

№ 1145

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ
ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ

В. В. ГЕРАСЬКИН, К. М. РОЗИН, А. В. ПАХНЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Раздел: Описание кристаллических структур

Лабораторный практикум

Москва 1986

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

С С С Р

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО

КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ

Кафедра кристаллографии

В.В. ГЕРАСЬКИН, К.М. РОЗИН, А.В. ПАХНЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Раздел: Описание кристаллических

структур

Лабораторный практикум для студентов
специальностей 0604, 0629, 0543, 0407

Москва 1936

А Н О Т А Ц И Я

Настоящий практикум по физической кристаллографии (раздел "Симметрия кристаллических структур") является продолжением лабораторного практикума изданного в МГУ в 1982 году (раздел I "Симметрия кристаллических многогранников"), поэтому нумерация лабораторных работ — сквозная.

Настоящее издание дополнено лабораторными работами по изучению дислокации в важнейших полупроводниковых структурах и дислокаций несоответствия в эпитаксиальных структурах, которые способствуют формированию неоднородных профилей легирования и помогают лучше понять сложные теоретические материалы.

ВВЕДЕНИЕ.

Роль кристаллографии в формировании профессиональных интересов и умений резко возросла с наступлением эпохи новейших научно-технических революций, для которой характерно изучение поливариантно разнообразных явлений на атомарном уровне. Определены основные кристаллического строения, включая несовершенства кристаллической структуры реальных кристаллов, на физические свойства кристаллов эксплуатационные характеристики изделий сделало необходимым детальное изучение методов кристаллографии кристаллографов для специалистов различных отраслей. Методы кристаллографии широко используются в физике металлов, так же в физике полупроводников, в рентгенографии, в электронной микроскопии, в материаловедении полупроводников и диэлектриков и многих разделах физики твердого тела.

При изучении курса необходимо учитывать его значение для формирования практических навыков работы с моделями кристаллических структур, включая модели дефектов кристаллического строения реальных кристаллов; определение пространственных групп симметрии, основы кристаллической структуры, наличия плотнейшей шаровой упаковки и заполнения в ней тетраэдрических и октаэдрических пустот описание кристаллической структуры с помощью координационных многогранников. Целесообразно сочетать изучение конкретных методов кристаллографии с разнообразными примерами их практического применения, используя для этих целей соответствующие проблемные ситуации, являющиеся весьма важным стимулом активизации самостоятельной работы студентов, развития их творческой активности.

При изучении курса следует делать акцент на развитии профессиональных навыков с учетом конкретной специализации. Например,

для специальностей шестой группы особое внимание уделяется изучению взаимосвязи между дефектами кристаллической структуры и свойствами кристаллов. Для специалистов по специальным материалам электрической техники и полупроводниковым приборам в центре внимания находятся процессы формирования и роста эпитаксиальных структур (включая гетероструктуры). Для металлургов серьезное значение представляют вопросы полиморфизма и изоморфизма и связанные с ними структурные изменения.

Выполнение лабораторных работ практикума проводится фронтальным методом после изучения соответствующего раздела лекционного курса, что позволяет закрепить полученные знания и выработать необходимые навыки и умения при работе с кристаллическими структурами.

Настоящий практикум позволяет использовать главные преимущества метода проблемного обучения для более глубокого понимания сущности изучаемых методов кристаллографии и кристаллохимии. Так, при изучении причин образования дислокаций несоответствия (лабораторная работа I3) целесообразно проанализировать различные сочетания факторов, оказывающих непосредственное влияние на плотность этих дислокаций (величины рассогласования межатомных расстояний в сопрягаемых плоских атомных сетках подложки и эпитаксиального слоя, и различия соответствующих линейных коэффициентов расширения), используя для этой цели конкретные значения кристаллофизических параметров, приведенных в табл. I3-I.

Контрольные вопросы, предлагаемые в каждой лабораторной работе, позволяют активизировать самостоятельную работу студентов как в период подготовки к лабораторной работе, так и при ее выполнении, позволяя выделить наиболее важные практические и теоретические

кие аспекты изучаемой темы. Большинство контрольных вопросов может быть использовано в процессе допуска студента к выполнению лабораторной работы и при ее защите.

Весьма важно учитывать в работе логическую последовательность расположения учебного материала в лабораторном практикуме: сложность изучаемого материала постепенно возрастает. Поэтому перед началом изучения каждой новой работы необходимо обновить в памяти материал предыдущих лабораторных работ, что не только позволит улучшить понимание новой работы, но и закрепить знания ранее изученных методов. Полезную роль в этой работе играют контрольные вопросы, приведенные в практикуме, а также изучение рекомендованной литературы.

