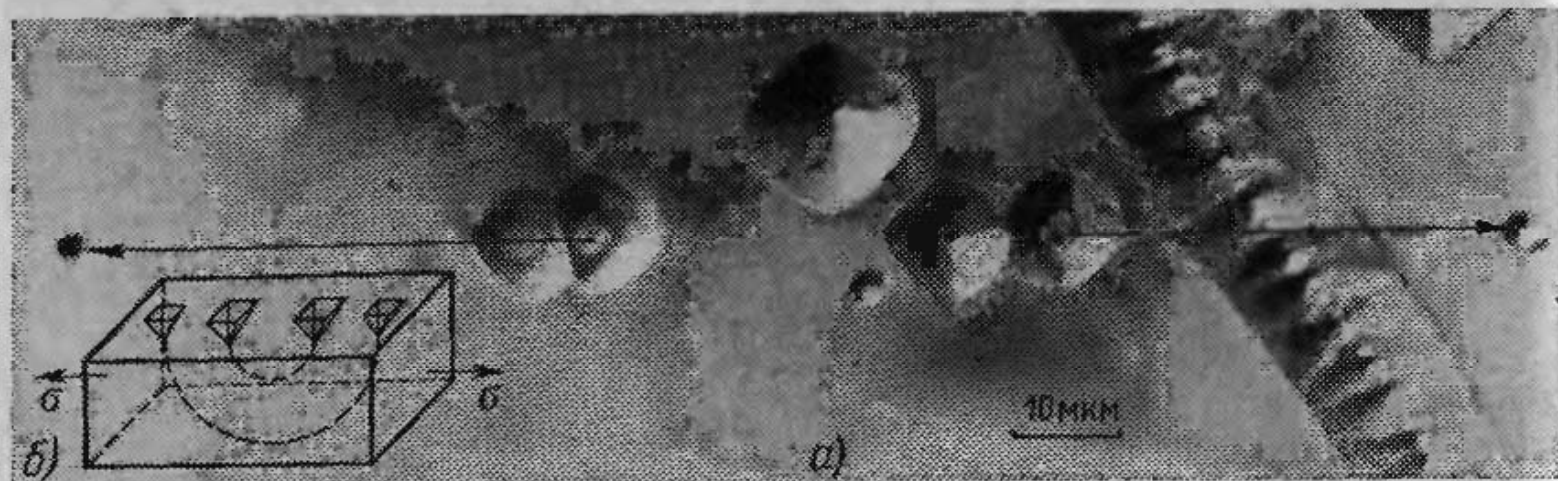


303.

Фигуры травления на грани (100) кристалла LiF, иллюстрирующие движение дислокаций (см. схему рис. 302)

Увеличение 300х

В кристаллах фтористого лития, как и во всех кубических кристаллах со структурой каменной соли, система скольжения $\{110\} \langle 110 \rangle$. Плоскостей скольжения $\{110\}$ имеется 12, а на грань куба (100) выходит шесть



304.

Движение дислокационной петли в кристалле KBr:

а — фотография фигур травления, *б* — схема

Стрелками показано направление перемещения дислокаций; справа видна малоугловая граница блока

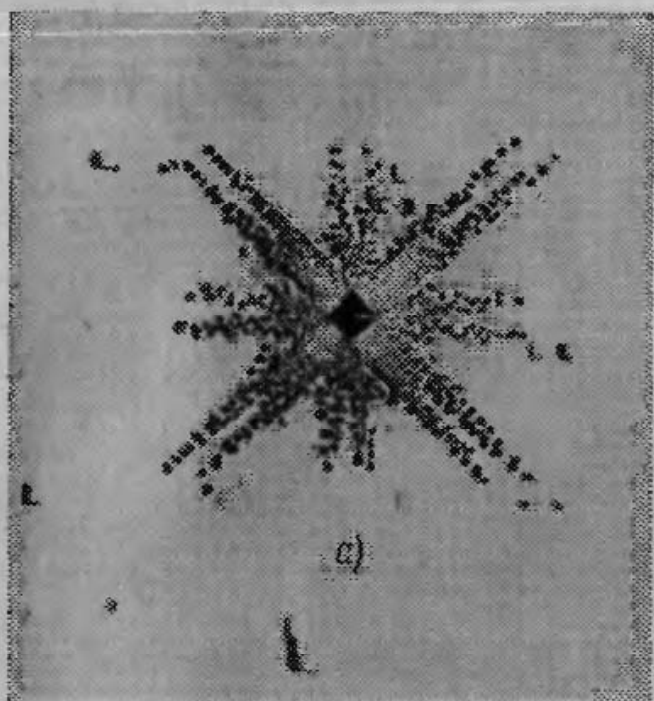
таких плоскостей: две нормально к грани, а четыре, пересекающиеся друг с другом, — под углом 45° . Скопления дислокаций в этих плоскостях скольжения выявляются в виде рядов фигур травления, образующих звезду. Длинные, параллельные $\langle 100 \rangle$ лучи этой звезды отвечают скоплениям краевых дислокаций, короткие, диагональные — винтовым дислокациям. Форма и ориентировка звезды не зависят ни от формы, ни от ориентировки вдавливавшейся пирамиды, а только от ориентировки плоскостей скольжения в кристалле. Длина лучей звезды фигур травления — характерный параметр вещества, по которому можно судить о подвижности дислокаций, а следовательно, и о пластичности кристалла. Если кристалл упрочнен введенной в него при росте примесью или если в нем под действием облучения возникли радиационные точечные дефекты, то при той же нагрузке образуется звезда с более короткими лучами. Это значит, что примесные или радиационные точечные дефекты, взаимодействуя с полем напряжений дислокации, уменьшают ее подвижность. По размеру

звезды фигур травления можно судить о пластичности и прочности кристалла и о влиянии точечных дефектов на движение дислокаций.

Определение плотности дислокаций по фигурам травления является основным промышленным методом контроля качества кристалла, но этот метод применим лишь для кристаллов с плотностью дислокаций, меньшей, чем $(10^6 - 10^7) \text{ см}^{-2}$. При большей плотности дислокаций уже не удастся различить отдельные фигуры травления, они все сливаются друг с другом.

Еще более нагляден, но и более сложен по технике эксперимента метод декорирования, в котором дислокации делаются видимыми, потому что на них осаждаются чужеродные частицы (см. рис. 306). Так, если кристалл кремния подвергнуть отжигу в парах золота, то частицы золота осаждаются вдоль дислокационных стенок, делая их видимыми. В отличие от метода травления метод декорирования позволяет наблюдать дислокационную структуру не только на поверхности, но и в глубине кристалла. На рис. 306 видны два отрезка одной дислокационной петли и рождаемые ими новые дислокационные петли. Такая конфигурация называется источником Франка — Рида.

Недостатком метода декорирования является то, что дислокация, на которой выделялись частицы, уже не мо-



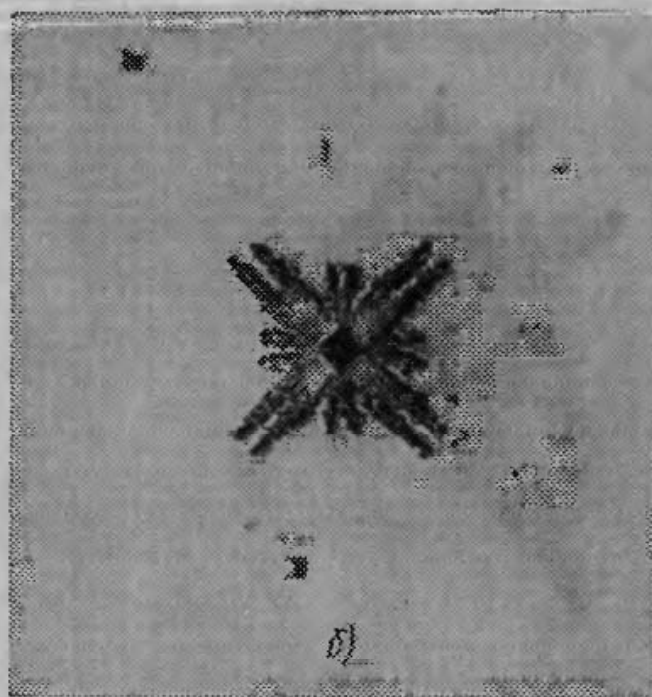
305.
Звезда фигур травления на грани (001) кристалла LiF: необлученного (a) и облученного (б)

Увеличение 300X

жет двигаться. Поэтому метод декорирования непригоден для наблюдения за изменением дислокационной структуры, но в сочетании с травлением он дает возможность сопоставить распределение дислокаций на поверхности с их распределением в глубине кристалла.

Метод фотоупругости

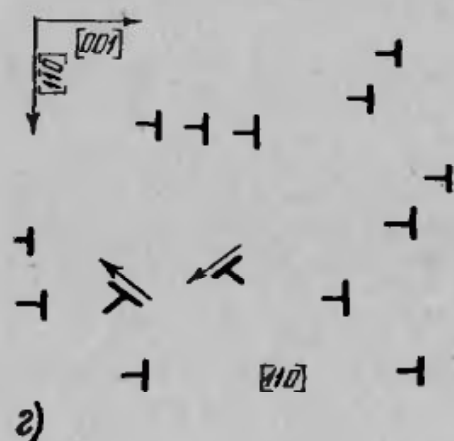
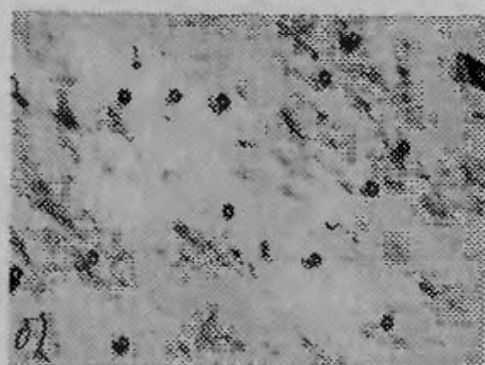
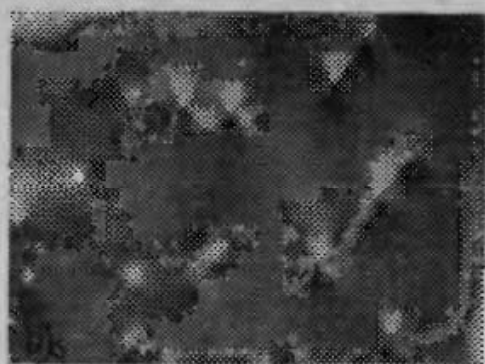
Собственные поля напряжений дислокации, складываясь, создают заметные концентрации напряжений внутри кристалла, которые можно наблюдать благодаря пьзооптическому эффекту (фотоупругости). Этот метод особенно удобен для исследования дислокаций в кубических кристаллах, которые в ненапряженном состоянии оптически изотропны. Поля напряжений дислокаций в них регистрируются по возникающему двойному лучепреломлению. На рис. 307 показано распределение дислокаций в кристаллической пластинке кремния, регистрируе-



306.
Источник дислокаций в кристалле кремния, выявленный методом декорирования
Увеличение 600X

мое по методу травления, методу декорирования и по двойному лучепреломлению. Видно, что во всех случаях картины распределения дислокаций совпадают.

По двойному лучепреломлению в поляризованном свете можно выявить характерную картину распределения напряжений вокруг отдельной дислокации, описываемого формулами

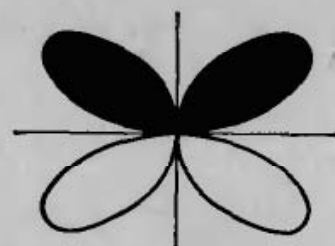


307.

Дислокационная структура пластинки кремния, выявленная различными методами:

a — напряжения вокруг дислокаций, видимые по двойному лучепреломлению в поляризованном свете; *b* — ямки травления на поверхности образца; *в* — декорированные дислокации; *г* — схема расположения дислокаций в образце

Стрелки указывают направления краевых компонент



308.

Расчетные поля напряжений вокруг отдельных краевых дислокаций в кристалле граната



309.

Поля напряжений вокруг отдельных краевых дислокаций в кристалле граната, экспериментально наблюдаемые в поляризованном свете

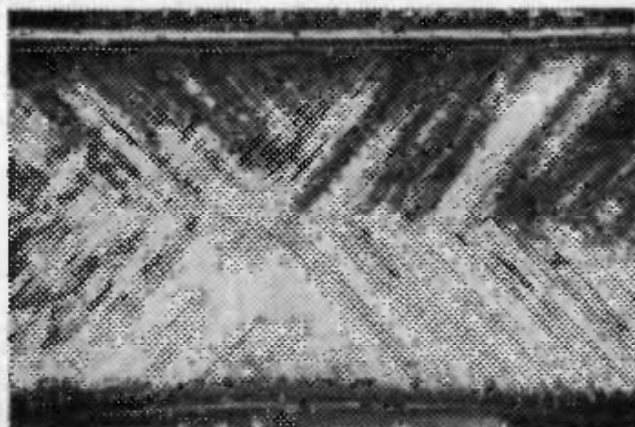
(5.6) — (5.8) (рис. 308 и 309). Ряды дислокаций, скопившихся в плоскостях скольжения или в доменных стенках, видны в поляризованном свете как *полосы двойного лучепреломления* (рис. 310).

Электронная микроскопия и рентгеновские методы

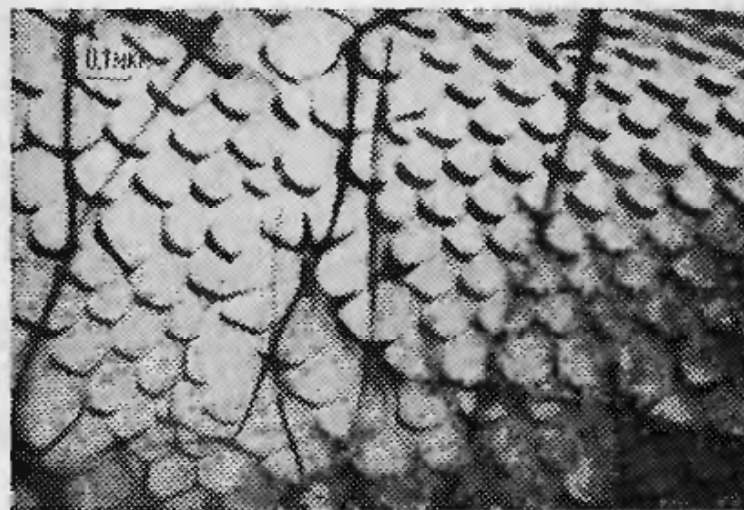
Это самые мощные из экспериментальных методов прямого наблюдения дислокаций.

Метод наблюдения дислокаций с помощью электронного микроскопа, применяемый очень широко, основан на эффекте дислокационного контраста, возникающего из-за взаимодействия электронного пучка со смещенными атомами в поле напряжений вокруг дефекта решетки. Вследствие интерференции между проходящими и дифрагированным электронными пучками в электронном микроскопе удастся увидеть изображение линий дислокаций, дефектов упаковки, дислокационных рядов и стенок.

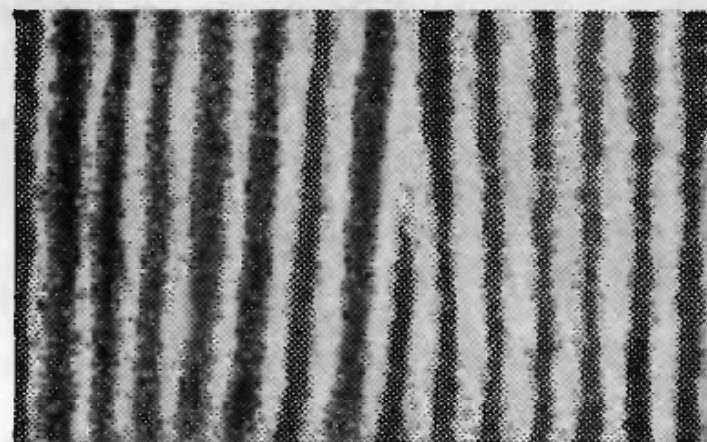
Возможности этого метода ограничены шириной пучка, позволяющей исследовать лишь небольшой участок кристалла, и, главное, тем, что можно исследовать материалы лишь в виде тонких пленок толщиной не больше 100—500 нм. Для получения такой пленки материал прокатывается до тонкой фольги или утоньшается другими методами: резкой, механической или химической полировкой. Однако при всех этих обработках в пленку вносятся новые дефекты, поэтому дислокационная структура пленки не соответствует структуре массивного образца, т. е. по получаемой картине нельзя однозначно судить о структуре исходного кристалла. Лучшие результаты получаются при исследовании выращенных тонких эпитаксиальных (см. § 70) пленок, однако и здесь возникают специфические трудности, связанные с тем, что в таких тонких пленках влияние поверхности на образование и движение дефектов значительно больше и качественно иное, чем в массивных образцах, которые можно считать по сравнению с дислокацией практически бесконечными. Тем не менее методом электронной микроскопии получены основные данные о дислокационной структуре многих веществ, движении дислокаций, дефектах упаковки и взаимодействии различных де-



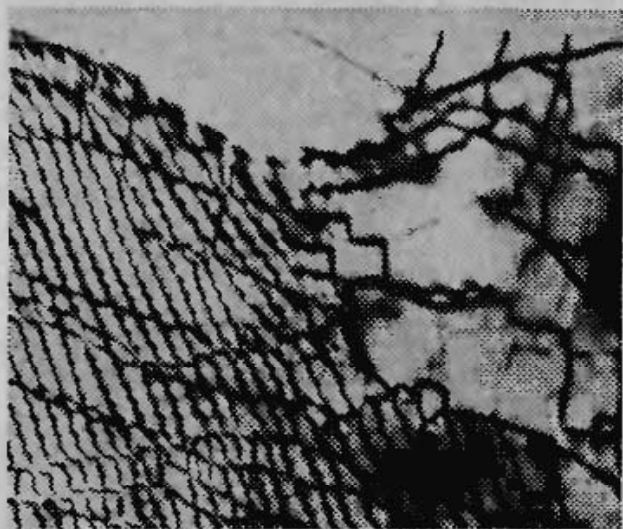
310.
Полосы двупреломления вдоль плоскостей скольжения $\{110\}$ в изогнутом кристалле фотористого лития
Увеличение 60X



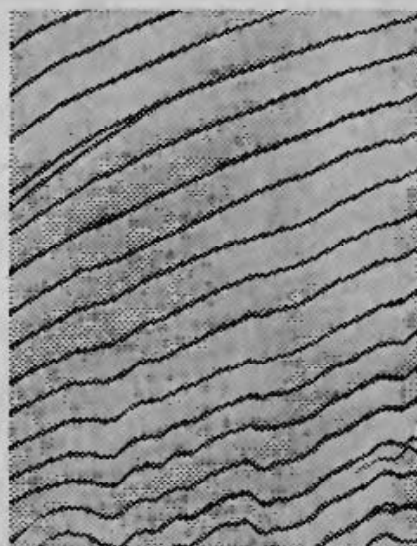
311.
Сетки дислокаций в плоскости (0001) в кристалле цинка
Снято в электронном микроскопе



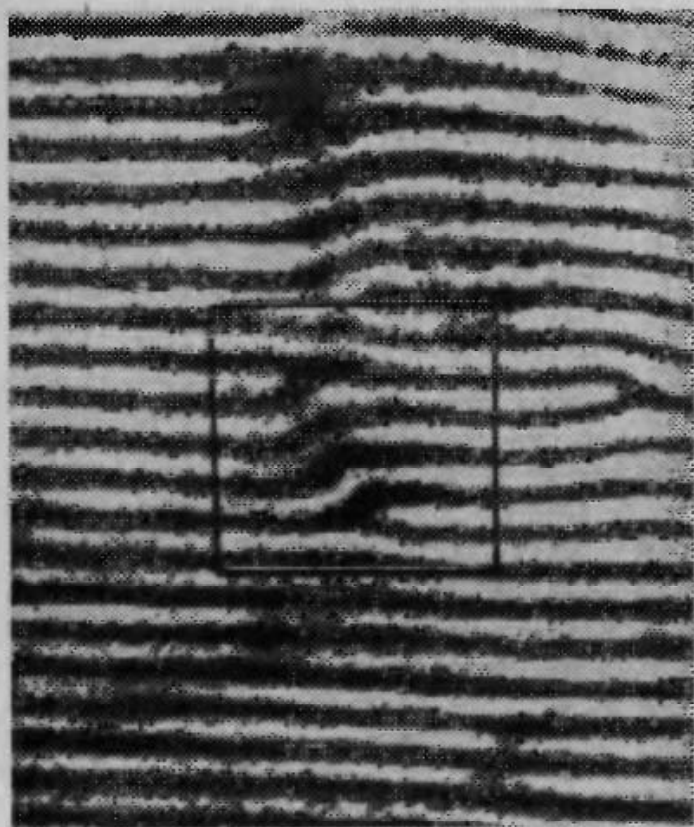
312.
Ряды атомов и красная дислокация в кристалле CuS
Снято в электронном микроскопе



313.
Сетка дислокаций в кристалле кремнистого железа
Снято в электронном микроскопе (164000X)



315.
Дислокации в кристалле кремния толщиной 0,5 мм
Снято по методу рентгеновской топографии



314.
Ряды атомов и дислокации в тонкой пленке палладия, напыленной на монокристалл золота
Снято в электронном микроскопе

фектов решетки друг с другом (рис. 311—314). С помощью электронного микроскопа удается разрешать отдельные плоскости решетки и непосредственно видеть отдельные дислокации (см. рис. 314).

Метод рентгеновской топографии

Он дает возможность исследовать толстые и достаточно большие образцы. В этом методе используется брэгговское рентгеновское отражение, а дифракционный контраст получается из-за того, что локальная деформация решетки, связанная с дефектом, изменяет условия отражения и рассеяния рентгеновских лучей. Интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка вблизи дефекта уменьшается, вследствие чего дефект виден как темная линия на общем светлом фоне (рис. 315).

Эти и многие другие, прямые или косвенные, методы позволяют видеть дислокации на поверхности или в объеме образца, следить за их движением и взаимодействием.

VI. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

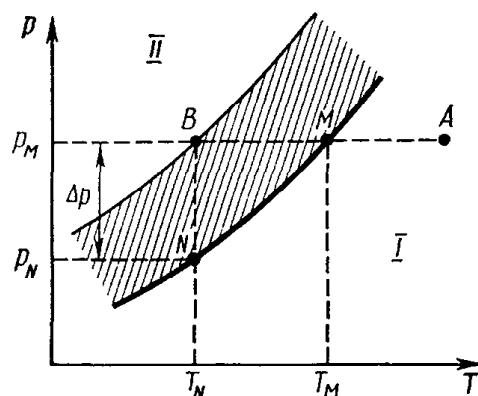
§ 64. ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллическое вещество может образовываться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов, из стеклообразного (аморфного) состояния или же путем перекристаллизации из другой кристаллической фазы. Переход в кристаллическое состояние — это качественный скачок, который начинается при строго определенной температуре кристаллизации.

Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе. Первый этап — это возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Второй этап — дальнейший рост этого зародыша.

Условием для возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является наличие переохлаждения или пересыщения. Рассмотрим p - T -диаграмму, т. е. связь между давлением p и термодинамической температурой T при постоянном объеме для случая существования неупорядоченной фазы I, например пара, и кристаллической фазы II (рис. 316). Линия MN — линия равновесия кристалл-пар разграничивает эти области. Для всех точек, лежащих на ней, обе фазы сосуществуют в равновесии.

Пусть температура пара падает от A к M , в точке M обе фазы находятся в равновесии. При дальнейшем понижении температуры (от M к B) пересекается линия равновесия; если бы существовал готовый кристалл, он в этом состоянии стал бы расти. Но новые кристаллы здесь еще не возникают, хотя фаза I в этой области становится метастабильной, или пересыщенной. Степень пересыщения в точке B измеряется разностью давлений $p_M - p_N = \Delta p$. Если нет кристалла, который мог бы служить зародышем, спонтанное (самопроизвольное) возникновение зародышей в газовой фазе начинается только при достаточном пересыщении, т. е. не в точке M , а в B , не при температуре T_M , а при



316. К объяснению вероятности образования зародышей новой фазы

переохлаждении до температуры T_N , которой отвечает равновесное давление p_N .

Кристаллизацию из пересыщенного раствора рассмотрим с помощью диаграммы $c-T$, т. е. концентрация — температура; в этом случае на рис. 316 по оси ординат нужно отложить не p , а c . Зародыши кристаллической фазы образуются лишь при наличии пересыщения, характеризуемого разностью концентраций $\Delta c = c_M - c_N$, где c_M — концентрация пересыщенного, c_N — насыщенного раствора.

Для того чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, нужно затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации, необходимой для образования зародыша новой фазы, зависит от числа n частиц (атомов, молекул, ионов), из которых складывается зародыш. При некотором значении n достигается критическая величина зародыша, после чего он может расти спонтанно, вырастая в кристалл. Работа образования зародыша рассчитывается как разность энергии, которую необходимо затратить на создание поверхности раздела двух фаз — стабильной (кристалл) и метастабильной (среда), и уменьшения свободной энергии системы, обусловленного тем, что кристаллическому состоянию соответствует внутренняя энергия, наименьшая по сравнению с газом или жидкостью; первая из этих энергий пропорциональна площади поверхности зародыша, вторая — его объему. Если зародыш достиг критической величины, кристаллизация дальше идет спонтанно, так как она сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Вероятность образования зародышей зависит от степени переохлаждения (или пересыщения): если эта степень незначительна, то вероятность зарождения новой фазы может быть

крайне малой, т. е. практически зарождение не начнется. Стекла и немногие аморфные минералы, затвердевшие не закристаллизовавшись, — это метастабильные системы с крайне малой вероятностью зарождения кристаллической фазы.

В отличие от описанного *гомогенного* зарождения, т. е. самопроизвольного образования зародыша кристаллизации внутри метастабильной фазы, при *гетерогенном* зарождении зародыши образуются на частицах другой фазы — пылинках, частицах примеси или на стенках сосуда, на инородных предметах, в частности, на введенных в расплав или раствор кристалликах, от которых начинается рост нового кристалла, — так называемых *затравках*. В промышленных методах кристаллизации чаще используют именно гетерогенное зарождение, применяя затравки из выращенного вещества или из изоморфных ему веществ. Употребляя затравки с определенной кристаллографической ориентацией или придавая им особую форму, можно выращивать кристаллы заданной ориентировки или профилированные, т. е. требуемой формы.

§ 65. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ

Для того чтобы кристалл мог начать расти из пара, жидкости или из твердой фазы, необходимо, чтобы образовался зародыш кристаллизации (см. § 64). Если зародыш уже есть, дальше происходит спонтанное отложение вещества на нем, растут и развиваются отдельные грани, образующие кристаллический многогранник.

В молекулярно-кинетической теории роста кристаллов рассматривается работа «повторяемого шага», т. е. элементарного процесса присоединения

единичных частиц (атомов, молекул, ионов) к поверхности кристалла.

При этом полагают, что процесс роста осуществляется как ряд последовательных повторяемых шагов. Считается, что поверхность кристалла плоская, рост происходит при незначительном пересыщении, а работа присоединения частицы в структуре равна сумме энергий ее взаимодействия с соседними частицами. Энергия повторяемого шага, т. е. присоединения частицы, составляется из энергий трех процессов, смысл которых показан на рис. 317, а: 1 — частица отлагается в произвольном месте грани; 2 — частица начинает новую цепочку частиц; 3 — частица продолжает начатую цепочку на поверхности.

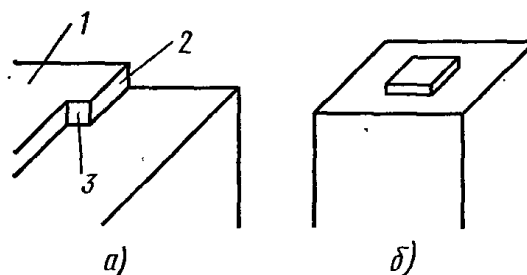
По расчету Косселя — Странского для модели кристалла NaCl, растущего из паров, энергия ϕ при отложении иона в положениях 1, 2, 3 на рис. 317, а соответственно равна

$$\phi_1 = 0,066e^2/r,$$

$$\phi_2 = 0,181e^2/r,$$

$$\phi_3 = 0,874e^2/r,$$

где e — заряд иона, r — кратчайшее расстояние между разноименными ионами в структуре NaCl. Такой расчет показывает, что образование нового плоского слоя атомов на грани кристалла маловероятно, так как здесь требуется слишком большая энергия. Но если часть нового слоя уже образовалась, дальнейшее присоединение частиц к ней энергетически выгодно, а значит, и более вероятно. Таким образом, для того чтобы грань росла, требуется, чтобы на ней образовался двумерный зародыш роста (рис. 317, б), к которому затем путем повторяемых шагов присоединяются новые частицы. Двумерный зародыш состоит из участка новой плоской сетки, достигшего критиче-



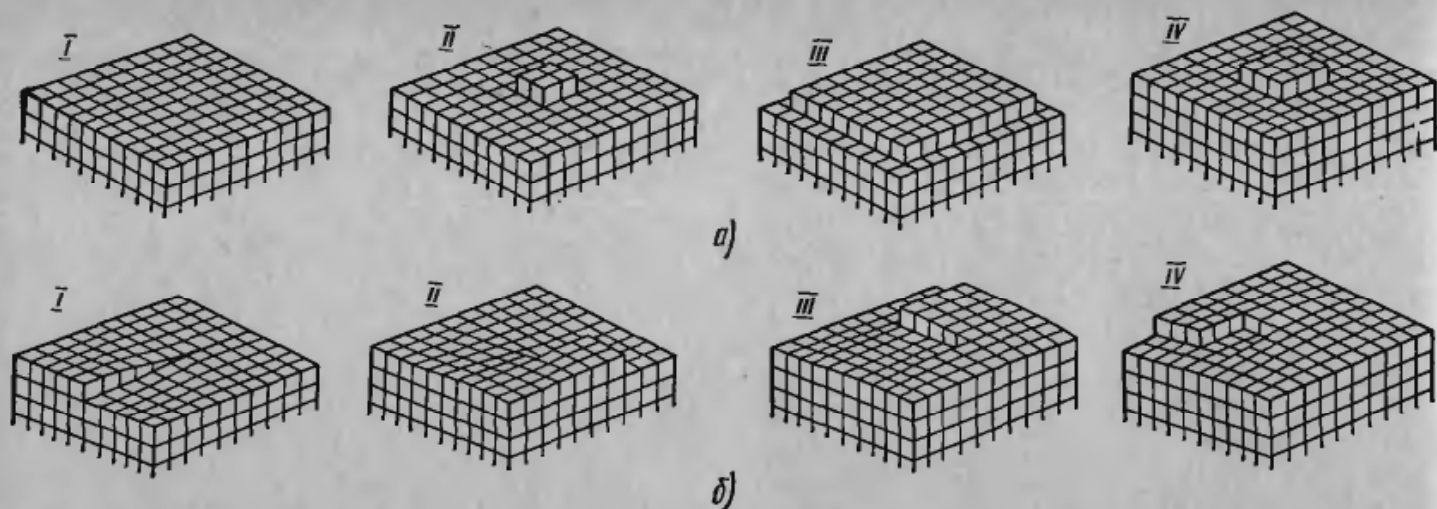
317.

Присоединение частицы к поверхности совершенного кристалла

ской величины; если величина его меньше критической, зародыш не растет, а растворяется; если больше критической — присоединение новых частиц к нему энергетически выгодно и он разрастается в ширину, образуя новый плоский слой атомов на грани кристалла (рис. 318, а).

Вероятность образования двумерных зародышей на грани растущего кристалла является весьма чувствительной функцией степени пересыщения (или переохлаждения): она оказывается совершенно ничтожной при малых пересыщениях. Иначе говоря, молекулярно-кинетическая теория приводит к выводу, что кристалл может начать расти лишь при пересыщении (переохлаждении), не меньшем, чем десятки процентов. Однако реальные процессы кристаллизации начинаются при сколь угодно малых пересыщениях, порядка долей процента, причем реальные кристаллы тем более совершенны, чем меньше пересыщение, при котором они росли. Это противоречие, выяснившееся в 50-х годах XX в., послужило одним из толчков к развитию теории реального кристалла.

Расчеты молекулярно-кинетической теории проведены для совершенного кристалла с идеально плоскими гранями. На поверхности реального кристалла всегда имеются нарушения, дефекты, несовершенства, грань ни-



318.

Рост совершенной грани кристалла путем разрастания двумерного зародыша (а) и слоисто-спиральный рост кристалла, осуществляемый путем присоединения частицы к незарастающей ступеньке на выходе винтовой дислокации (б):

I—IV — последовательные стадии роста



319.

Спирали роста на поверхности кристаллов парафина

когда не бывает идеально плоской. Присоединение частицы к месту локального нарушения структуры энергетически наиболее выгодно. Самым

вероятным оказывается присоединение частицы к выходу винтовой дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла представляет собой ступеньку, к которой легко может присоединиться новая частица. Присоединение частицы не восполняет и не «залечивает» ступеньку. Рост происходит путем спирально-слоистого нарастания грани, так что каждый новый «повторяемый шаг» продолжает спирально-винтовую лестницу, увеличивая число оборотов спирали. Рост кристалла осуществляется путем присоединения отдельных частиц к постепенно продвигающемуся выходу спирали (рис. 318, б), поэтому для роста не требуется образования двумерного зародыша. Расчет показывает, что слоисто-спиральный рост, осуществляемый с помощью винтовых дислокаций, может происходить из паров или растворов при сколь угодно малых пересыщениях. Спирали с высотой ступенек порядка параметра решетки действительно наблюдаются на гранях некоторых кристаллов (рис. 319, 320).

Спирали роста на гранях кристаллов были открыты Г. Г. Леммлейном (1945) в Институте кристаллографии АН СССР.

Представления о слоисто-спиральном росте достаточно хорошо объясняют рост кристаллов из паров и сла-

бо пересыщенных растворов, но пока неприменимы к кристаллизации из сильно пересыщенных растворов, из расплавов или твердой фазы.

§ 66. РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Термодинамическая теория роста кристаллов, созданная П. Гиббсом и П. Кюри, полагает, что в состоянии равновесия между кристаллом и окружающей его средой кристалл стремится принять форму, которая при данном объеме характеризуется минимумом поверхностной энергии:

$$U = \sum S_i \sigma_i = \min \quad (6.1)$$

($V = \text{const}, T = \text{const}$);

здесь S_i — площадь i -й грани кристаллического многогранника, σ_i — удельная поверхностная энергия этой грани, V — объем кристалла, T — температура. Кристаллическая форма, определяемая принципом Гиббса — Кюри, называется *равновесной формой кристалла*.

Г. В. Вульф, развивая идеи Кюри и Гиббса, пришел к выводу, что в состоянии равновесия удельные поверхностные энергии σ различных граней пропорциональны длинам нормалей r , проведенных к этим граням из центра кристалла:

$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \dots = \text{const.} \quad (6.2)$$

(Под центром здесь понимается некая условная точка, от которой начался рост кристалла.)

Вульф обобщил принцип Кюри — Гиббса и на случай роста кристаллов, полагая, что рост идет через ряд последовательных состояний равновесия, т. е. в каждый данный момент



320.

Спиральный рост кристаллов паратолуидина

поверхностная энергия кристалла имеет наименьшее значение при данном объеме. Поскольку величины нормалей к граням пропорциональны скоростям роста граней (см. § 1, рис. 14), принцип Гиббса — Кюри — Вульфа можно сформулировать так: скорости роста граней кристалла пропорциональны их удельным поверхностным энергиям. Иначе говоря, при данном объеме многогранника минимум поверхностной энергии достигается при таком взаимном расположении граней, когда их расстояния $r_1, r_2, \dots$ от центра кристалла пропорциональны их удельным поверхностным энергиям:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \dots \quad (6.3)$$

Докажем это положение. Пусть некоторый многогранник удовлетворяет условию (6.1). Сумма площадей его граней равна

$$S = A (r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2),$$

где $r_1, r_2, \dots, r_n$ — длины нормалей к граням, проведенных из центра O , A — постоянный множитель, зависящий от формы многогранника. Поверхностная энергия кристалла

$$U = \sum_i \sigma_i S_i = A (\sigma_1 r_1^2 + \sigma_2 r_2^2 + \dots),$$

а объем многогранника

$$V = B (r_1^3 + r_2^3 + r_3^3 + \dots),$$

где B — тоже постоянный множитель. Объем многогранника рассчитывается как сумма объемов пирамид, имеющих общую вершину в точке O и основания, равные площадям граней.

Условие минимума поверхностной энергии при постоянном объеме запишем так:

$$dU = 2A (\sigma_1 r_1 dr + \sigma_2 r_2 dr + \dots),$$

$$dV = 3B (r_1^2 dr + r_2^2 dr + \dots),$$

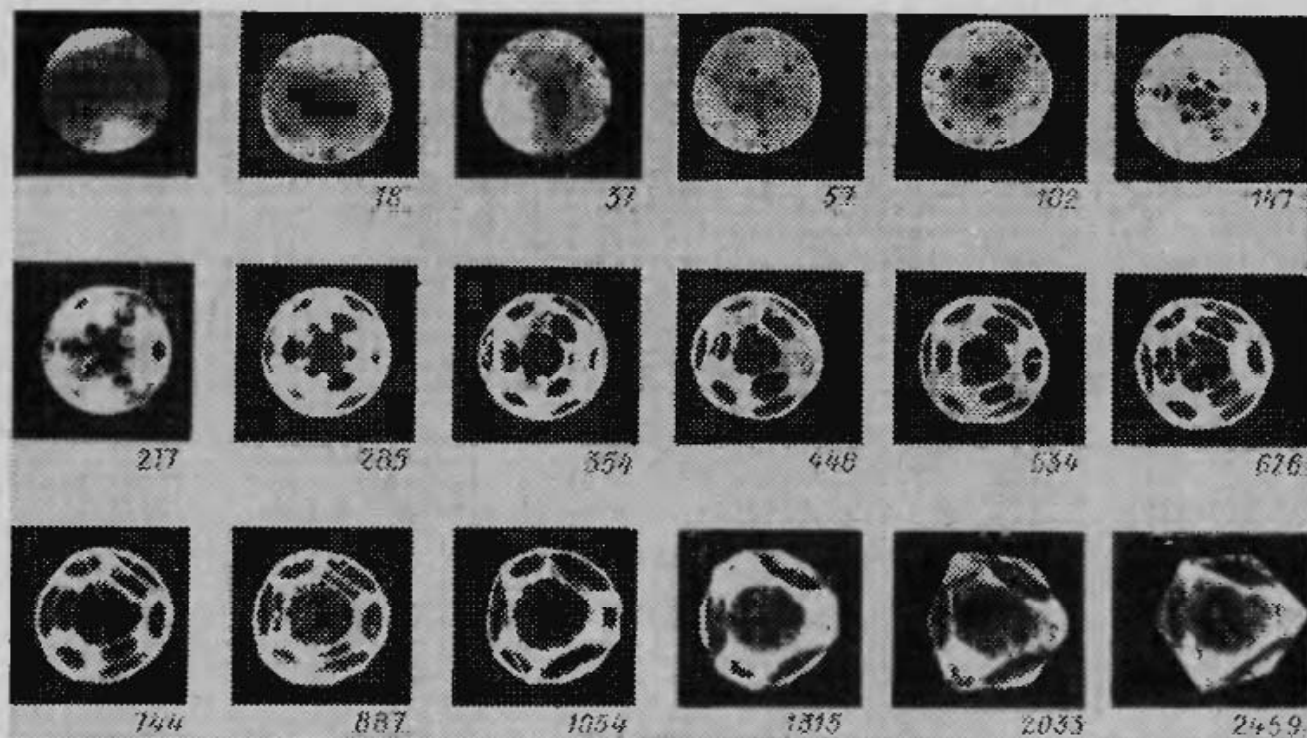
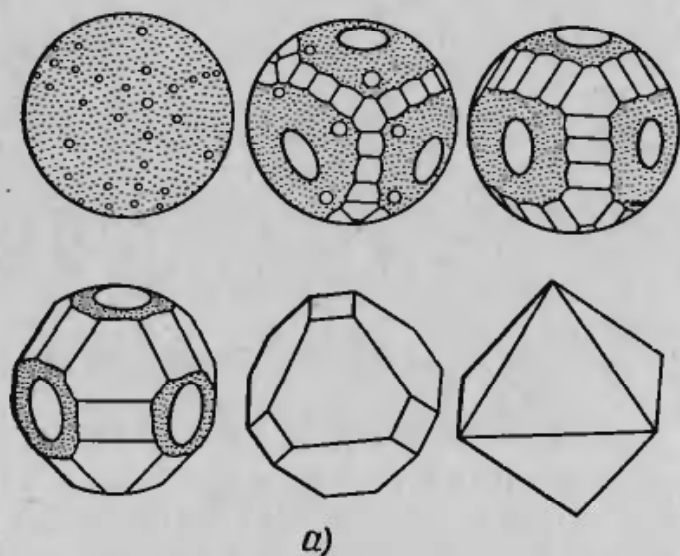
что возможно лишь если выполняется равенство (6.3).

Таким образом, равновесная форма кристалла, удовлетворяющая условию минимума поверхностной энергии, строится так: из некоей точки O проводятся отрезки, нормальные к возможным граням кристалла и пропорциональные удельным поверхностным энергиям этих граней; через концы отрезков перпендикулярно им проводятся плоские грани, которые и определяют облик многогранника (ср. § 1, рис. 14). Плоскости, наиболее удаленные и не пересекающиеся с ближайшими, — это возможные, но не реальные грани кристалла.

321.

Изменение формы кристаллического шарика без изменения массы в условиях, близких к равновесным:

а — схема; б — фотографии (цифры указывают число часов)



б)

Равновесная форма кристалла достигается лишь в равновесных условиях, т. е. при бесконечно медленном процессе.

На опыте можно ускорить такой процесс, помещая кристалл в насыщенный раствор в условиях малых колебаний температуры: если температура поочередно повышается и понижается, раствор становится то недосыщенным, то пересыщенным и кристалл попеременно растет или растворяется. Оказалось, что хотя объем и масса кристалла при этом остаются постоянными, форма его меняется, постепенно приближаясь к равновесной. На рис. 321 показаны схемы опыта и фотографии, сделанные на разных его стадиях (М. П. Шаскольская, А. В. Шубников, 1934). Выточенный из монокристалла алюмокалиевых квасцов (класс $m\bar{3}m$) шарик диаметром около 3 см был помещен в насыщенный раствор, температура которого колебалась на 1—2°C каждые два часа. Сначала на кристалле появились мелкие площадки всех граней, возможных в классе $m\bar{3}m$, затем грани с большей скоростью роста были вытеснены медленнее растущими и постепенно разраставшимися гранями и в конце концов по истечении 3,5 месяца шарик, не меняя массы и объема, превратился в октаэдр $\{111\}$. Далее форма его уже не менялась, хотя опыт длился еще полмесяца.

В реальных условиях роста формы кристаллов могут лишь приближаться к равновесным тем ближе, чем меньше формы роста отклоняются от идеальных.

§ 67. РЕАЛЬНЫЕ ФОРМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Всякая плоская сетка кристаллической решетки является возможной гранью кристалла. По закону зон, всякая плоскость, в которой лежат два

ребра кристалла, есть возможная грань кристалла. Но не всякая возможная грань является реальной. На растущем кристалле образуются не все возможные грани, а лишь немногие грани с малыми индексами. Образование грани тем более вероятно, чем меньше скорость ее роста. Скорости роста зависят от типа грани, в первую очередь от ретикулярной плотности: чем больше ретикулярная плотность, тем более вероятно образование грани и, в свою очередь (см. рис. 22, § 4), тем проще индексы грани.

Скорость роста можно изменить, меняя состав среды, из которой растет кристалл. Так, для кристаллов NaCl, растущих из чистого водного раствора, скорости роста граней имеют такую последовательность:

$$v_{100} < v_{111} < v_{210} < v_{110},$$

поэтому кристаллы вырастают в форме кубов, а остальные грани образуются чрезвычайно редко. Если же добавить в водный раствор NaCl малое количество примеси мочевины, то соотношение скоростей роста меняется:

$$v_{111} < v_{100} < v_{110} < v_{210}$$

и кристаллы NaCl вырастают в форме октаэдров. Грани $\{210\}$ при этом уже не образуются.

Анизотропия скоростей роста кварца приводит к тому, что на кварце преимущественно образуются грани призмы и ромбоэдра, а грани $\{51\bar{6}0\}$ и $\{21\bar{1}0\}$, по которым можно отличать правые кристаллы от левых, появляются сравнительно редко. Для пьезокварцевой промышленности такой габитус (облик) кристалла неудобен, потому что в технике преимущественно используются кварцевые пластинки — поперечные или наклонные к оси Z (см. § 49, рис. 223). Поэтому для выращивания кварца применяют затравки, вырезанные вдоль оси Z , а сам про-

цесс ведут в таком режиме, чтобы вырастали кристаллы, такие, как на рис. 333. На искусственно выращенных кристаллах кварца грани призмы обычно сильно искажены поверхностными дефектами и только грань ромбоэдра остается гладкой. В положительном направлении оси X кристалл растет примерно вдвое быстрее, чем в отрицательном.

Реальные формы роста кристаллов всегда отражают не только симметрию точечной группы кристалла, но и влияние внешних условий роста: положение кристалла во время роста, наличие соседних кристаллов, действие силы тяжести, влияние потоков концентраций, равномерность или неравномерность отвода тепла от растущего кристалла, вязкость окружающей среды, наличие колебаний температуры или концентрации и множество других факторов, оставляющих свой отпечаток на форме растущего кристалла. Кристалл чутко реагирует на любые изменения условий роста.

В большинстве лабораторных и технических методов выращивания кристаллы растут не свободно, они стеснены стенками сосуда или неравномерным распределением температуры в окружающей среде и принимают форму, далекую от естественной многогранной формы. Только при выращивании из растворов или паров кристаллы растут, не стесняемые стенками сосуда, и принимают симметричную многогранную форму.

При росте кристалла обнаруживается взаимодействие симметрии кристалла и симметрии среды, из которой он растет (см. принцип Кюри, § 35). Симметрия среды влияет на скульптуру и форму граней, на строение пирамид роста, распределение включений и т. п. Кристалл вырастает в форме идеального правильного многоугольника лишь если на его рост не влияет симметрия среды.

Если кристалл выращивается в растворе без перемешивания, то на симметрию его внешней формы может накладываться симметрия потоков раствора, возникающих под действием поля силы тяжести. Поэтому из всех элементов симметрии растущий кристалл сохраняет лишь вертикально ориентированные оси и плоскости симметрии, соответствующие симметрии поля силы тяжести (∞m).