После допуска к лабораторной работе, в процессе которого преподаватель проверяет степень подготовленности студента к выполнению данной работы, студент получает модель кристаллической структуры для индивидуального описания. Результаты анализа кристаллической структуры фиксируются студентом в специальной тетради для лабораторных занятий в соответствии с планом, который приведен в описании лабораторной работы. По ходу разбора кристаллических структур преподаватель дает рекомендации общего и индивидуального характера и отвечает на вопросы. Завершив определенную часть разбора кристаллической структуры, студент получает у преподавателя международные кристаллографические таблицы и продолжает работу со структурой. Закончив описание кристаллической структуры и записав все необходимые результаты в отчет по лабораторной работе, студент предъявляет отчет преподавателю и получает зачет по работе, ответив на необходимые вопросы по работе.

Все лабораторные работы, описанные в практикуме, выполняются

с помощью сферически изготовленных шариковых моделей, воспроизводящих в строгом смысле масштаба взаимное пространственное расположение атомов в кристаллической структуре. В лабораторной практике кафедры кристаллографии представлены основные структурные типы металлов, полупроводников и диэлектриков. Кроме шариковых моделей в лабораторном практикуме используются также модели кристаллических структур из типичных координационных многогранников (по Пестунгу-Делову), позволяющие наглядно представить мотив расположения в пространстве соответствующих структурных блоков - характерных групп атомов данной кристаллической структуры.

Обработка результатов большего числа лабораторных работ носит специфический характер и сводится к проверке полученных результатов определения пространственных групп симметрии, кратности и количества примитивных систем точек, базиса кристаллической структуры с соответствующими данными Международных кристаллографических таблиц. При установлении несоответствия данное определение повторяется вновь вплоть до получения правильного результата. При определении плотнейших упаковок в кристаллических структурах для доказательства касания анионов необходимо провести контрольный расчет с помощью таблицы ионных радиусов.

Лабораторная работа 7^а)

ОПИСАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение навыков в выборе элементарной ячейки, определении числа структурных единиц, стехиометрического соотношения, числа формульных единиц, координационных чисел и координационных многогранников в кристаллических структурах.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

I. Выбор элементарной ячейки

Геометрия элементарной ячейки кристаллической структуры — элементарного параллелепипеда повторяемости — определяется сингонией, к которой относится данная структура, и описывается с помощью шести параметров: трех координатных углов (α , β и γ) и трех осевых единиц (a_0 , b_0 и c_0). Например, для кубической сингонии: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a_0 = b_0 = c_0$; для гексагональной сингонии: $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $c_0 = \sqrt{3}a_0$; для тетрагональной сингонии: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a_0 = b_0 \neq c_0$.

При выборе элементарной ячейки используются следующие правила:
— точечная симметрия ячейки должна соответствовать точечной симметрии пространственной решетки;

х) Лабораторные работы I — 6 см. Физическая кристаллография. Раздел: Симметрия кристаллических многогранников. / Лабораторный практикум. — М.: МИСиС, 1982.

- ячейка должна иметь максимальное число прямых углов и равных ребер;
- при выполнении первых двух условий объем ячейки должен быть минимальным.

2. Определение числа структурных единиц

Количество структурных единиц рассчитывают на одну элементарную ячейку отдельно для каждого сорта атомов.

Различают четыре различных положения атомов относительно грани параллелепипеда элементарной ячейки:

- а) внутри элементарной ячейки,
- б) на грани элементарной ячейки,
- в) на ребре элементарной ячейки,
- г) в вершине элементарной ячейки.

В зависимости от положения атома в элементарной ячейке изменяется та доля атома, которая приходится на каждую элементарную ячейку.

Если обозначить количество атомов i -го сорта, занимающих различные положения в элементарной ячейке через p_i (для вершинных атомов), z_i (для реберных атомов), s_i (для граничных атомов) и t_i (для объемных атомов), то количество структурных единиц i -ого сорта n_i определяется следующим образом

$$n_i = \frac{1}{8} p_i + \frac{1}{4} z_i + \frac{1}{2} s_i + t_i$$

Нетрудно доказать, что восемь вершинных атомов при любой форме элементарной ячейки в сумме всегда дают один атом на элементарную ячейку.

3. Определение стехиометрического отношения

Определение n сводится по результатам подсчета числа структурных единиц для всех сортов атомов. Так, определение неизвестных стехиометрических коэффициентов тройного соединения $A_xB_yC_z$ производится по известным числам соответствующих структурных единиц n_1 (для атомов А), n_2 (для атомов В) и n_3 (для атомов С)

$$x : y : z = n_1 : n_2 : n_3$$

Примечание. Определение стехиометрического отношения (как и в дальнейшем числа формульных единиц) производится только для кристаллических структур химических соединений.

4. Определение числа формульных единиц

Определение применяется для описания сложных кристаллических структур, содержащих большое число атомов. Если полное число структурных единиц тройного соединения $A_xB_yC_z$ равно $n_1 + n_2 + n_3$, то число формульных единиц выражается отношением

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3}{x + y + z}$$

Число формульных единиц можно определить как количество молекул химического соединения, которое необходимо для построения одной элементарной ячейки кристаллической структуры.