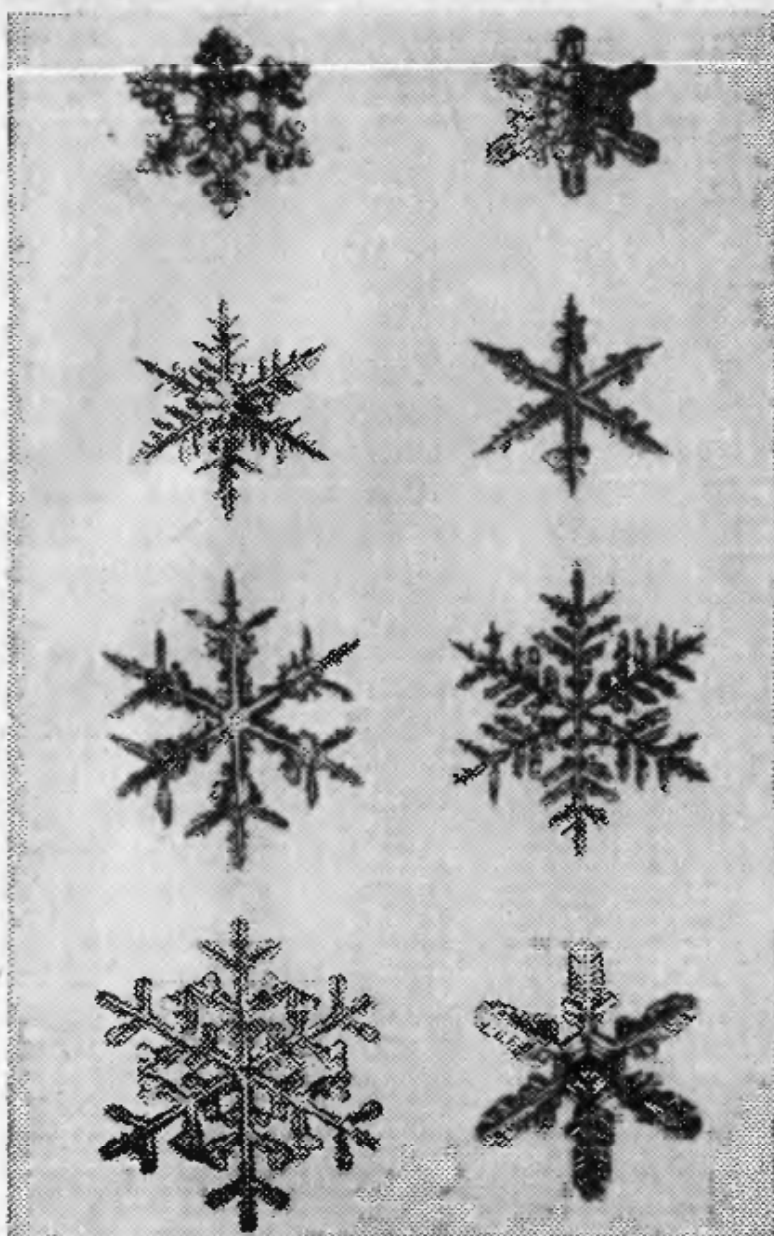
Формы кристаллов, выросших на дне или на боковых стенках жил и пустот в породах, обычно тоже различны из-за влияния симметрии среды на циркуляцию раствора. Внешняя искаженная форма кристалла сохраняет лишь элементы симметрии, общие и для кристалла, и для питающей среды.

При искусственном выращивании кристаллов из растворов идеальная форма, не искаженная действием силы тяжести, образуется лишь при условии непрерывного перемешивания раствора или движения растущего кристалла, т. е. при устранении в среде выделенных направлений и придания ей сферической симметрии, так чтобы симметрия самого кристалла могла проявиться свободно.

Однако при росте из расплавов или вязких растворов, при наличии примесей и т. п., т. е. при взаимодействии множества разнородных факторов, не всегда удается однозначно проследить влияние принципа суперпозиции симметрии на форму растущего кристалла.

Заметим, что принцип суперпозиции симметрии нельзя применять для решения обратного вопроса, т. е. по симметрии результирующего явления нельзя судить о симметрии вызвавших его причин.

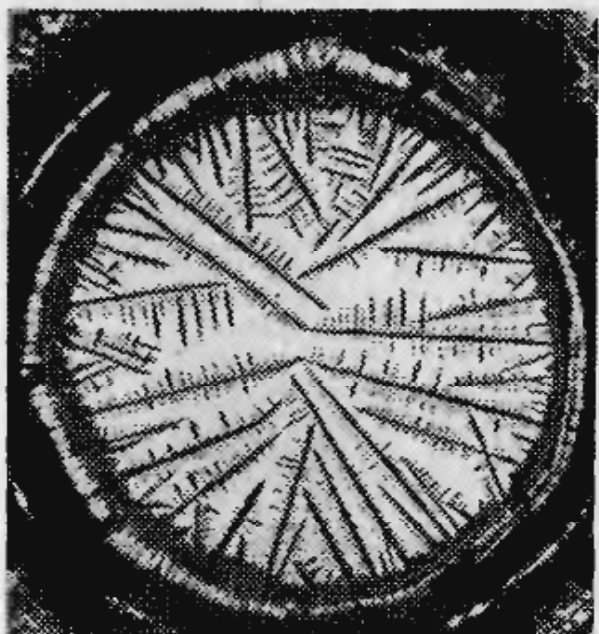
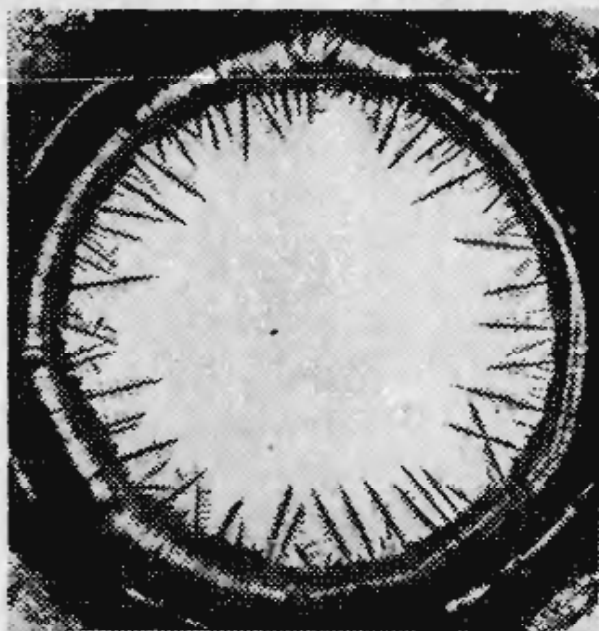
В природе часто вырастают кристаллы причудливой, несимметричной формы; примером могут служить *скелетные кристаллы* снежинок — бесконечно разнообразные шестилучевые звездоч-



322.
Кристаллы снежинок (скелетный рост)

ки (рис. 322). По форме снежинки всегда можно узнать принадлежность кристаллов снега к гексагональной сингонии, но снежинки никогда не бывают многогранными. Такие же скелетные кристаллы образуют некоторые металлы, нашатырь (рис. 323), иногда хлористый калий.

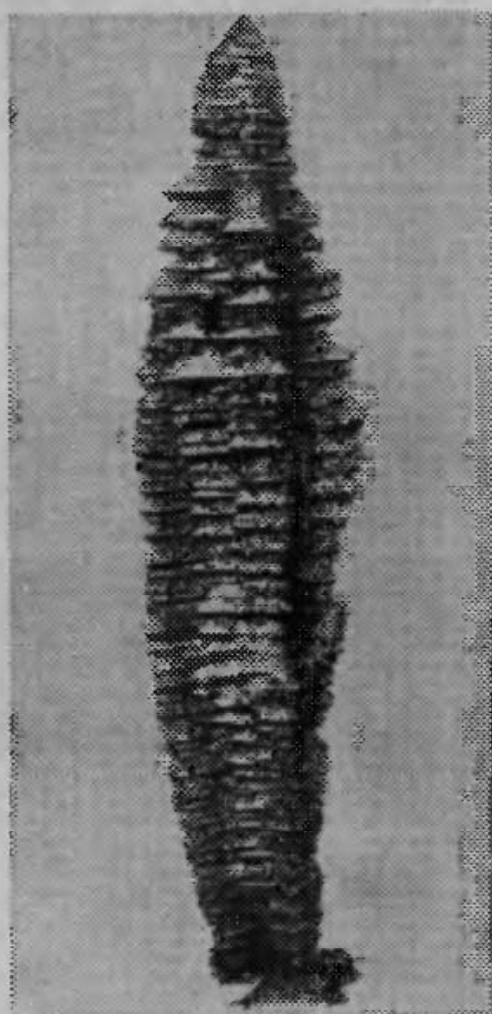
По виду сходны со скелетными кристаллами, но отличны от них по природе дендриты — тоже ветвистые кристаллы, но не монокристалльные, а двойниковые, или сростки многих кристаллов. Дендриты часто образуются в метал-



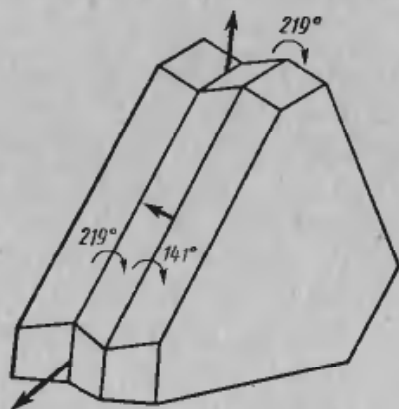
323.
Последовательные стадии роста скелетных кристаллов в капле хлористого аммония

лах при росте в условиях сильного переохлаждения (рис. 324).

Дендритный рост полупроводниковых кристаллов германия из сильно переохлажденных расплавов удается регулировать путем быстрого вытягивания затравки из расплава. При этом вырастают тонкие ленты, поверхностью которых служит плоскость (111) , а осью — направление роста $\langle 211 \rangle$. Вдоль оси ленты проходит одна или несколько плоскостей двойникования. Существенную роль в ускорении роста



324.
Дендритный кристалл чугуна
Уменьшено в 3х



325.
Схема дендритного кристалла германия
Указаны углы относительной разориентировки. Жир-
ные стрелки — направления роста

дендритной ленты играет наличие входящих углов двойника (рис. 325). В области, прилегающей к входящему углу, рост идет быстрее, чем в остальных областях, поэтому дендрит растет с большой скоростью в направлении $\langle 211 \rangle$.

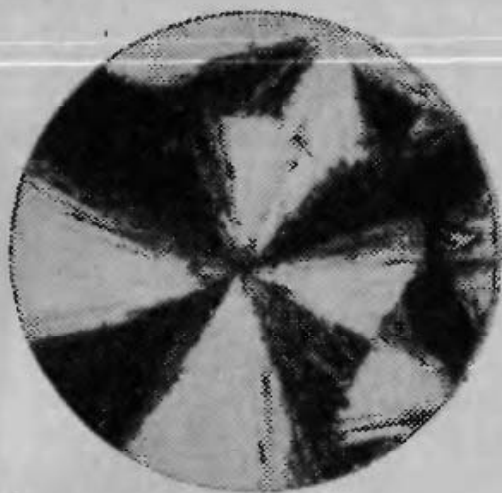
Тонкие дендритные ленты германия с зеркально гладкой поверхностью используют непосредственно для изготовления деталей полупроводниковых приборов. Такая лента имеет перед массивным кристаллом преимущество: ее не нужно распиливать на пластины.

При росте кристалла из вязкой среды часто образуются *сферолиты* — радиально-лучистые агрегаты монокристалльных волокон или кристаллитов. Так кристаллизуется графит, выделяющийся в чугунах, возникают кристаллические зародыши в стекле («за-рухание» стекла — брак стекольного производства), так очень часто кристаллизуются органические соединения (рис. 326).

Некоторые вещества удается вырастить только в виде тонких иголок или волокон, причем осью роста служит направление с малыми индексами.

*Усами, вискерсами** или *нитевидными кристаллами* называются монокристаллы диаметром от 0,05 до 50 мм, с отношением длины к диаметру не менее 100:1, естественные или выращиваемые искусственно (рис. 327). Свойства нитевидных кристаллов резко зависят от их толщины. Самыми замечательными их свойствами являются высокая упругость и большая прочность, приближающаяся к теоретическим значениям прочности, рассчитанным для идеальных, бездислокационных кристаллов. Прочность нитевидных кристаллов в десятки и даже сотни раз превосходит прочность обычных кристаллов тех же веществ. Причина

* Whiskers (англ.) — усы (кошачьи).



столь высокой прочности заключается в том, что нитевидные кристаллы либо являются бездислокационными, либо дислокации в них расположены вдоль оси роста, так что в основном имеются винтовые компоненты дислокаций; поэтому нитевидный кристалл может деформироваться лишь вдоль своей оси. Нитевидный кристалл толщиной в несколько микрометров, по видимому, содержит единственную винтовую дислокацию, ось которой расположена вдоль оси роста.

§ 68. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ

Наряду с точечными дефектами и дислокациями, т. е. нуль-мерными и одномерными дефектами (см. § 57), в кристалле присутствуют еще двумерные дефекты — границы блоков, дефекты упаковки, доменные стенки. Кроме них существует еще множество дефектов, принципиально не обязательных, но неизбежно возникающих в процессе роста кристалла.

При росте кристалл может захватывать окружающую среду, образуя твердые, жидкие или газообразные включения (рис. 328). Жидкие включения часто представляют собой отрицательные кристаллы, т. е. многогранные полости, форма и симметрия которых соответствует симметрии кристалла.

326.

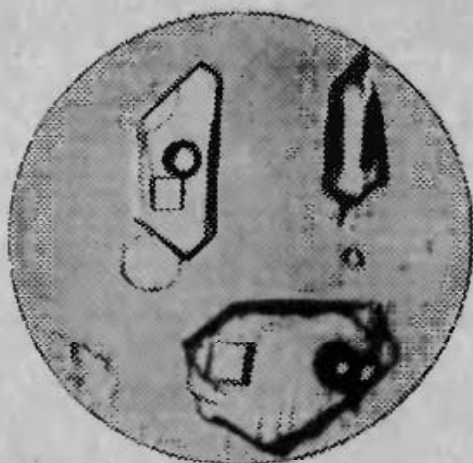
Сферолитный рост кристаллов
Увеличение 60х



327.

Нитевидные кристаллы кремния
Снято в растровом электронном микроскопе

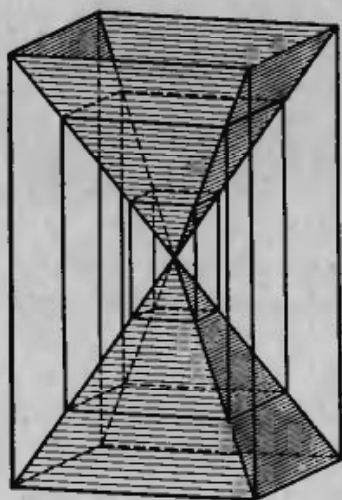
На рис. 328 внутри отрицательного кристалла в кварце видны еще и пузырьки маточного раствора, и кубики каменной соли, выросшие из того же раствора.



328.
Включения в кристалле кварца
Увеличение 600х



329.
Отрицательные кристаллы льда («ледяные цветы»)



330.
Схема секториального строения кристалла

Включения всегда служат концентраторами напряжений и местами, от которых идет зарождение дефектов структуры.

Отрицательные кристаллы могут образоваться и при растворении кристалла, как, например, «ледяные цветы» (рис. 329) в тающем льде.

Захват примесей в процессе роста кристалла приводит к неравномерной концентрации примесей в кристалле вдоль направления роста и в поперечном сечении, а это, в свою очередь, влечет за собой градиент плотности дислокаций и концентрации точечных дефектов и нестабильность физических свойств кристалла. Из-за симметрии структуры и анизотропии скоростей роста и поверхностных энергий захват примесей растущим кристаллом различен для граней разных простых форм. Поэтому распределение примесей в кристалле часто имеет форму секторов или пирамид роста (рис. 330).

Если фронт кристаллизации имеет округлую форму, может проявиться эффект грани, заключающийся в том, что растущий кристалл все же частично ограняется плоскими, в основном плотно упакованными гранями (например, на кремнии грани $\{111\}$), захватывающими примеси сильнее, чем соседние участки кристалла.

За растущей гранью, обогащенной примесью (особенно в сильно легированных полупроводниках), может возникать канальная неоднородность — «стержни» или каналы, обогащенные примесью.

Любые колебания температуры, концентрации, скорости роста и другие факторы сказываются в том, что в растущем кристалле появляются зоны роста (рис. 331), т. е. параллельные слои, слегка различающиеся по химическому составу, иногда по окраске и обычно по физическим параметрам, например по показателю преломления, скорости или поглощению ультразвука.

В малодислокационных или бездислокационных кристаллах в процессе роста иногда образуется *свирл-дефект** — спиральные скопления дислокационных петель междоузельного типа или типа дефектов упаковки, имеющих вид геликоида, навитого вдоль оси кристалла и занимающего его центральную часть. Свирл-дефект существенно снижает механическую прочность кристалла и ухудшает его оптические свойства.

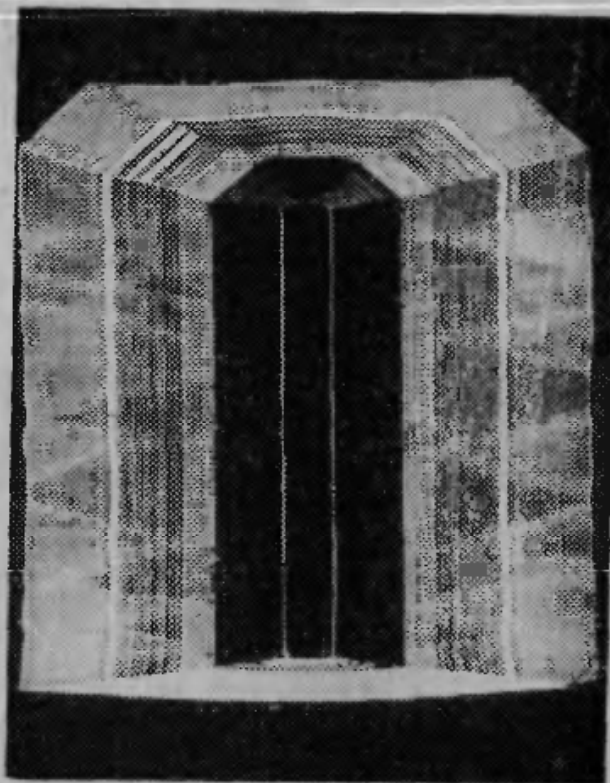
Недостаточно чистое сырье или происходящие в процессе роста химические реакции вызывают помутнение кристалла, накопление в нем примесей, образование точечных дефектов.

Отметим, однако, что в процессе выращивания кристалла часто встает задача не очистки кристалла от примесей, а, наоборот, введения и преднамеренного распределения примесей в кристалле. Таковы задачи упрочнения кристалла, введения активатора в кристаллы для лазеров, влияния примесей на проводимость полупроводников и т. п.

Кристаллы, выращенные из расплава, почти всегда оказываются неоднородными из-за механических и термических напряжений, возникающих при росте, а особенно во время остывания после роста. Эти напряжения могут быть выявлены благодаря пьезооптическому эффекту по двойному лучепреломлению. Отжиг кристалла уменьшает эти напряжения, но далеко не всегда удается устранить их полностью.

Множество дефектов образуется при росте также и на поверхности кристалла. Грани реального кристалла никогда не бывают в действительности идеальными плоскостями, на них всегда видна «скульптура грани» — фигуры травления, бугорки, штриховка (см. рис. 85), ступеньки, холмики и спирали роста.

* Swirl (англ.) — вихрь.



331.

Кристалл кварца с зонарным и секторальным строением

В середине видна затравка, на которой выращивался кристалл

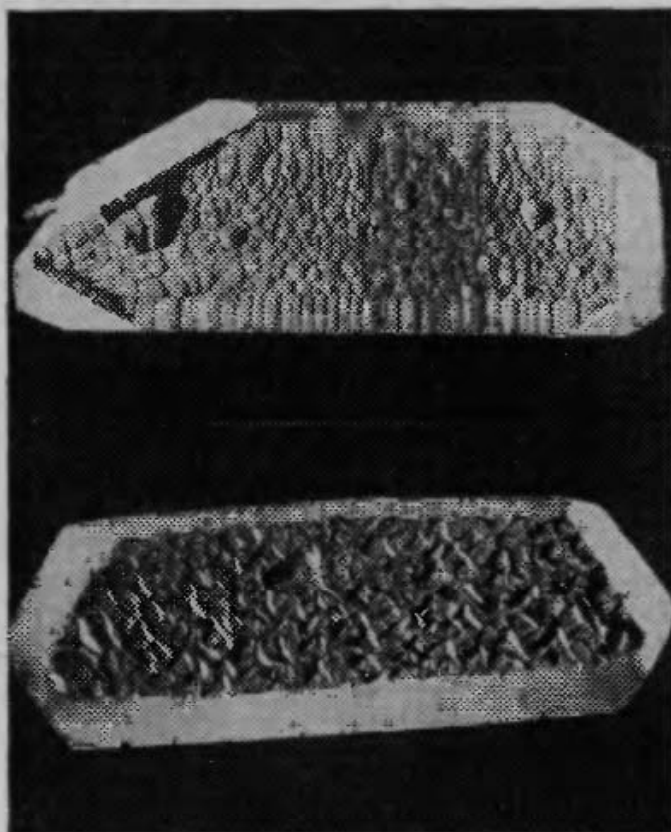
В металлических кристаллах, выращенных из расплава, часто образуется *ячеистая структура*: весь кристалл состоит из столбиков, параллельных оси роста. На поверхности раздела кристалл — расплав ячеистая структура видна как плоская сетка (рис. 332), по границам ячеек накапливаются примеси.

На гранях кристалла часто образуются *вицинали* (вицинальные грани) — плоские участки, отличающиеся от основной грани по наклону (угол наклона составляет от немногих минут до нескольких градусов). Формы вициналей бывают прямолинейными или кривыми (рис. 333).

Рельеф грани кристалла зависит от условий роста и отражает симметрию кристалла и симметрию среды, из которой он рос.



332.
Ячеистая структура на поверхности кристалла
цинка
Увеличение 60X



333.
Видициальные грани на гранях кристаллов
кварца, выращенных гидротермальным мето-
дом
Уменьшено в 4X

§ 69. ЗАКОНОМЕРНЫЕ СРОСТКИ И ДВОЙНИКИ

В природных и лабораторных условиях встречаются не только монокристаллы, но и кристаллические агрегаты, образованные несколькими сросшимися кристаллами. Иногда срастания совершенно случайны, но часто наблюдается тенденция к параллельному срастанию: один кристалл нарастает на другой, так что кристаллографическая ориентация у обоих, а иногда и у многих кристаллов совершенно одинакова (рис. 334).

Параллельные сrostки образуются в процессе роста, когда один или несколько многогранников, находясь еще в кристаллизационной среде, соприкоснулись друг с другом и дальше стали расти вместе. В сrostках облик отдельных кристаллов обычно искажен, развиваются не все грани (рис. 335). У поверхности соприкосновения срастающихся кристаллов образуется переходный слой, энергия возникновения которого тем меньше, чем ближе ориентировки срастающихся кристаллов. Совпадение ориентировок обоих кристаллов отвечает их стремлению к минимуму внутренней энергии (к более устойчивому состоянию), но на пограничной поверхности неминуемо рождаются дефекты, главным образом *дислокации несоответствия*, обусловленные неточным совпадением срастающихся решеток.

Двойником называется закономерный сrostок двух однородных кристаллов, в котором один кристалл отличается от другого зеркальным отражением в плоскости симметрии (плоскость двойникования), или поворотом вокруг оси симметрии (ось двойникования)*, или изредка отражением в

* У центросимметричных кристаллов отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси 2 эквивалентны; у ацентрических эти преобразования приводят к разным законам двойникования.

центре инверсии. Двойниковой плоскостью может служить любая возможная грань кристалла, кроме грани, параллельной плоскости симметрии одиночного кристалла, двойниковой осью — любое ребро, или нормаль к грани, или нечетная ось симметрии одиночного кристалла.

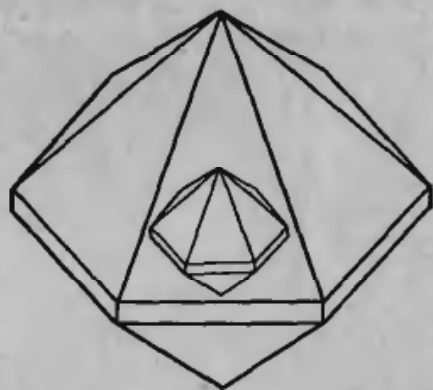
В двойниковом положении могут срастаться не только два, но и три, четыре и больше кристаллов, образуя тройники, четверники и т. п. У некоторых веществ образуются *полисинтетические двойники*, состоящие из многих тонких пластинок чередующихся двойниковых ориентаций.

Для сдвойникованных кристаллов характерно (но не обязательно) существование входящих углов, тогда как у монокристалльной простой формы или комбинации возможны только выступающие вершины. Реальная поверхность раздела обеих частей двойника может быть плоской, многогранной или криволинейной.

По происхождению двойники разделяются на двойники роста и механические.

Двойники роста образуются путем срастания или взаимного прорастания одиночных кристаллов в процессе роста, механические двойники — под действием механических нагрузок в процессе пластической деформации (см. § 55).

Симметрия двойников исчерпывающе описывается с помощью законов черно-белой симметрии (антисимметрии, см. § 37). Если условно считать индивиды двойникового сростка как «черный» и «белый», то двойниковые оси, плоскости и центр симметрии являются элементами антисимметрии. В отличие от обычных элементов симметрии двойниковые элементы симметрии обозначаются теми же символами, но со штрихом: m' , $2'$. Взаимодействие двойникующих элементов симметрии с элементами точечной группы кристалла поро-



334.

Параллельный сросток кристаллов кварца

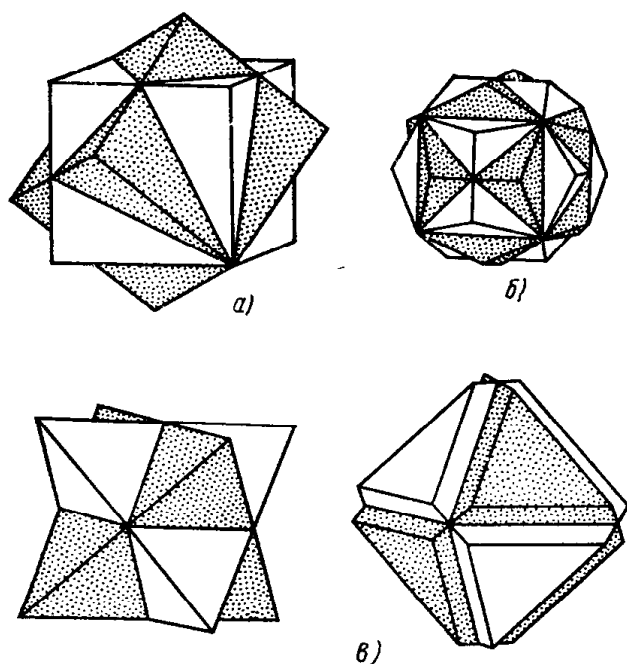


335.

Параллельное срастание мелких кристалликов кварца с крупным кристаллом

Уменьшено вдвое

ждает «двойниковую» черно-белую группу симметрии. В двойниковую группу переходят лишь те элементы симметрии индивида, которые по своему типу и расположению кристаллографически совместимы с двойникующи-



336.
Схемы двойников кубических кристаллов по законам:
а — шпинелевому; *б* — пиритовому; *в* — алмазному

ми элементами симметрии. Эти элементы симметрии индивида образуют так называемую *сохранившуюся подгруппу*, порядок которой должен быть в два раза меньше порядка возникающей двойниковой группы.

Для вывода групп симметрии двойников удобно пользоваться схемой соподчинения точечных групп симметрии (см. рис. 177), из которой видно, какие группы могут быть подгруппами или надгруппами и каков их порядок.

У centrosимметричных кристаллов отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси 2 эквивалентны (согласно теореме 2 § 8), поэтому образуется двойник с симметрией $2'/m'$, у ацентрических классов эти два преобразования приводят к разным законам двойникования с симметрией $2'$ или m' .

Для каждого класса симметрии существуют свои типы двойникования. Некоторые из них столь характерны для каких-либо веществ, особенно ми-

нералов, что получили название законов двойникования по типичному кристаллу либо по месторождению, в котором находят двойниковые кристаллы. Для кубических кристаллов весьма характерны: двойники по алмазному закону, где два кристалла сростаются по плоскостям $\{100\}$; двойники по пиритовому закону, где два пентагондодекаэдра $\{210\}$ прорастают друг в друга, образуя конфигурацию, похожую на крест; двойники по шпинелевому закону — срастание по грани (111) с поворотом на 180° вокруг оси 3, нормальной к грани октаэдра (рис. 336).

Перечисленными законами двойникования не исчерпываются многообразные законы двойникования кристаллов кубической сингонии.

Кристаллы со структурой алмаза весьма склонны к двойникованию. В полупроводниковых кристаллах германия и кремния, выращенных самыми различными методами, встречаются двойники с плоскостью двойникования $\{123\}$; плоскости двойникования могут иметь и более высокие индексы, особенно в так называемых двойниках высокого порядка.

Пусть, например, на некоем исходном кристалле появился кристалл I, сдвойникованный с ним по плоскости (111) исходного кристалла, и другой кристалл II, сдвойникованный по плоскости (111) того же исходного кристалла. Соотношение между исходным кристаллом и каждым из сдвойникованных I или II соответствует простому двойникованию первого порядка; если же соприкасаются кристаллы I и II, сдвойникованные по непараллельным плоскостям $\{111\}$, то соотношение между ними соответствует уже двойникованию второго порядка. В алмазе, германии, кремнии часто наблюдается двойникование второго, третьего и даже четвертого порядков соответственно четырем системам непараллельных плоскостей $\{111\}$. Поверхности контакта двойников высокого порядка значительно искажают структуру кристалла. Плоскости, по которым соединяются два сдвойникованных индивида, называют двойниковыми швами. Полупроводниковые свойства кристаллов германия и кремния весьма чувствительны к наличию двойниковых швов, особен-

но двойников высокого порядка. Двойникование существенно уменьшает время жизни и подвижность носителей заряда в полупроводниковом кристалле.

В эпитаксиальных слоях кремния, нарастающих на кремниевых подложках $\{111\}$, встречаются дефекты, называемые трипирамидами; они состоят из трех различно ориентированных индивидов, каждый из которых дважды сдвойникован относительно подложки. При этом возникает по крайней мере два типа поверхностей раздела: а) между соседними индивидами, б) между каждым из индивидов и матрицей. Поверхности раздела иногда оказываются плоскостями с очень высокими индексами (рис. 337).

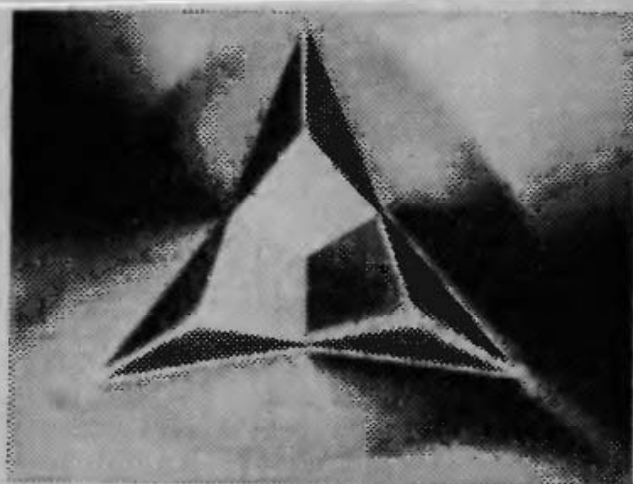
Законы двойникования у кристаллов кварца (класс 32) особенно многообразны из-за явления энантиоморфизма, т. е. наличия правых и левых кристаллов (см. рис. 83). Схемы некоторых двойников показаны на рис. 338.

В двойнике по дофинейскому закону два одинаковых кристалла, т. е. два левых или два правых, вместе прорастают друг друга так, что их главные оси c параллельны. Двойниковая ось совпадает с осью 3 и обращает ее в ось 6 , сдвойникованный кристалл приобретает видимую симметрию 622.

В двойниках по бразильскому закону правый кристалл срastается с левым по плоскости $\{11\bar{2}0\}$, двойник приобретает видимую симметрию $3m$. Оси 2 антипараллельны, поэтому в кристаллах кварца, равномерно сдвойникованных по бразильскому закону, исчезает пьезоэлектрический эффект. Кристаллы кварца с бразильскими двойниками нельзя использовать и в поляризационной оптике из-за эффекта вращения плоскости поляризации: правый кристалл вращает плоскость поляризации вправо, левый — влево.

В двойниках по японскому закону кристаллы кварца срastаются по грани бипирамиды $\{11\bar{2}2\}$, так что угол между их c -осями составляет $84^\circ 13'$.

В естественных и синтетических двойниковых кристаллах кварца обычно нет правильной плоскости срastания. Два индивидуальных кристалла прорастают друг друга по извилистым иррациональным плоскостям и направлениям. Границы двойников можно выявить путем травления. Сдвойникованные квар-



337.

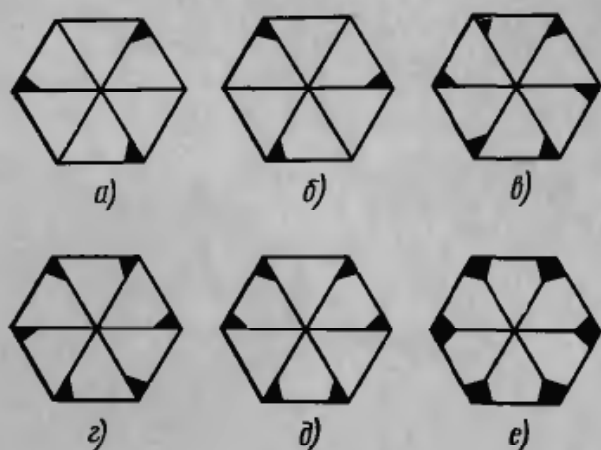
«Тройные пирамиды», образующиеся в результате повторного двойникования в слоях $\{111\}$ эпитаксиальных пленок германия

цевые кристаллы не пригодны для изготовления пьезоэлектрических генераторов, однако подавляющее большинство естественных кристаллов кварца сдвойникованы. Существуют методы раздвойникования кварца, т. е. искусственного превращения двойникового кварца в монокристалльный. Кварцевые пластинки нагревают выше 573°C , т. е. температуры полиморфного перехода кварца, при которой сдвойникованный α -кварц переходит в кристалл β -модификации. Кристаллы β -модификации кварца не могут быть сдвойникованы по законам α -кварца. Если условия нагрева и охлаждения подобраны надлежащим образом, то при обратном $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе монокристалльность сохраняется полностью или частично, так что в пластинке появляются большие монокристалльные участки.

§ 70. ЭПИТАКСИЯ

Закономерное, ориентированное нарастание кристаллов одного вещества на кристалле другого называется *эпитаксией**. При этом решетка нарастающего кристалла ориентируется строго определенно относительно кристаллографической поверхности подложки (т. е. кристалла, на котором происходит рост). Ориентированно срastаться могут не только изоморфные кристал-

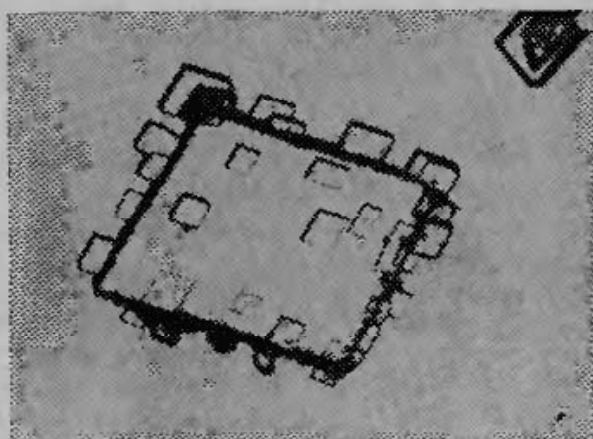
* От греческого «эпи» — на, над; «таксис» — расположенный в порядке.



338.

Схемы двойников кварца:

а, б — правый и левый монокристаллы; в, г — дофинейские правый и левый двойники; д — бразильский двойник (правый и левый кристаллы); е — комбинация дофинейского и бразильского двойников



339.

Ориентированное нарастание кристаллов селитры на кристалле кальцита
Увеличение 30×

лы, но и вещества с совершенно различной структурой и симметрией. Одним из условий срастания (очень существенным, но не универсальным) является геометрическое подобие узора срастающихся плоских сеток структуры, их полное или частичное совпадение.

Одним из простейших примеров эпитаксии — нарастание селитры NaNO_3 на грани ромбоэдра кальцита CaCO_3 . Вещества эти изоморфны, они принадлежат к классу $\bar{3}m$ и имеют очень

сходную структуру. Если капля водного раствора селитры высыхает на грани сколотого по плоскости спайности ромбоэдра кальцита, то образующиеся кристаллики селитры ориентируются все параллельно друг другу и одинаково к ребрам ромбоэдра кальцита (рис. 339).

Столь же общеизвестный, но более сложный пример — это ориентированное нарастание изоморфных кубических галогенидов KI , KBr , KCl на плоскости спайности слюды при кристаллизации их из капель водного раствора. Структуры кубических ($m\bar{3}m$) галогенидов и моноклинной ($2/m$) слюды совершенно различны. Но плоскость спайности (001) слюды имеет симметрию гексагональную, близкую к плоской сетке (111) галогенидов. Параметр решетки вдоль $\langle 100 \rangle$ у слюды, равный 0,518 нм, очень близок к параметру решетки галогенидов вдоль $\langle 100 \rangle$: 0,499 нм, у KI , 0,518 нм у NH_4I . Поэтому на плоскости спайности слюды растут параллельные ряды треугольных пластинок галогенидов (рис. 340).

Возможность эпитаксиального нарастания зависит не только от геометрического соответствия срастающихся плоских сеток, но и от степени совершенства срастающихся кристаллов, поверхностной структуры грани, температуры, давления и ряда других факторов.

Близкие геометрические узоры срастающихся плоскостей могут быть и у кристаллов, совсем разных по составу и структуре. Так, в технике широко применяется эпитаксиальное наращивание кремния (класс $m\bar{3}m$) на сапфире (класс $3m$) (рис. 341) и шпинели (класс $m\bar{3}m$).

Ориентированное нарастание металлов на ионные кристаллы со структурой каменной соли происходит так, что совпадают плоскости (100) металла и подложки, а направление $\langle 100 \rangle$,

у ГЦК-металлов ориентируется вдоль $\langle 100 \rangle$ подложки, а у ОЦК-металлов — вдоль $\langle 110 \rangle$ подложки.

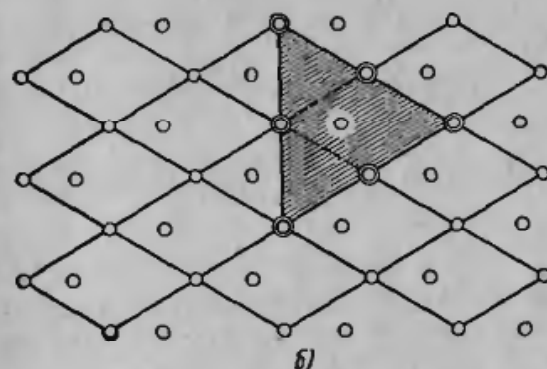
Эпитаксиальное наращивание металла на каменную соль или другие растворимые ионные кристаллы применяется для изготовления тонких металлических монокристалльных пленок. Металлические пленки Ag, Au, Pd и другие конденсируются в вакууме на плоскость скола NaCl, после чего кристалл соли растворяется в воде, а тонкая монокристалльная пленка металла остается на поверхности воды. Так готовят тонкие металлические пленки для электронно-микроскопических исследований.

Выращивание тонких полупроводниковых пленок особенно важно в микроэлектронике, где рабочими элементами схем должны служить монокристалльные бездефектные тонкие пленки с заданной кристаллографической ориентацией, с совершенной поверхностью.

Механическими методами нельзя получить такие пленки прежде всего потому, что любая механическая обработка создает нарушения поверхностного слоя, которые при малой толщине пленки простираются на всю ее глубину.

Методом создания бездефектных тонких пленок является эпитаксиальное наращивание на монокристалльную подложку. Эпитаксиальные полупроводниковые пленки могут отличаться величиной и типом проводимости от основного кристалла, но повторяют его структуру. Путем эпитаксиального наращивания создаются слои с электронно-дырочными переходами с заданной концентрацией носителей тока в той или другой области, низкоомные слои на высокоомном полупроводнике или наоборот и т. п. Особую важность приобретают здесь вопросы чистоты и морфологии поверхности кристаллической подложки.

Методы эпитаксиального наращивания дают возможность растить пленки с чередующейся структурой (сэндвич-структуры), с заданным распреде-



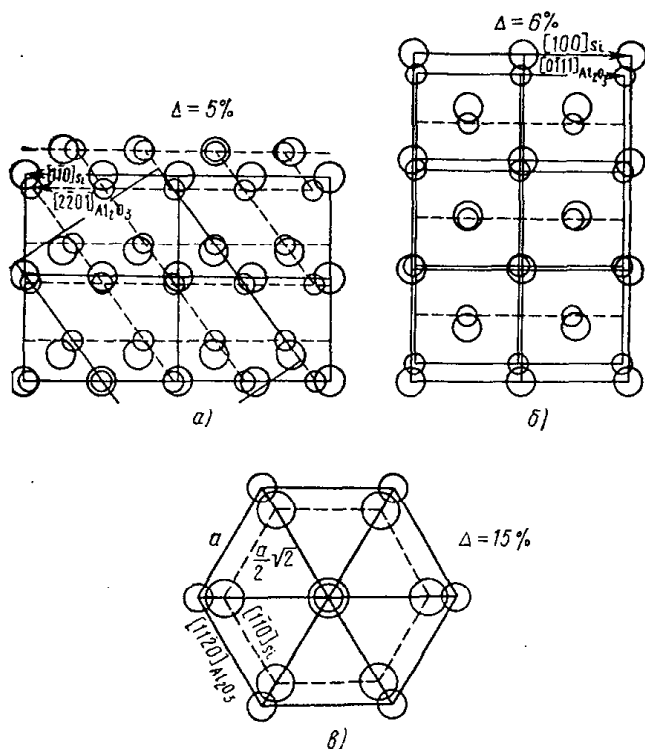
340.

Ориентированное нарастание иодистого калия на грани (001) кристалла слюды

а — микрофотография, увеличение 60×; б — схема совпадения атомных узоров плоских сеток срастающихся кристаллов; двойными кружками обозначены совпадающие атомы

лением примеси, с определенным типом проводимости. Путем чередования процессов диффузии, травления и эпитаксиального наращивания в одной крохотной и тончайшей кристаллической пластинке создаются интегральные схемы из многих конденсаторов, p - n -переходов, соединений и т. п.: сам кристалл становится сложным прибором.

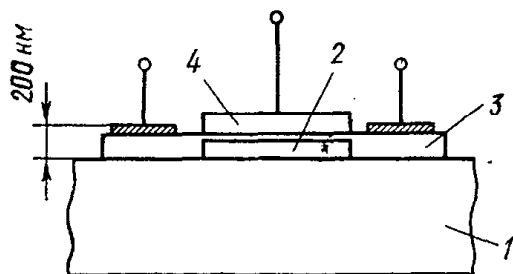
На эпитаксиальных методах кристаллизации основана *планарная технология* в полупроводниковой электронике, принцип которой таков: на монокристалльную подложку фотографическим методом наносится чертеж полупроводниковой схемы, а затем, последовательно закрывая то одну, то



341.

Схемы взаимного расположения атомов кремния (крупные) и алюминия в кристаллических решетках сапфира и кремния:

a — (110)Si на (1120) сапфира; *б* — (100)Si на (0112) сапфира; *в* — (111)Si на (0001) сапфира



342.

Схема полупроводникового диода, изготовленного методом планарной технологии:

1 — монокристалл сапфира; 2, 3 — наращенные на нем монокристалльные слои кремния (2 — *p*-типа, 3 — *n*-типа); 4 — защитный слой

другую часть схемы, эпитаксиально наращивают на ней новые слои — полупроводниковые, диэлектрические, металлические, так что получается миниатюрная конструкция, отдельные

элементы которой срослись друг с другом (рис. 342).

Эпитаксиальные пленки выращивают путем напыления в вакууме, электролитическим осаждением, кристаллизацией из растворов или методом транспортных реакций. Чаще всего пленки выращивают из газовой фазы.

§ 71. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Методы выращивания кристаллов чрезвычайно многочисленны и разнообразны. В промышленности и исследовательских лабораториях кристаллы выращивают из паров, растворов, из расплавов, из твердой фазы и многими специальными способами, как, например, синтез путем химических реакций, синтез при высоких давлениях, электролитическая кристаллизация, кристаллизация из гелей и др.

В этом параграфе мы познакомимся очень коротко с самыми основными способами выращивания кристаллов.

Выращивание из паров

Применяется в основном для получения эпитаксиальных пленок и нитевидных кристаллов. Из газовой фазы можно растить и кристаллы, весьма совершенные, правильно ограниченные, но относительно небольшие.

Методы сублимации, т. е. кристаллизации вещества из собственного пара удобны для тех веществ, которые легко сублимируются, не переходя в жидкую фазу (нафталин, иод, карбид кремния, CdS). Рост производится в закрытом сосуде (запаянные стеклянные или кварцевые трубки), в котором есть две температурные области: в одной температура выше температуры сублимации, в другой — значительно ниже; в первой кристалл возгоняется, во вто-

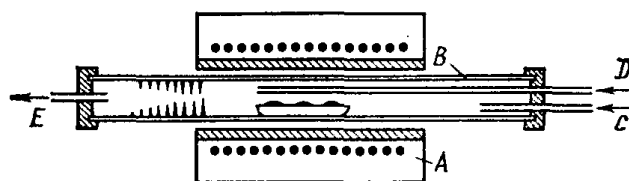
рой растет на стенках сосуда или на затравке.

Для кристаллизации из газовой фазы широко используют химические транспортные реакции, преимущество которых заключается в том, что кристаллизацию можно вести при температурах, значительно меньших, чем температура сублимации. Схема метода транспортной реакции (рис. 343) заключается в том, что над исходным веществом проходит поток газа, образующего и уносящего с собой газообразные продукты реакции, которые оседают затем в зоне кристаллизации. Например, монокристалльные пленки CdS выращивают при непрерывном потоке водорода и сероводорода над металлическим кадмием.

Скорости роста кристаллов из газовой фазы невелики, порядка нескольких микрон в час.

Выращивание из растворов

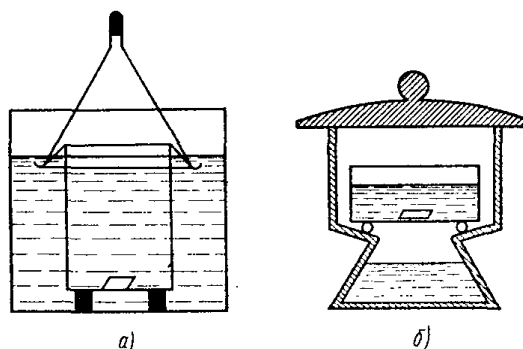
Этот способ основан на диффузии молекул растворенного вещества к растущему кристаллу при понижении температуры или увеличении концентрации. Выращивание обычно производится на затравках. Из растворов удается выращивать кристаллы совершенные, без внутренних напряжений, хорошо ограниченные, очень крупные (до десятков килограммов). Совершенство кристалла тем выше, чем меньше скорость роста; при выращивании из растворов скорость роста обычно составляет сотые доли миллиметра в час, так что процесс выращивания иногда длится месяцами. Малые скорости роста являются недостатком растворных методов из-за большой длительности процесса выращивания. Из растворов растут кристаллы водорастворимых сегнетоэлектриков (сегнетова соль, *KDP*, *ADP* и изоморфные им сегнетоэлектрики, триглицинсульфат, этилен-



343.

Схема выращивания кристаллов CdS по методу транспортной реакции:

A — печь; B — сосуд, на дне которого находится металлический кадмий; C — ввод водорода; D — ввод сероводорода; E — вывод продуктов реакции



344.

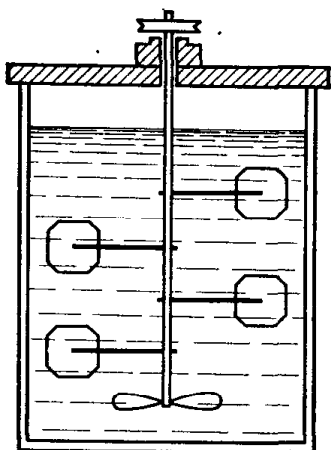
Простейшие схемы выращивания кристаллов из раствора путем испарения

диаминтартрат и др.), квасцы, селитру, сахар и т. п.

При выращивании кристаллов из раствора методом охлаждения концентрация раствора растет из-за того, что растворимость вещества обычно уменьшается при понижении температуры.

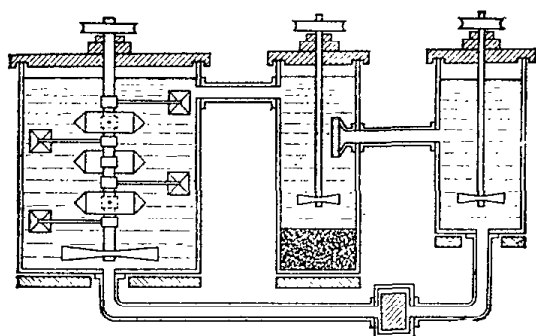
Существуют, однако, немногие вещества с так называемой ретроградной растворимостью, растущей при понижении температуры; для них, естественно, метод кристаллизации путем понижения температуры непригоден.

На рис. 344 показаны две простейшие схемы выращивания кристаллов из растворов путем испарения раствора (схемы по А. В. Шубникову). На рис. 344, а сосуд с растущим кристаллом — так называемый *кристаллизатор* — помещен в большой сосуд с водой для того, чтобы уменьшить колебания температуры в растворе. Раствор испаряется в воздух. Сверху кри-



345.

Схема выращивания кристаллов из раствора путем испарения с вращением растущих кристаллов



346.

Схема выращивания кристалла из раствора с циркуляцией растворителя

таллизатор неплотно прикрыт стеклянной воронкой, чтобы предотвратить попадание пылинок из воздуха в раствор, потому что любая пылинка неизбежно станет новым центром кристаллизации и на ней начнут расти новые, мелкие, так называемые *паразитные* кристаллы, мешающие росту основного кристалла.

На рис. 344, б кристаллизатор с растущим кристаллом помещен в эксикатор, на дне которого находится вещество, поглощающее влагу из раствора, из-за чего опять-таки увеличивается концентрация вещества в растворе и затравка, лежащая на дне эксикатора, растет.

Обе схемы рис. 344 пригодны для опытов по выращиванию кристаллов в любой школьной или студенческой лаборатории.

На рис. 345 показана немного более сложная схема выращивания из раствора (схема А. В. Шубникова). Концентрация вещества в растворе увеличивается благодаря испарению растворителя. Затравки, на которых растут кристаллы, вращаются в растворе, вследствие чего уменьшается влияние неравномерного распределения концентрации раствора и форма кристалла получается более совершенной, а степень дефектности уменьшается.

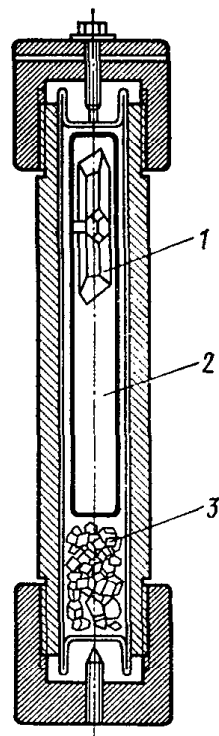
На рис. 346 схема еще более усложнена: затравки с растущими кристаллами вращаются в растворе, и, кроме того, происходит циркуляция раствора. В среднем сосуде поддерживается температура более высокая, чем температура кристаллизации, поэтому вещество, находящееся на дне сосуда, растворяется. Образующийся при этом пересыщенный раствор с помощью мешалки перекачивается из среднего сосуда в правый, в котором температура равна температуре кристаллизации; в правом сосуде раствор охлаждается, перемешивается и, оставаясь пересыщенным, поступает по нижней трубке в левый сосуд, где смешивается с тем раствором, из которого растет кристалл; обедненные части раствора, становясь легче, поднимаются вверх и уносятся из левого сосуда в правый, где они опять растворяют вещество, находящееся на дне. Таким образом, кристалл растет в условиях непрерывной подпитки раствора.

Особый метод кристаллизации из растворов — это *гидротермальный синтез*, применяемый для веществ, у которых растворимость при комнатной температуре и нормальном давлении мала, а при повышении давления и температуры она резко повышается. Принцип метода заключается в непре-

рывном переносе растворенного вещества конвекционными потоками, которые образуются в растворе из-за наличия градиента температуры. Гидротермальный метод особенно широко применяется для выращивания синтетического кварца (рис. 347). Кварц выращивают из щелочных растворов при 400°C в автоклавах под давлением до 100 МПа. В нижней части автоклава температура выше, чем в верхней, поэтому исходное вещество, находящееся на дне автоклава, растворяется. Образовавшийся пересыщенный раствор циркулирует по автоклаву и, поднимаясь вверх, питает растущий кристалл. Исходным веществом для выращивания больших кристаллов кварца служит природный низкосортный поликристаллический кварц.

При гидротермальном синтезе рост кристалла идет чрезвычайно медленно (примерно 1 мм или даже 0,1 мм в день), кристаллы вырастают совершенными. Гидротермальный синтез требует сложной громоздкой аппаратуры, автоклавы надо делать из специальных материалов, стойких при высоких температурах и давлениях, антикоррозионных и не взаимодействующих с выращиваемым веществом и его раствором. Кроме кварца гидротермальным методом растят окись цинка, гранаты, алюмосиликаты, вольфраматы.

Особо надо остановиться на методах роста из раствора в расплаве, применяемых для веществ, труднорастворимых в обычных жидкостях или разлагающихся при нагревании и плавящихся лишь при очень высоких температурах. Таковы титанат и цирконат бария, гранаты, флюорит, рутил, кальцит, ферриты и др. Растворителями служат расплавленные соли или окислы, которые в жидком состоянии неограниченно смешиваются с выращиваемым веществом, но не образуют с ним твердых растворов или соединений и

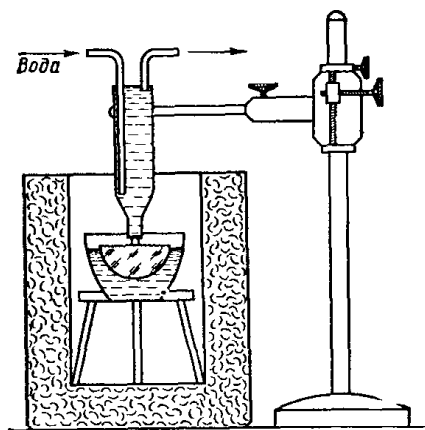


347.

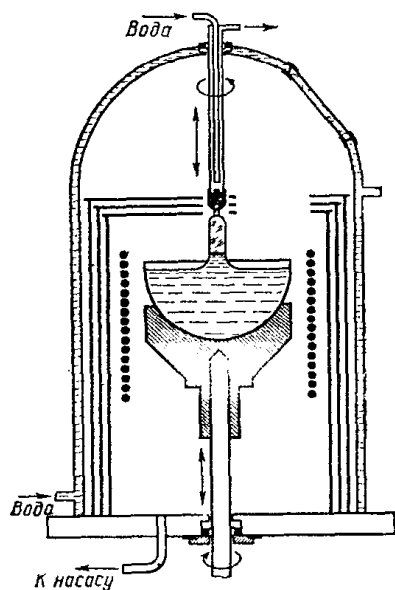
Схема гидротермального метода выращивания кристаллов кварца:

1 — кристалл, растущий на затравке; 2 — щелочной раствор; 3 — исходный материал

не влияют на свойства выращиваемого кристалла. Это налагает особые требования на выбор растворителя и материала для кристаллизационной аппаратуры; чаще всего пользуются платиновыми контейнерами. Для выращивания из растворов в расплаве применяют те же способы, что и для обычной кристаллизации из растворов, т. е. медленное охлаждение, испарение или циркуляцию раствора в поле температурного градиента с переносом вещества. Основной трудностью метода является подбор растворителей и материала для аппаратуры. Кристаллы вырастают кристаллографически ограниченными; дефекты, возникающие в кристалле, обусловлены в основном вхождением растворителя в кристалл.



348.
Схема выращивания кристаллов из расплава по методу Киропулоса



349.
Схема выращивания кристаллов из расплава по методу Чохральского

Выращивание из расплавов

Выращивание из расплавов применяется в промышленности наиболее широко. Имеется несколько групп методов, подразделяющихся в зависимости от способа отвода тепла в расплаве:

- 1) изменение температуры при неподвижном тигле;
- 2) перемещение кристалла в поле температурного градиента;
- 3) перемещение тигля или печи в поле температурного градиента;

4) бестигельные методы.

Преимуществами методов кристаллизации из расплава являются относительная простота аппаратуры, возможность использования высоких скоростей роста — до десятков миллиметров в час и выращивания очень больших кристаллов — до нескольких десятков килограммов. Но вырастающие кристаллы содержат множество дефектов, образующихся из-за температурных напряжений при росте и в основном в процессе остывания готового кристалла. После роста требуется специальный отжиг.

К первой группе методов относится *метод Киропулоса* * (рис. 348). Расплав находится в неподвижном тигле, от растущего кристалла непрерывно отводится тепло: затравка укреплена на холодильнике, который охлаждается проточной водой. По мере вырастания кристалла холодильник поднимают (автоматически или вручную), так чтобы в соприкосновении с расплавом был не весь кристалл, а лишь небольшой слой, прилегающий к растущей поверхности.

Метод Киропулоса применяют для выращивания оптических щелочно-галлоидных и металлических кристаллов.

Из второй группы наиболее распространен *метод Чохральского*, применяемый в основном для выращивания полупроводниковых кристаллов — германия, кремния, соединений GaAs, InSb и др., а также монокристаллов металлов. Затравка, опущенная в расплав, смачивается расплавом и приподнимается над его поверхностью с прилипшим к ней расплавом (рис. 349). Подъемный механизм, который вытягивает затравку, охлаждается проточной водой. Как и в методе Киропулоса, рост происходит благодаря отводу

* Названия методов кристаллизации не упорядочены. Большинство из них называют по именам первых исследователей.

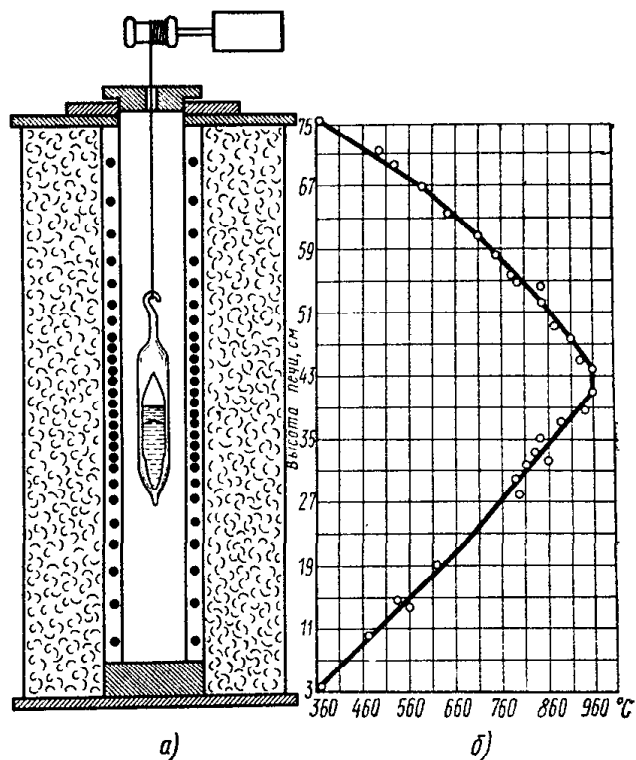
тепла от растущего кристалла, но различие этих двух методов заключается в том, что в методе Киропулоса кристалл растет в расплаве, а в методе Чохральского — над расплавом. Скорость вытягивания монокристалла из расплава должна быть равна скорости кристаллизации; последняя, в свою очередь, зависит от градиента температуры у фронта кристаллизации.

Основное преимущество метода Чохральского состоит в том, что растущий кристалл не ограничен стенками сосуда. Поэтому его можно применять для выращивания веществ, сильно расширяющихся при затвердевании (например, германий, затвердевая, увеличивает свой объем на 5%).

В третьей группе методов рассмотрим метод Бриджмена — Стокбаргера (рис. 350). Запаянный тигель с расплавом медленно опускается в печь, спираль которой намотана неравномерно, так что в середине печи имеется область более нагретая, чем вверху и внизу. Примерное распределение температуры по высоте печи показано на рис. 350, б. Кристаллизация начинается на нижнем конце тигля в момент, когда он переходит из верхней зоны печи в нижнюю. По мере опускания тигля постепенно растущий кристалл заполняет весь тигель.

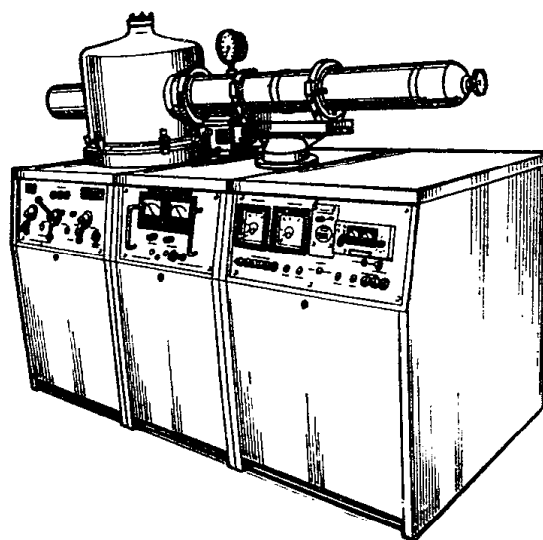
Однако в кристалле могут возникнуть большие напряжения из-за того, что он стеснен стенками тигля.

В методе горизонтальной направленной кристаллизации (метод Багдасарова) кристаллы выращивают из расплава в горизонтальном контейнере, имеющем форму лодочки (рис. 351). Преимущество этого метода заключается в том, что высота расплава остается практически постоянной в процессе роста; это способствует стабильности процесса. Этим методом удается выращивать весьма крупные, достаточно совершенные монокристаллы сапфира Al_2O_3 и иттрий-алюминиевого



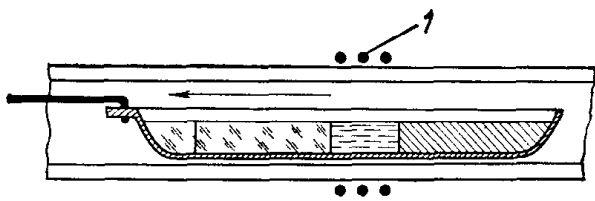
350.

Схема выращивания кристаллов из расплава по методу Бриджмена — Стокбаргера (а); распределение температуры по высоте печи (б). Схема б дана для случая, когда температура кристаллизации равна 950°C

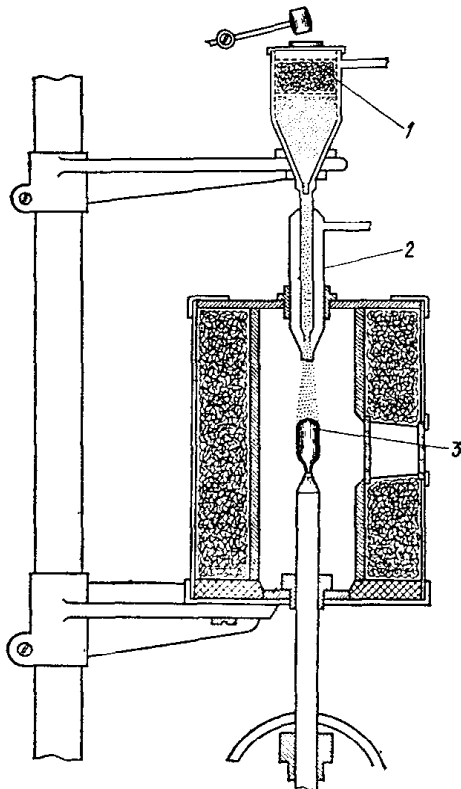


351.

Кристаллизационная установка «Сапфир-1» для выращивания кристаллов из расплава по методу горизонтальной направленной кристаллизации



352.
Схема выращивания кристаллов из расплава по методу зонной кристаллизации



353.
Схема выращивания кристаллов из расплава по методу Вернейля

граната $Y_3Al_5O_{12}$. Кристаллы вырастают в форме плоских пластин, что удобно для технических применений.

В методе зонной кристаллизации материал находится в ампуле, на одном конце которой помещена монокристаллическая затравка (рис. 352). Узкий нагреватель 1 плавит материал на небольшом участке, в узкой зоне около затравки, а дальше расплавленная зона перемещается вдоль слитка от затравки, которая начинает расти. Пе-

ремещение расплавленной зоны производится либо движением нагревателя вдоль слитка, либо движением ампулы со слитком сквозь нагреватель. При росте кристалла одновременно происходит очистка материала: примеси оттесняются в конец растущего кристалла. Повторяя неоднократно зонные перемещения, можно добиться очень высокой степени очистки материала и совершенства кристалла.

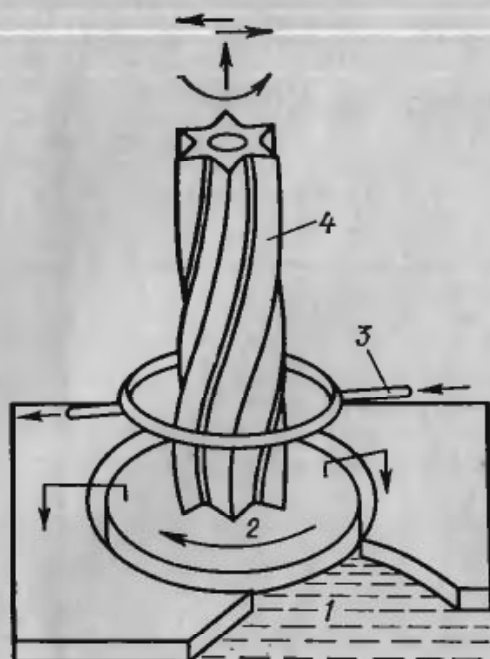
Методом зонной кристаллизации выращивают очень многие вещества.

Из четвертой группы рассмотрим весьма распространенный метод Вернейля, широко применяемый для выращивания рубина, шпинелей, гранатов, окислов (рис. 353).

Метод Вернейля — первый из промышленных методов кристаллизации, разработанный еще в самом начале XX в., — принадлежит к бестигельным методам. Сущность его такова: порошок исходного материала 1 сыплется через пламя гремучего газа 2 и, расплавляясь в этом пламени, падает на кристалл 3, который растет подобно сталагмиту. Недостатком метода являются прежде всего очень большие температурные напряжения в готовом кристалле.

Выращивание профилированных кристаллов

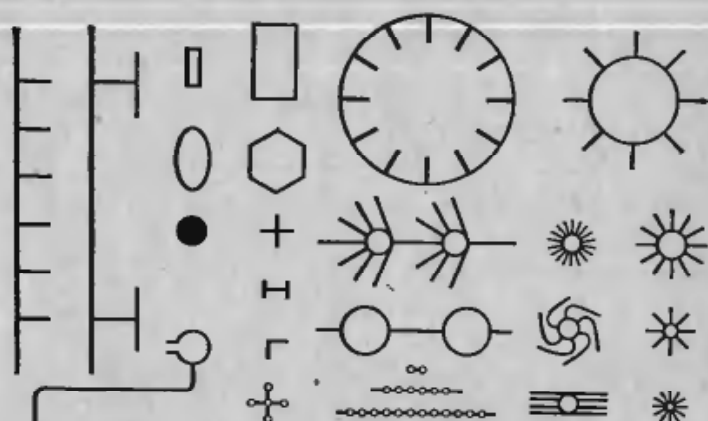
Этот способ заключается в том, что из расплава, непосредственно из жидкого металла выращивают готовые изделия сложной формы, не требующие дальнейшей механической обработки. При этом исключаются процессы ориентировки, распиливания, шлифовки, полировки кристаллов, чем значительно повышается эффективность изготовления монокристаллических деталей и приборов. По А. В. Степанову (1908—1972), основоположнику способа выращивания профилированных кристаллов, из расплава растут пластины,



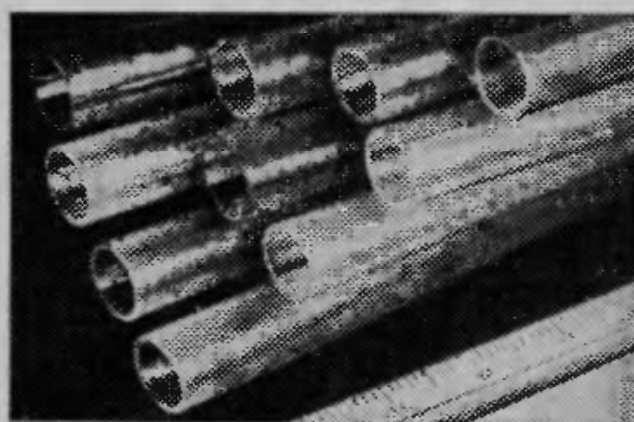
354.
Схема выращивания профилированных кристаллов из расплава по методу А. В. Степанова:

1 — расплав; 2 — формообразователь; 3 — холодильник; 4 — монокристалл, вытягиваемый из расплава

проволоки, трубки, ленты и другие, еще более сложные профили из металлов, полупроводников и ионных кристаллов. Сущность этого способа пояснена на рис. 354: на горизонтальную поверхность расплава помещается формообразователь—пластинка из материала, мало взаимодействующего с расплавом. В этой пластинке имеется щель, вид и размеры которой соответствуют виду и размеру изделия. Через щель формообразователя в расплав опускается затравка, форма которой отвечает профилю получаемого изде-



355.
Профили кристаллов, выращенных по способу Степанова



356.
Сапфировые трубки, выращенные по способу Степанова

лия. К затравке пристаёт расплав. Далее затравка вытягивается вверх, а за ней тянется приставший к ней расплав. Попадая в область более низких температур, расплав застывает в форме требуемого изделия (рис. 355, 356).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица ПІ

Простые формы, их характерные признаки, число граней

Название		Число граней	Характерные признаки
по номенклатуре Федоровского института	по Гроту		
ФОРМЫ НИЗШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИЙ			
Моноэдр	Педион	1	Одна грань
Пинакоид		2	Две параллельные грани
Диэдр сфеноидаль- ный доматический	Сфеноид Дома	2	Две непараллельные грани
Пирамиды:			Грани пересекают главную ось в одной точке
ромбическая		4	
тригональная		3	
дитригональная		6	
тетрагональная		4	
дитетрагональная		8	
гексагональная		6	
дигексагональная		12	
Дипирамиды:			Грани пересекают главную ось в двух точках. Нижние грани расположены точно под верхними
ромбическая		8	
тригональная		6	
дитригональная		12	
тетрагональная		8	
дитетрагональная		16	
гексагональная		12	
дигексагональная		24	
Призмы:			Грани параллельны главной оси. Одновременно видно не более двух граней
ромбическая		4	
тригональная		3	
дитригональная		6	
тетрагональная		4	
дитетрагональная		8	
гексагональная		6	
дигексагональная		12	
Ромбический тетра- эдр	Ромбический ди- сфеноид	4	Грани непараллельны. Одновременно видно не более трех граней
Тетрагональный тетраэдр	Тетрагональный дисфеноид	4	Нижняя грань расположена симмет- рично между двумя верхними
Тригональный ска- леноэдр	Дитригональный скаленоэдр	12	Нижняя пара граней расположена сим- метрично между двумя парами верх- них граней
Тетрагональный скаленоэдр		8	
Трапецоэдры:			
тригональный		6	
тетрагональный		8	Нижняя грань расположена несим- метрично относительно двух верх- них
гексагональный		12	
Ромбоэдр		6	Нижняя грань расположена симмет- рично относительно двух верхних

Название		Число граней	Характерные признаки	
по номенклатуре Федоровского института	по Гроту			
ФОРМЫ ВЫСШЕЙ КАТЕГОРИИ				
Тетраэдр		4		
Куб	Гексаэдр	6		
Октаэдр		8		
Ромбододекаэдр	Ромбический до- декаэдр	12	Грани по- парно па- раллель- ны	Есть перпендикулярные грани
Пентагондodeка- эдр	Пентагональный до- декаэдр			Нет перпендикулярных граней
Тригонритетра- эдр	Тристетраэдр		Грани не- парал- лельны	Грани расположены между осями 2, 3
Тетрагонритетра- эдр	Дельтоиддodeка- эдр			Грани расположены между осями 3
Пентагонритетра- эдр	Тетраэдрический пентагондоде- каэдр			Каждая грань различно наклонена ко всем осям 2
Дидодекаэдр	Дисдодекаэдр	24		
Гексатетраэдр	Гексакистетраэдр			У многогранника нет осей 4 (есть <i>m</i>)
Пентагонтриокта- эдр	Пентагоникоси- тетраэдр			У многогранника есть оси 4 (нет <i>m</i>)
Тетрагексаэдр	Тетрагисгексаэдр			Грани параллельны осям 4 или $\overline{4}$
Тригонтриоктаэдр	Трисоктаэдр			Грани по- парно па- раллель- ны
Тетрагонтриокта- эдр	Икоситетраэдр	Грани расположены между осями 3 и 4 (или 3 и 2)		
Гексоктаэдр, со- рокавосьмигран- ник	Гексакисоктаэдр	48		

Сопоставление интернациональных обозначений и символов Шенфлиса для некоторых пространственных групп *

Сингония	Интернациональный символ	Символ Шенфлиса	Сингония	Интернациональный символ	Символ Шенфлиса
Триклин- ная	$P1$	C_1^1	Тетрагональная	$14_1/a$	C_{4h}^6
	$P\bar{1}$	C_i^1		$1\bar{4}2d$	D_{2d}^{12}
Моноклинная	$P2$	C_2^1		$P4_2/nnm(P4/nm)$	D_{4h}^7
	$P2_1$	C_2^2		$P4_2/mmc(P4/mmc)$	D_{4h}^9
	$C2$	C_2^3		$P4_2/mnm(P4/mnm)$	D_{4h}^{14}
	Pm	C_s^1		$14/mmm$	D_{4h}^{17}
	Pc	C_s^2		$14_1/amd(14/amd)$	D_{4h}^{19}
	Cm	C_s^3	Тригональная (ром- боэдрическая)	$P3m1(C3m)$	C_{3v}^1
	Cc	C_s^3		$R3m$	C_{3v}^5
	$P2/m$	C_{2h}^1		$P3_121(C3_12)$	D_3^4
	$P2_1/m$	C_{2h}^2		$\bar{P}3m1(C\bar{3}m)$	D_{3d}^3
	$C2/m$	C_{2h}^3		$R\bar{3}m$	D_{3d}^5
	$P2_1/c$	C_{2h}^5	Гексагональная	$P6_3mc(C6mc)$	C_{6v}^4
	$C2/c$	C_{2h}^6		$P6_3/m(C6_3/m)$	C_{6h}^4
Ромбическая	$Pca2_1(Pca)$	C_{2v}^5		$P6_2/22(C6_22)$	D_6^4
	$Pnc2(Pnc)$	C_{2v}^6		$P6_3/mmc(C6/mmc)$	D_{6h}^4
	$Pna2_1(Pna)$	C_{2v}^{19}		$P\bar{6}m2(C\bar{6}m2)$	D_{3h}^1
	$P2_12_12$	D_2^3	Кубическая	$Pa3$	T_h^6
	$P2_12_12_1$	D_2^4		$Ia3$	T_h^7
	$I222$	D_2^8		$\bar{F}43m$	T_d^2
	$I2_12_12_1$	D_2^9		$Pm3m$	O_h^1
	$Pnnm$	D_{2h}^{12}		$Fm3m$	O_h^5
	$Pbca$	D_{2h}^{15}		$Fd3m$	O_h^7
	$Pnma$	D_{2h}^{16}		$Ia3d$	O_h^{10}
	$Fddd$	D_{2h}^{24}			

В таблице приведены наиболее пространственные группы, а также те группы, которые упоминаются в данной книге. В скобках указаны сокращенные обозначения интернациональных символов, применявшиеся до 1952 г.

Таблица ПЗ

Кристаллографическая и кристаллофизическая установки

Класс	Установка	Класс	Установка	Класс	Установка
Триклинная сингония		Ромбическая сингония		Тетрагональная сингония	
$1, \bar{1}$		222		$\bar{4}$	
Моноклинные сингония					
2		mm2		4/m	
m		mmm		422	
2/m		Тетрагональная сингония		4mm	
		4		$\bar{4}2m$	

Класс	Установка	Класс	Установка	Класс	Установка
Тетрагональная сингония		Тригональная сингония		Гексагональная сингония	
$4/m\bar{m}m$		$3m$		$6/m$	
Тригональная сингония		$\bar{3}m$		622	
3					
$\bar{3}$		Гексагональная сингония		$6mm$	
		6			
32		$\bar{6}$		$6m2$	

Продолжение табл. ПЗ

Класс	Установка	Класс	Установка	Класс	Установка
Гексагональная сингония		Кубическая сингония		Кубическая сингония	
$6/mmm$		432		$\bar{4}3m$	
Кубическая сингония		Кубическая сингония		Кубическая сингония	
23		$m\bar{3}$		$m\bar{3}m$	

СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ ТАБЛИЦ

- | | |
|---|---|
| <p>1.2. Элементы симметрии конечных фигур и их обозначения на стереографической проекции 32</p> <p>1.4. Кристаллографические категории и сингонии и их характеристики 49</p> <p>1.5. Правила записи международного символа точечной группы 51</p> <p>1.6. 32 класса симметрии 52</p> <p>1.8. Разделение 32 классов симметрии по признакам центросимметрии, энантиоморфизма и Лауэ-симметрии 61</p> <p>1.9. Символы простых форм в различных классах симметрии 76</p> <p>1.10. Правила выбора единичной грани 79</p> <p>2.1. Симметрия элементарных ячеек Бравэ 98</p> <p>2.2. Характеристики ячеек Бравэ 100</p> <p>3.1. Атомные радиусы 130</p> <p>3.2. Ионные радиусы 132</p> <p>4.1. Правила кристаллофизической установки 185</p> | <p>4.2. Тензоры, описывающие свойства кристаллов 187</p> <p>4.5. Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором второго ранга 204</p> <p>4.7. Оптические свойства кристаллов 216</p> <p>4.12. Матрицы пьезоэлектрических модулей 242</p> <p>4.16. Форма матриц тензора упругих постоянных 268</p> <p>5.3. Шкала твердости по Моосу 288</p> <p>ПРИЛОЖЕНИЯ</p> <p>П 1. Простые формы, их характерные признаки, число граней 365</p> <p>П 2. Сопоставление интернациональных обозначений и символов Шенфлиса для некоторых пространственных групп 367</p> <p>П 3. Кристаллографическая и кристаллофизическая установки 368</p> |
|---|---|

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1951.
- Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. М., 1976.
- Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М., 1971.
- Вустер У.* Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов. М., 1977.
- Горелик С. С., Дашевский М. Я.* Материаловедение полупроводников и металловедение. М., 1973.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П.* Геометрическая кристаллография. М., 1973.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П.* Геометрическая микрокристаллография. М., 1976.
- Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах. М., 1974.
- Козлова О. Г.* Рост и морфология кристаллов. М., 1980.
- Най Дж.* Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М., 1974.
- Новиков И. И.* Дефекты кристаллического строения металлов. М., 1975.
- Орлов А. Н.* Введение в теорию дефектов кристаллов. М., 1983.
- Переломова Н. В., Тагиева М. М.* Задачник по кристаллофизике/Под ред. М. П. Шаскольской. М., 1982.
- Попов Г. М., Шафрановский И. И.* Кристаллография. М., 1970.
- Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. М., 1978.
- Современная кристаллография. В 4-х тт./Под ред. акад. Б. К. Вайнштейна. М., 1979—1981.
- Фридель Дж.* Дислокации. М., 1968.
- Халл Д.* Введение в дислокации. М., 1968.
- Шаскольская М. П.* Кристаллы. М., 1978.
- Шаскольская М. П.* Очерки о свойствах кристаллов. М., 1978.
- Шафрановский И. И.* Лекции по кристалломорфологии. М., 1968.
- Шафрановский И. И.* Кристаллы минералов. М., 1968.
- Шафрановский И. И.* История кристаллографии. В 2-х тт. Л., 1978, 1980.
- Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б.* Основы кристаллографии. М.—Л., 1940.
- Шубников А. В.* Основы оптической кристаллографии. М., 1958.
- Шубников А. В.* Избранные труды по кристаллографии. М., 1975.
- Шубников А. В., Копчик В. А.* Симметрия в науке и искусстве. М., 1972.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аллотропия 172
Алмаз 99, 135, 137, 140, 157, 190, 285, 287, 313, 352
Аммония дигидрофосфат 171, 253, 262
Анизотропия 7, 202, 206, 281
Анизотропии фактор 269
Антисимметрия 208
—, плоскость 194
Антиферромагнетизм 207

Базис ячейки 99
Бария титанат 257, 263
Бинормали 213, 215
Бираднали 215
Бравэ закон 22
— решетки 93
— ячейка 93, 100
Бриллюэна зоны 124
Бюргерса контур и вектор 301, 302

Вакансии 291, 292
Ван-дер-Ваальса связь 139
Вейсса параметры 19
Вектор Бюргерса — см. Бюргерса вектор
Вид симметрии 51
Вискерсы — см. Нитевидные кристаллы
Вицинали 349
Внедрения примеси 291
Волна необыкновенная 212
— обыкновенная 212
Волновая поверхность 210, 212
Волновой синхронизм 222
— фронт 210
Вольфрам (ОЦК-металлы) 155
Вульфа — Брэгга условие (формула) 16, 122, 125
— сетка 28, 82
Вюрцит 100, 160, 171, 174, 190, 324, 326

Габитус 15, 89, 343
Гаусс закон — см. Закон целых чисел
Гексагон 74, 315
Гемиморфия 67
Гемиздрия 67, 162
Германий 140, 173, 218, 285, 288, 313, 345, 352, 360
Гидротермальный синтез 352
Гномоническая проекция 26, 27, 123
Гномостереографическая проекция 25, 27, 69
Голоздрия 67, 162
Гониометр 15
Графит 159, 171, 173, 190, 209, 285, 288
Грота номенклатура 64
Группа трансляционная 12, 98

Группы двумерные 94
— математические 67
— предельные (Кюри группы) 177, 193, 232, 254
— точечные 45, 65, 106, 181
Группы федоровские 107, 112
— черно-белые 189, 208
— шубниковские 112, 189, 208
Гука закон — см. Закон Гука

Двойники механические 351
— полисинтетические 351
— роста 351
Двойникование механическое 281
Двойное лучепреломление 211
—, полосы 334
Декорирования метод 332
Дендриты 345
Дефекты линейные, объемные 290
— поверхностные, точечные 290
— радиационные 296
— упаковки 311, 312, 313, 321
Деформации механические 187, 233, 238, 264, 275, 279
— сдвига 233
Дискретность 9, 177
Дислокации движущиеся 306
— линия 297, 300
— мощность 304
— поле напряжений 326, 334
— энергия 309
Дислокаций плотность 305
Дислокация 290, 297, 299
— винтовая 299
— единичная 305
— закрепленная 313
— краевая 297
— несоответствия 350
— расширения (растянутая) 312
Дислокация; сила, действующая на нее 308
— частичная 310
Дислокационная петля 297
— стенка 328
Дислокационные реакции 309
Дислокационный узел 304
Дисимметрия 181
Дисперсия 220
Диффузия 295
Диэлектрик анизотропный 197
— изотропный 197
Диэлектрическая восприимчивость 138, 187, 197
— непроницаемость 187, 208, 209
— проницаемость 187, 197, 200, 201, 202, 209, 275
Домены магнитные 206, 207
— сегнетоэлектрические 256

Единичная грань 22
Единичные направления 46, 193, 195

Жесткость упругая 264

Закон Гука 264, 279, 280, 296

- зон 86
- критического скалывающего напряжения 283
- постоянства углов (закон Стенона) 15
- преломления света 210, 212
- рациональности параметров (рациональных отношений) 21
- целых чисел 20, 21, 80
- Замещения примесь 291
- Звезда фигур травления 353
- Зона (пояс) 18, 129
- , ось 18
- Зоны роста 348

Изогиры 229

Изоморфизм 171, 353

Изохромы 229

Индикатриса оптическая 213, 215, 263

- Интернациональные символы 52, 113
- обозначения компонент тензора 241, 268, 273
- таблицы 112, 114, 116

Калия дигидрофосфат 171, 253, 262

Каменная соль — см. Натрий хлористый

Карбид кремния 169

Категории кристаллографические 47, 200, 211

Кварц 90, 92, 174, 218, 249, 251, 277

Керра ячейка 262

Классы симметрии 45, 51, 63, 64

- — аксиальные 56
- — инверсионно-примитивные 57
- — планальные 56
- — планаксиальные 57
- — простейшие (примитивные) 55
- — центральные 55

Кластер 292

Клин кварцевый 226

Клиноплоскость 102

Ковалентная связь 140, 160

Компенсация двупреломления 227

Комплекс полярный 23

Конюскопические фигуры 229

Конюскопы, конометры 231

Координатные системы кристаллографические 17, 48, 201

— — кристаллофизические 185

Координационное число 134, 136, 138, 142, 145

Координационный многогранник 134, 145

Корунд 166, 218, 222

Коши соотношение 271

Коэффициент всестороннего сжатия 191

- компактности 144, 147, 156
- отражения, поглощения 220
- пьезоэлектрического эффекта 193, 196
- пропускания 218
- теплового расширения 191, 192, 234
- теплопроводности 208

— электромеханической связи 250

Коэффициенты пьезооптические, упругооптические 272

Кратность (порядок) 67, 71

— правильной системы точек 112

Кремний 140, 171, 218, 285, 333, 336, 347, 352, 360

Кристалл изотропный 211

— однородный 9

Кристалла структура 14, 151

Кристаллы оптически положительные 212

— — отрицательные 212

— сегнетоэлектрические 255

Критическое скалывающее напряжение 283, 308

Кроудион 292

Кюри группы — см. Группы предельные

— принцип 37, 181, 211, 232, 262

— срез 250

— температура 191, 206, 256

Лазер 222, 262

Лауэ классы 64

— опыт 16, 125

Ломер — Коттрела барьер 318

Магний 136, 153

Магнитная восприимчивость 187, 206

— проницаемость 187, 205, 209

Магнитострикция 187

Максвелла уравнения 209

Малоугловая граница 328

Матрица пьезомодулей 239

Медь (ГЦК-металлы) 99, 136, 152, 284

Междоузельные атомы 291

Межплоскостные расстояния 121, 122

Мероэдриа 67

Металлическая связь 139

Метод вращения 125

— Дебая — Шеррера 125

— конюскопический 228

— Лауэ 125

— фотоупругости 333

Микротвердость

Миллера индексы 19, 22, 83, 121, 127

Монокристалл 8

Модуль сдвига 309

Мооса шкала 287, 288

Направления симметрично эквивалентные 46

Напряжение механическое 231, 238, 264, 275, 279

Натрий хлористый (каменная соль) 99, 135, 137, 140, 142, 153, 158, 190, 285, 321, 323, 343

Нейманна принцип 181, 194, 232, 234, 240, 254

Николь 221

Нитевидные кристаллы 346

Обратная решетка 119, 122

— —, основные свойства 120

- Оглоэдрия 67
- Октаэдрические пустоты 145
- Олово 157, 172
- Оптические поверхности 216
- оси 212, 213, 215
- Ось сегнетоэлектрическая 257
- Отрицательные кристаллы 347, 348
- Параметр ряда 11
- Параметры решетки 93
- Переползание (климб) 307
- Период идентичности 11
- трансляции 11, 101
- Перовскит 100, 163, 263
- Пирамиды первого, второго, третьего рода 72
- роста 348
- Пирозлектрические коэффициенты 193
- Пирозлектрический эффект 192, 196, 255, 275
- —, указательная поверхность 194
- Плеохроизм 220
- Плоская сетка 36, 94, 102
- Плоскость антисимметрии 194
- колебаний 210
- поляризации 210
- симметрии 31, 101, 108
- скольжения 301
- скользящего отражения (алмазная) 101, 103, 109
- спайности 285, 330
- Плотность 190
- дислокаций — см. Дислокаций плотность
- кристалла 190
- Плотнейшие упаковки 145, 281
- Погасание полиное 225
- Податливость (упругий модуль) 264, 266, 277
- Показатель преломления 202, 209, 210, 219, 220
- Поликристалл 8
- Полиморфизм 172
- Политипия 168
- Полярные направления 34, 178, 193, 195
- Поляризации направления 210
- Поляризационные константы 259, 261
- Поляризация ионов 137
- света 209
- электрическая 193, 197, 202
- Поляронд 221, 222
- Правила кристаллографической установки 22, 51, 53
- Правильная система точек 112, 114
- Предел прочности 270
- текучести 279
- упругости 279
- устойчивости структур 141
- Предельные группы — см. Группы предельные
- Преобразования симметричные 11, 31, 40, 189
- — точечные 35
- Призмы первого, второго, третьего рода 72
- Примитивные ячейки 95
- Принцип Кюри — см. Кюри принцип
- Нейманна — см. Нейманна принцип
- Проводимость ионная 295
- Пространственная решетка 12, 14, 93
- Пространственные группы — см. Группы пространственные
- Пустоты октаэдрические 145
- тетраэдрические 145
- Пьезокалорнический эффект 275, 276
- Пьезокерамика 255
- Пьезооптические коэффициенты 273
- Пьезооптический эффект 272
- Пьезоэлектрические проводники 254
- коэффициенты 239, 245, 255
- Пьезоэлектрический вибратор 250
- эффект 237, 275, 276
- Радиус эффективный атома 130
- иона 131
- Ретикулярная плотность 12, 80, 86, 127, 285
- Рубин — см. Корунд
- Свирл-дефект 349
- Свойства структурно-чувствительные 289
- Связь Ван-дер-Ваальсова 139
- ионная 139
- ковалентная 140
- металлическая 139
- Сегнетова соль 252, 257
- Сегнетоэлектрики 163, 171
- Сегнетоэлектричество 255
- Секторальное строение 348
- Символы классов симметрии 52
- плоскостей (граней) 18, 19, 87
- пространственных групп 86, 113
- простых форм 69, 87
- рядов (ребер) 17, 81, 86
- узлов 17, 81
- Симметрии оси зеркально-поворотные, 39, 389
- инверсионные
- ось 32
- винтовая 103
- центр 33, 64
- Симметрия многоцветная 190
- черно-белая 189
- Сингония 13, 47, 48
- Скелетные кристаллы 344
- Скольжение 281, 307
- базисное 323
- карандашное 313
- , линии 281
- пирамидальное 323
- призматическое 323
- , ступеньки 281
- Скорость групповая (нормальная) 210
- фазовая (лучевая) 210
- Спайность 285, 330
- Спектральное пропускание 219
- Спиральный рост 340
- Среда сплошная 9, 177, 309
- Сростки параллельные 350
- Стереографическая проекция 24, 319

Стехиометрическая формула 137
Структурный тип 152
Суперпозиции принцип 182
Сфалерит 99, 135, 160, 171, 174, 199, 254, 263,
291, 285, 313, 320, 321
Сфера проекций 25
Сферическая проекция 23
Сферолиты 346

Твердости шкала — см. Мооса шкала
Твердость 286
Твердые растворы 171
Текстуры пьезоэлектрические 254
Температурный коэффициент частоты 250
Теизор деформаций 233
— механических напряжений (полевой тензор) 232
— пьезоэлектрических модулей 238
— упругих постоянных 266
Тензора главные оси 199, 200
Тензоры материальные 232
Тепловое расширение 203, 234, 275
Теплоемкость 191, 275
Теплопроводность 208
Теплота деформации 275
— поляризации 275
Термические напряжения 203
Термоэлектричество 203
Тетартэдриа 67
Тетрагон 72
Тетраэдр дефектов упаковки 313
— Томпсона 317, 323
Тетраэдрические пустоты 145
Травление избирательное 329
Трансляции элементарные 11, 101

Угол оптических осей 215
Узел решетки 14, 93
Указательная поверхность 183, 194, 205, 237,
246
Упрочнение (наклеп) 279, 284
Упругие волны 271
— постоянные 264, 268
Упругость 275, 279
Усы — см. Нитевидные кристаллы

Фазовые переходы 172, 191, 209
— — второго рода 175
— — — первого рода 172
Фаянса правило 137
Федорова столбик 230
Федоровского института номенклатура 64
Ферриты 167, 207
Ферромагнетизм 207
Фигурные антиравны 189
— травления 91, 329
— удара 288
Флюорит 135, 137, 143, 285, 288
Фононный спектр 289

Формула симметрии 51
Формы простые 71, 91
— равновесные 341
— реальные 343
— реберные 81
— физически различные 89
Фотоупругости метод 333,
Франка дислокации 312, 318, 324
— критерий 312
— правило 304
— и Рида источник 332
Френкеля дефект 203

Характеристическая поверхность 199, 204, 205,
215
— —, нормаль, радиус-вектор 205
— — тензора второго ранга 199
Холла коэффициент 187

Цезий хлористый 100, 135, 137, 142, 190
Центр окраски 293,

Четвертьволновая пластинка 227
Чувствительная пластинка 226

Шенфлиса символы 53, 113
— номенклатура 64
Шмида закон 283
— фактор 283
Шокли дислокации 311, 318, 324
Шоттки дефект 293
Шпинель 100, 164, 207
Шубникова символы 54, 106

Эвальда построение, сфера 123
Эквивалентные направления 46
Электрокалорический эффект 275
Электромеханические эффекты 275
Электронная плотность 141
Электрооптический эффект 259
— — линейный, квадратичный 260
Электроотрицательность 141
Электропроводность 203
Электросопротивление 139, 203
Электрострикция 187, 275
Электротермические эффекты 275
Элементы симметрии 31, 54, 101
Энантиоморфизм 64, 72, 90, 178
Энтропия 275
Эпитаксия 94, 353
Эффект грани 348

Ячейка базоцентрированная 95
— гранецентрированная 95, 121
— объемно-центрированная 95, 99, 121
— примитивная 11, 94
— ромбоэдрическая 97
— элементарная 12, 93, 127
— —, октант 137
Ячеистая структура 349

Марианна Петровна Шаскольская

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Зав. редакцией литературы по физике и математике
Е. С. Гридасова. Редактор Г. Е. Перковская. Млад-
шие редакторы С. А. Доровских, Н. П. Майкова.
Оформленне художника В. Н. Хомякова. Художест-
венный редактор В. И. Пономаренко. Технический
редактор Л. А. Григорчук. Корректор Г. И. Костри-
кова.

ИБ № 3940

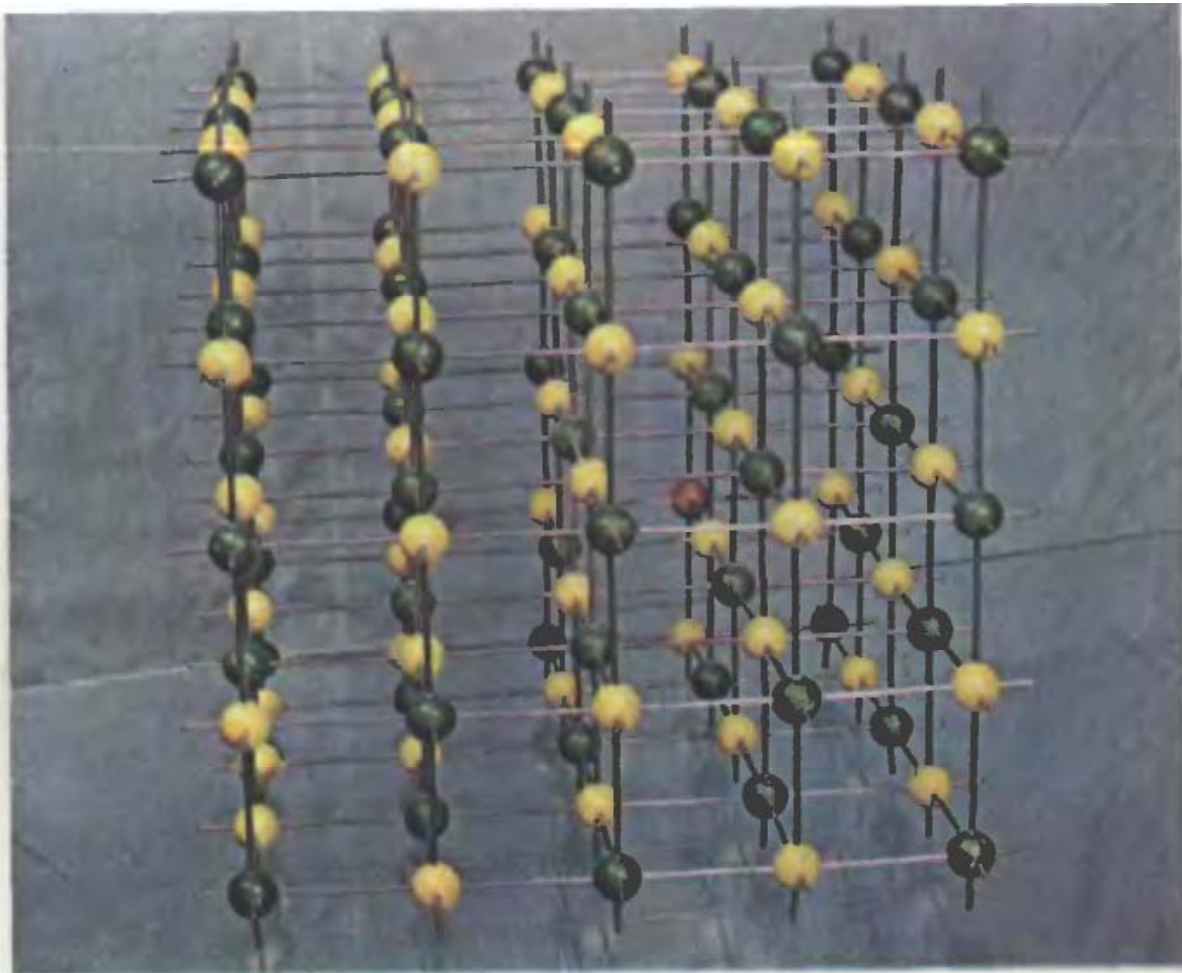
Изд. № ФМ-743. Сдано в набор 16.09.83. Подп.
в печать 11.06.84. Т-15010. Формат 70×90^{1/16}. Бум.
тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 27,5 усл. печ. л. + форз. 0,3 усл. печ. л. + цв.
вкл. 0,59 усл. печ. л. + 30,13 усл. кр.-отт. 28,7 уч.-
изд. л. + форз. 0,24 уч.-изд. л. Тираж 16 000 экз. Зак.
№ 628. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва,
ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

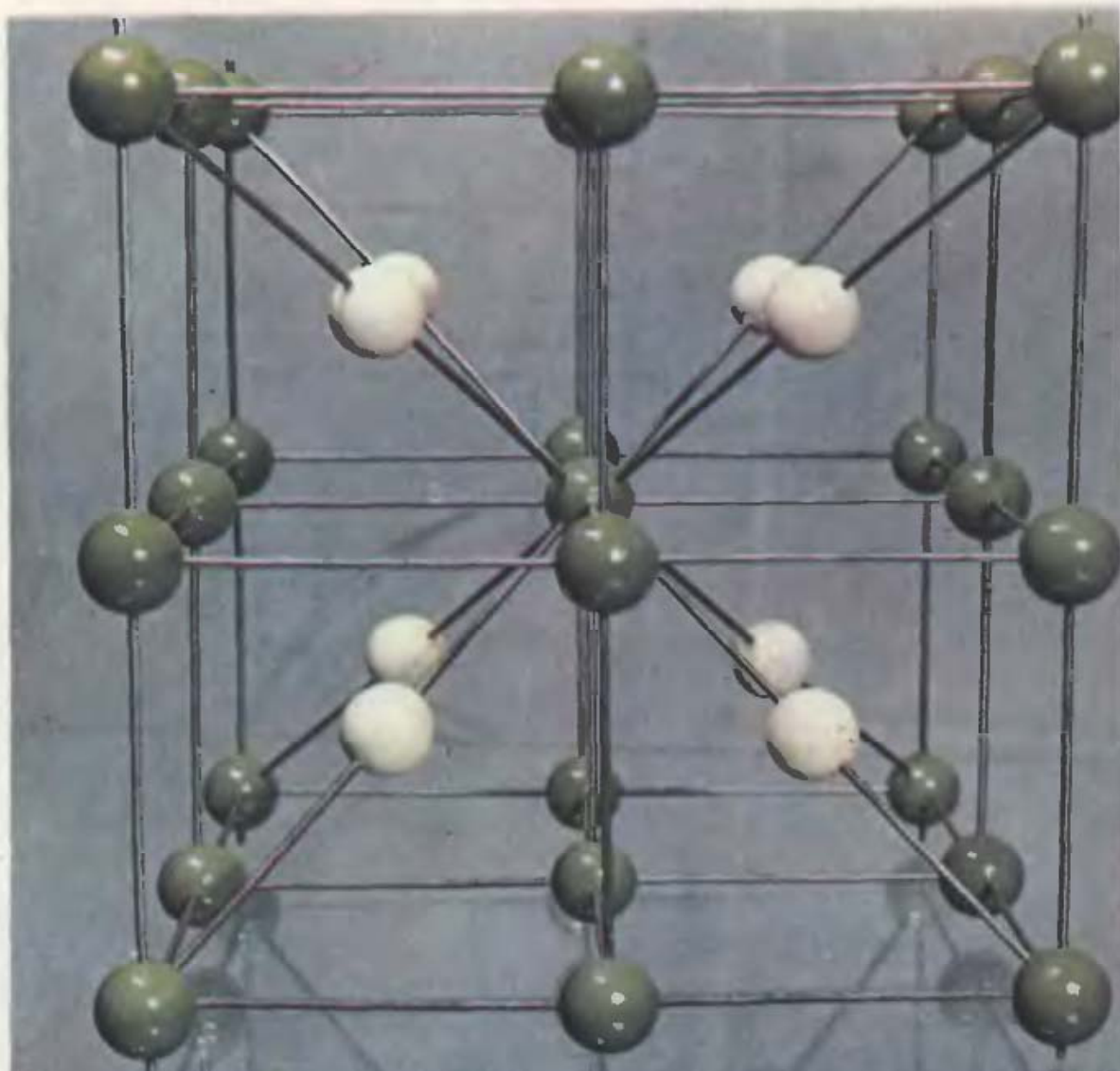
Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам из-
дательств, полиграфии и книжной торговли. 150014,
Ярославль, ул. Свободы, 97.

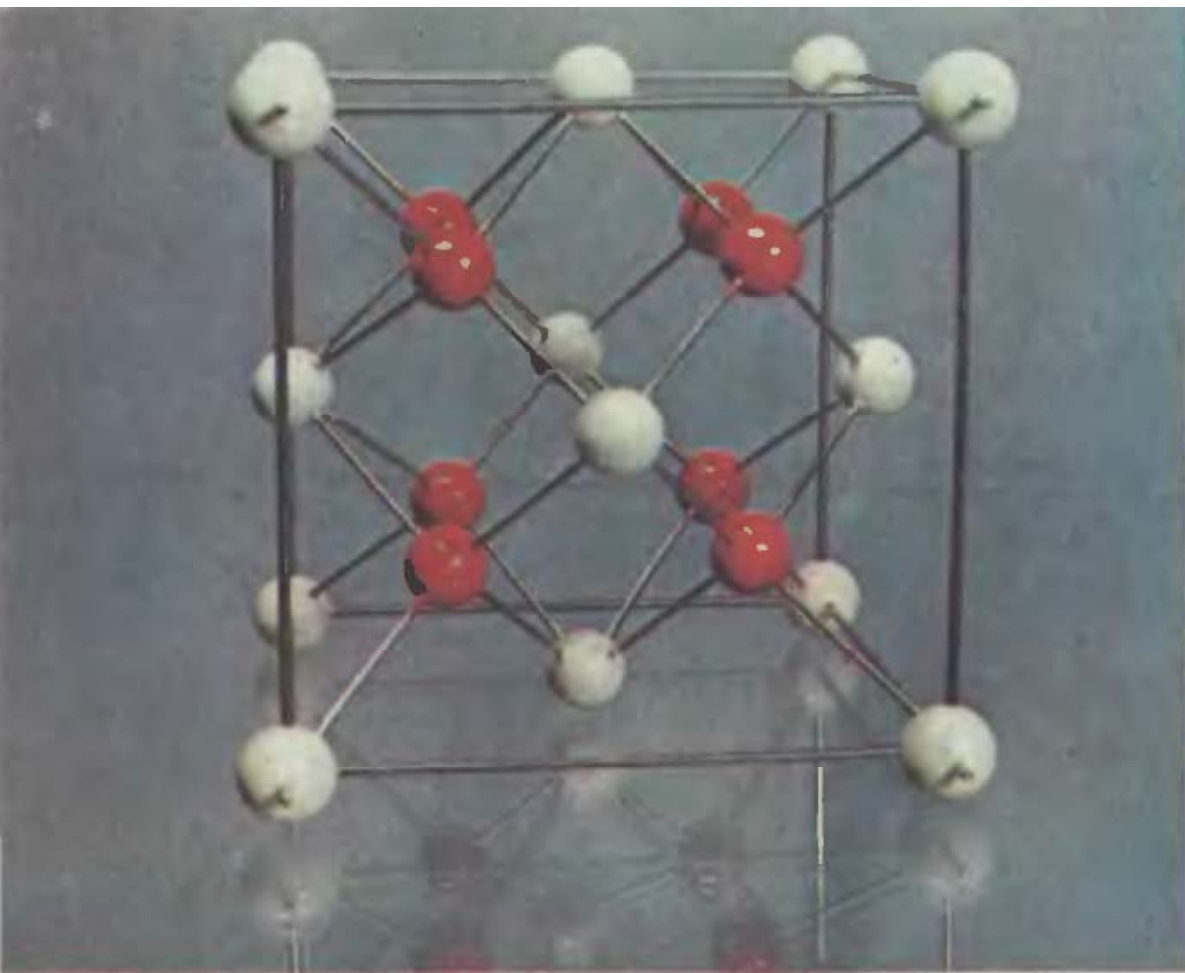
Фотографировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

I
Модель структуры ка-
менной соли, NaCl

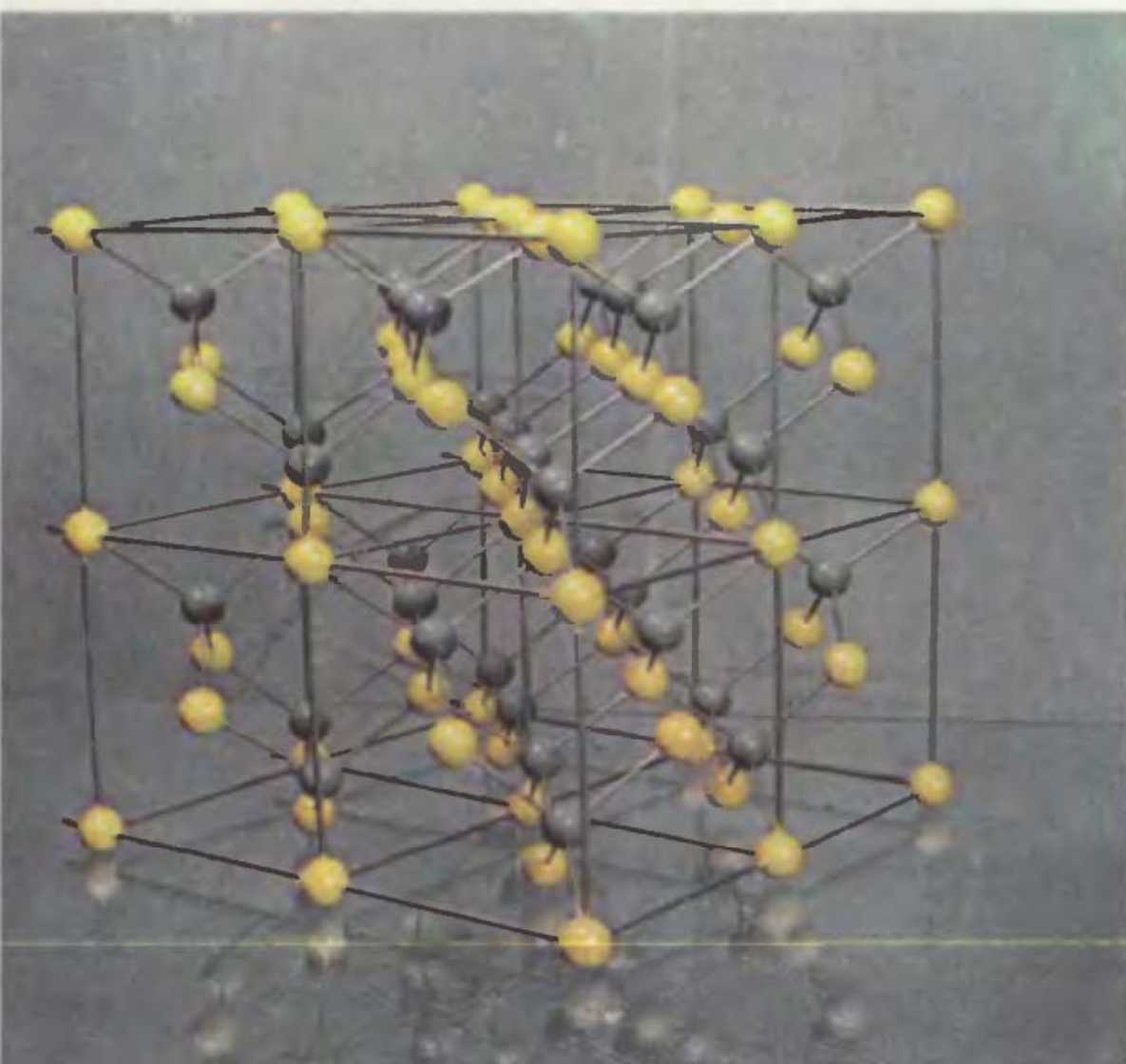


II
Модель структуры
CsCl



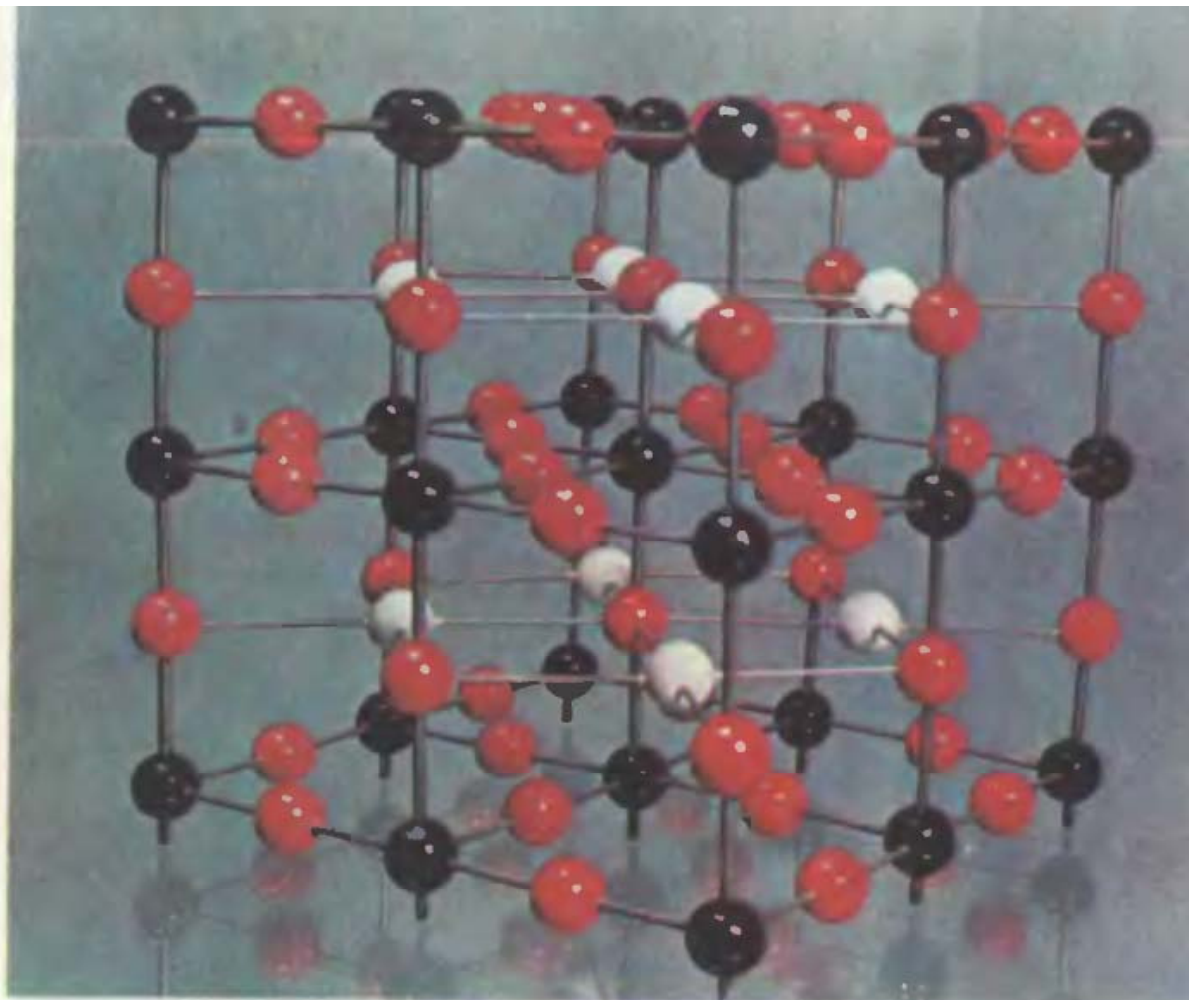


III
Модель структуры
флюорита, CaF_2

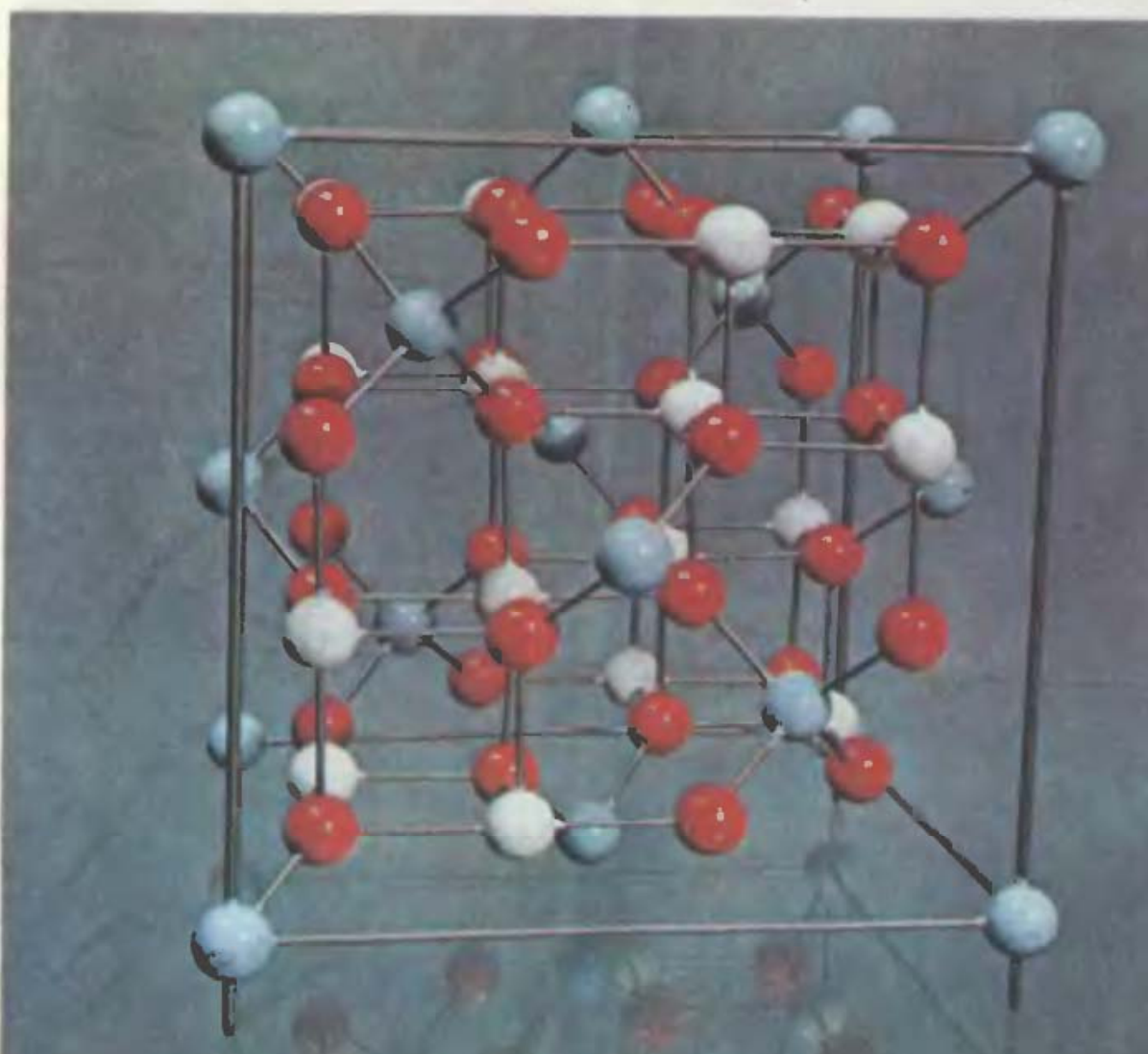


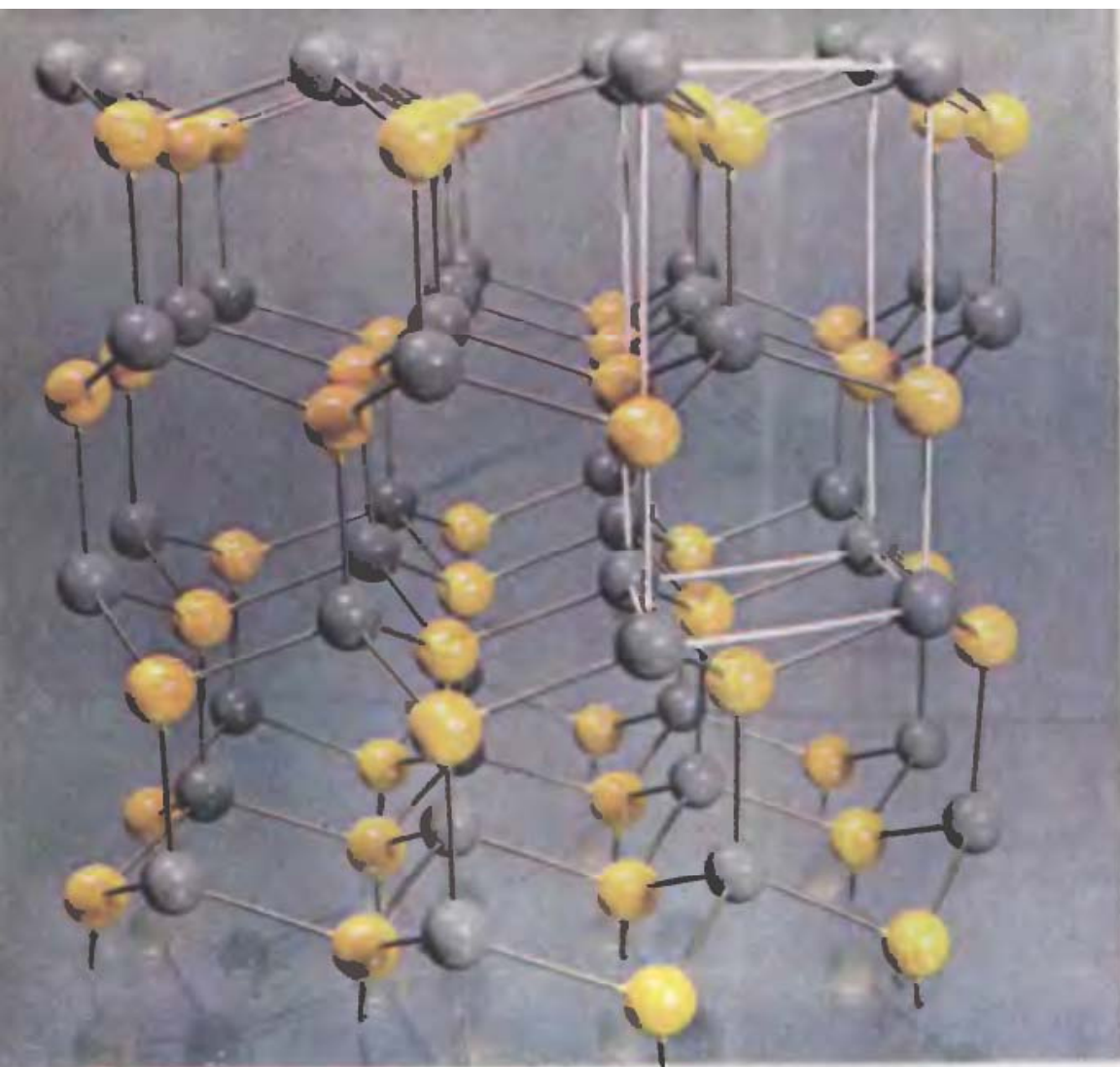
IV
Модель структуры
сфалерита, ZnS

V
Модель структуры
перовскита, CaTiO_3

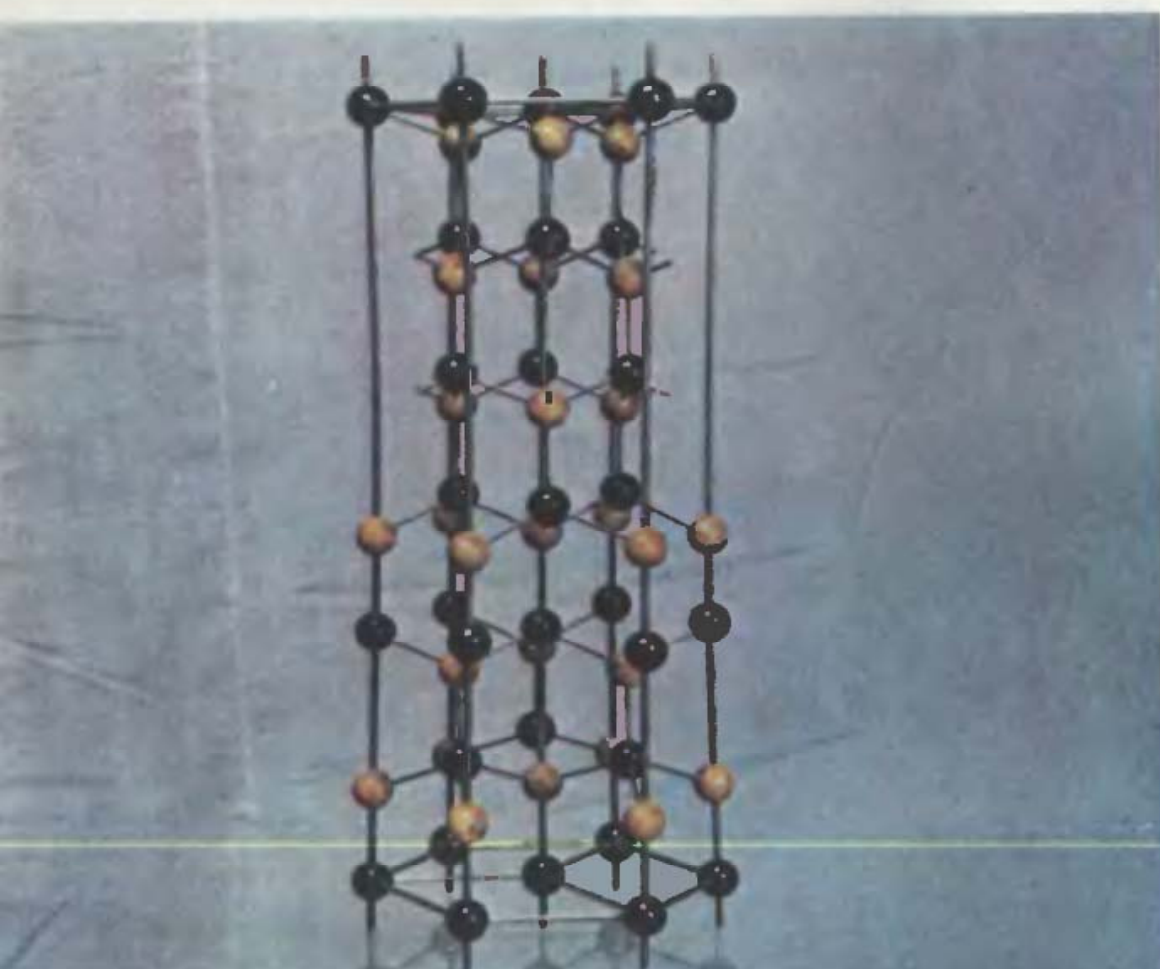


VI
Модель структуры
шпинели





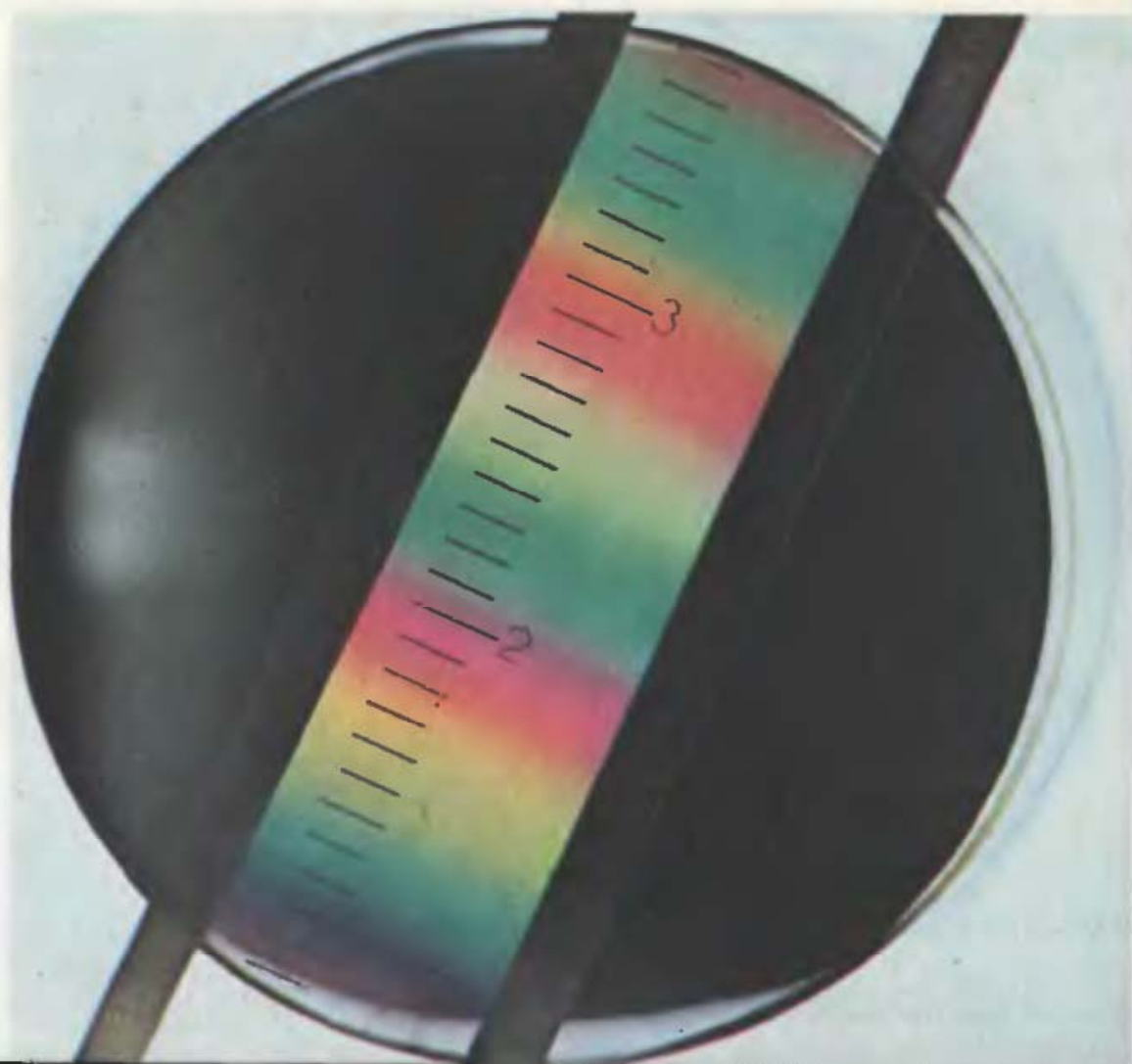
VII
 Модель структуры
 зюрцита, ZnS



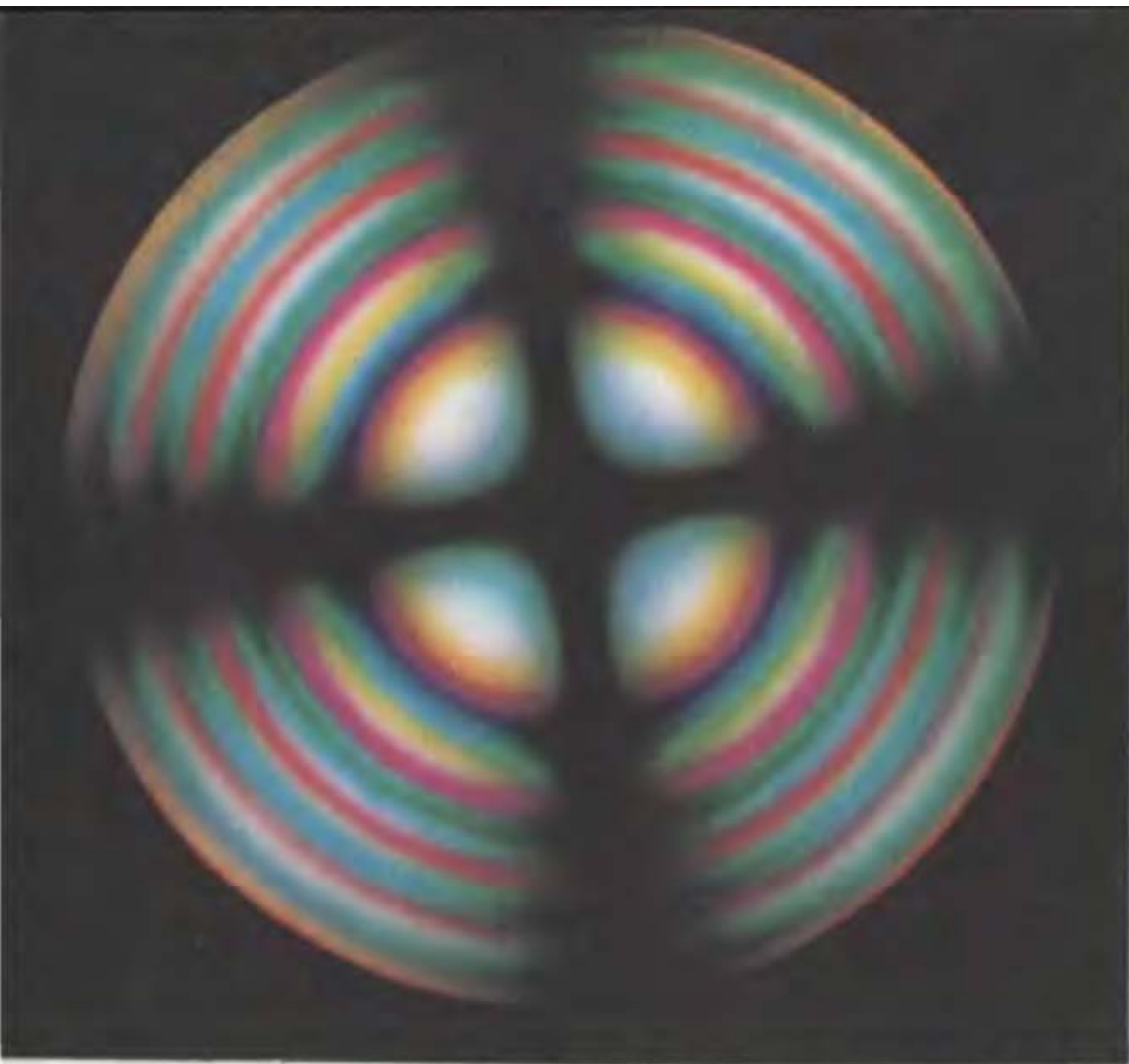
VIII
 Модель структуры
 карбида кремния, SiC



IX
Кристаллическая пластинка в параллельном поляризованном свете



X
Кварцевый клин между двумя скрещенными поляроидами

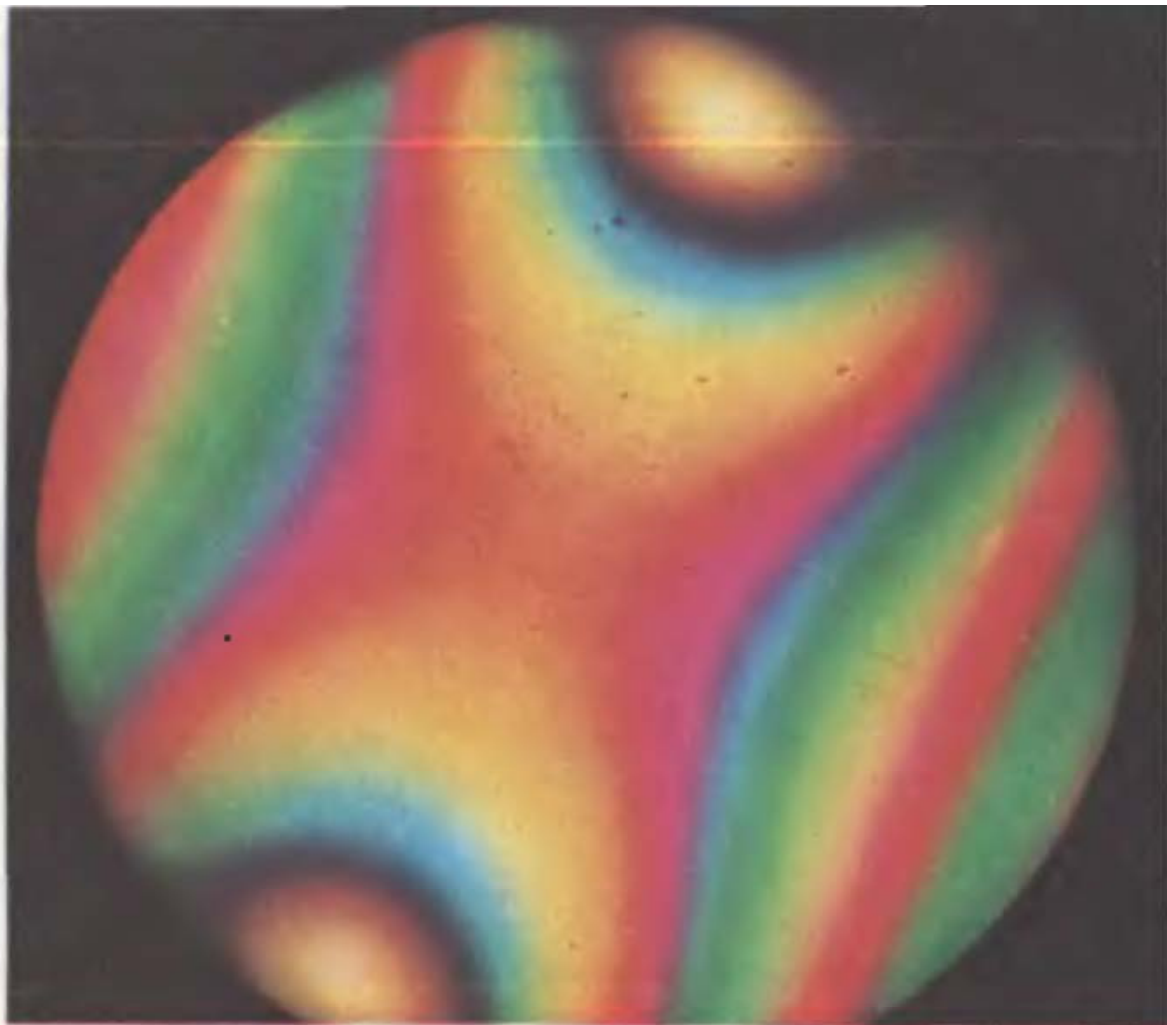


XI
 Одноосный кристалл
 в сходящемся поляри-
 зованном свете (нико-
 ли скрещены)



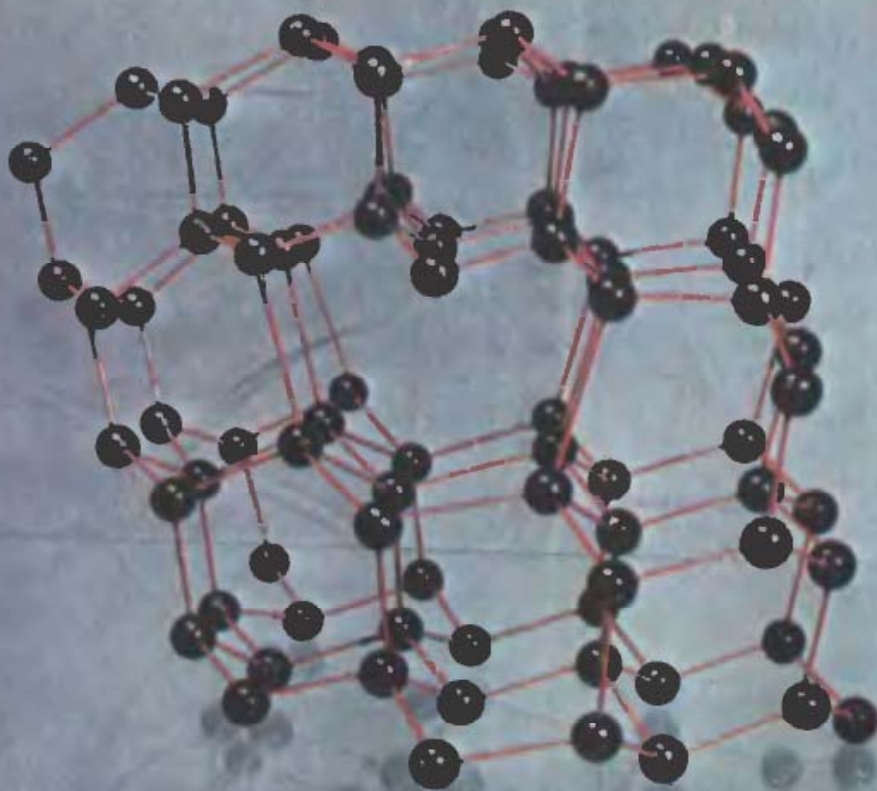
XII
 Тот же одноосный
 кристалл в сходящем-
 ся поляризованном
 свете (николи парал-
 лельны)

XIII
Двуосный кристалл в
сходящемся поляри-
зованном свете (нико-
ли скрещены)

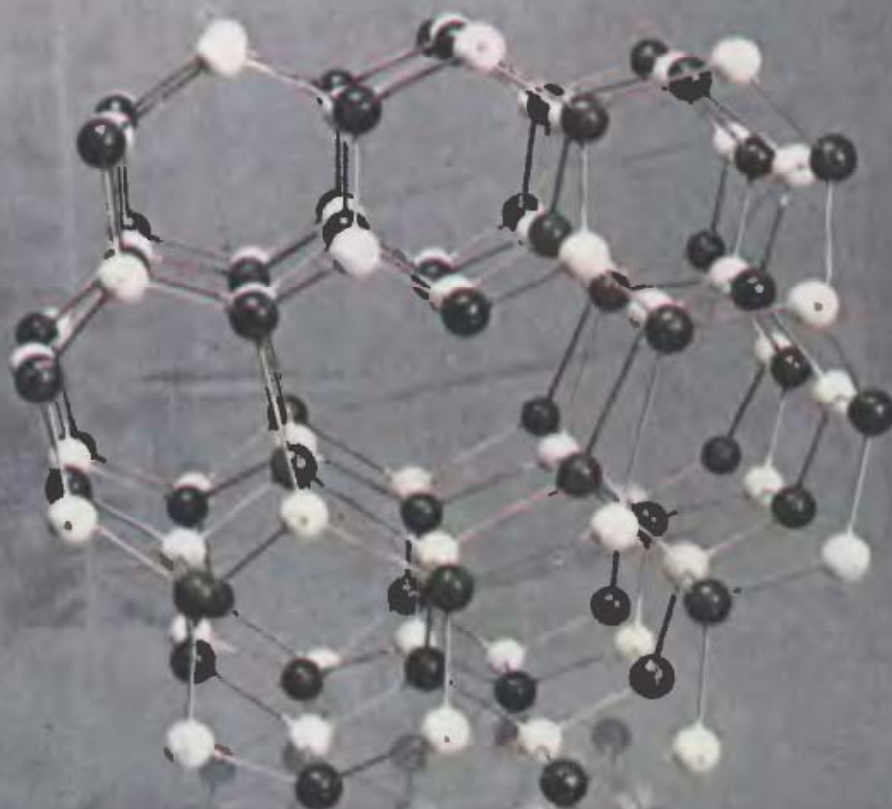


XIV
Тот же двуосный крис-
талл в сходящемся по-
ляризованном свете
(николи повернуты на
 $\frac{1}{8}$ оборота, большее
увеличение)

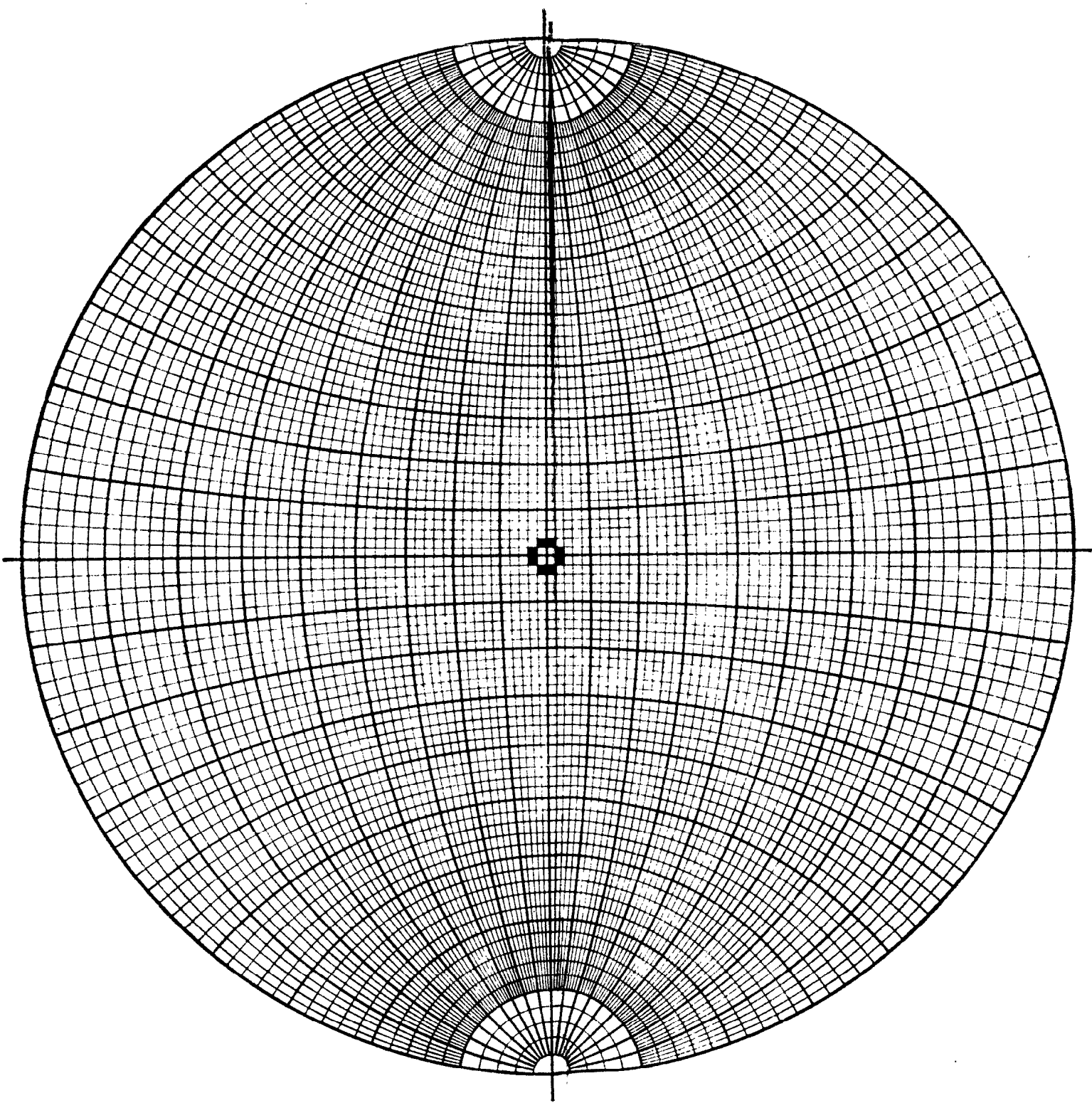




XV
 Модель дислокации
 в структуре алмаза



XVI
 Модель дислокации
 в структуре вюрцита



М. П. ШАСКОЛЬСКАЯ

Кристалло- графия

ВЫСШАЯ
ШКОЛА