5. Определение координационных чисел

Под координационным числом подразумевается число ближайших атомов по отношению к данному атому, или число атомов в первой координационной сфере. Наиболее характерны для кристаллических

структур координационные числа: 2, 3, 4, 6, 8, 12. При описании кристаллических структур различают следующие координационные числа: анионов по катионам (К.Ч. A/K), катионов по анионам (К.Ч. K/A), анионов по анионам (К.Ч. A/A), катионов по катионам (К.Ч. K/K) (два последних координационных числа применяют при наличии в кристаллической структуре плотнейшей шаровой упаковки). Характерно, что во многих бинарных структурах отношение координационных чисел $K.Ч. K/A : K.Ч. A/K$ совпадает со стехиометрическим отношением.

6. Определение координационных многогранников

Каждому координационному числу соответствует свой координационный многогранник:

- координационному числу 2 - гантель (рис. 7-1, а);
- координационному числу 3 - треугольник (рис. 7-1, б);
- координационному числу 4 - тетраэдр (в простейшем случае) (рис. 7-1, в);
- координационному числу 6 - октаэдр (рис. 7-1, г);
- координационному числу 8 - куб (рис. 7-1, д);
- координационному числу 12 - двенадцатигранный координационный многогранник - кубоктаэдр (с двенадцатью вершинами), который можно представить как куб со стороной "а", дополненный своих трехгранных вершин (рис. 7-1, е).

III. МЕТОДИКА ОПИСАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Студент получает у преподавателя шариковую модель кристаллической структуры, записывает ее название (структурный тип), делает рисунок элементарной ячейки, подсчитывает число структурных

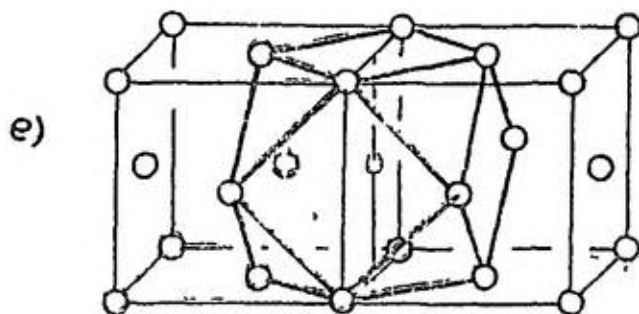
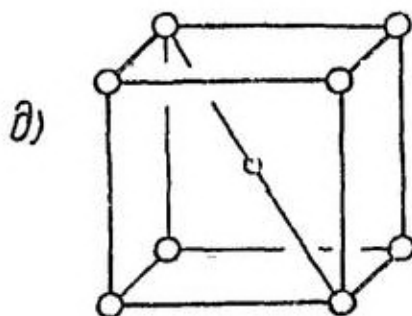
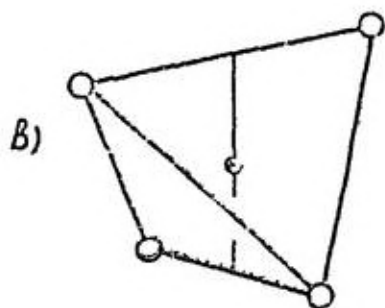
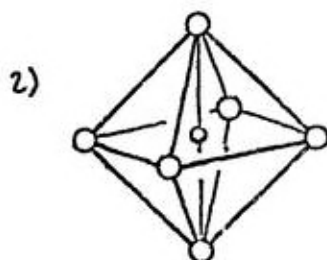
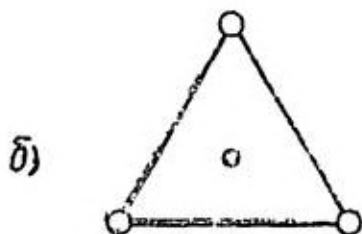


Рис. 7-1. Характерные координационные многогранники в кристаллических структурах; а - гантель (координационное число 2), б - треугольник (К.Ч. 3), в - тетраэдр (К.Ч. 4), г - октаэдр (К.Ч. 6), д - куб (К.Ч. 8), е - куб-октаэдр (К.Ч. 12)

елиции, стехиометрическую формулу и число формульных единиц, определяет координационные числа и выделяет координационные многогранники.

И деление элементарной ячейки непосредственно связывается с определением сингонии данной кристаллической структуры. Так, наличие равных взаимно-перпендикулярных ребер элементарной ячейки ($a_0 = b_0 = c_0$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) указывает на кубическую сингонию.

После выделения элементарной ячейки определяют долевые множители для подсчета числа структурных единиц.

По отношению чисел структурных единиц определяют стехиометрическую формулу и число формульных единиц, характерные для данной кристаллической структуры.

На заключительной стадии описания кристаллической структуры определяют координационные числа (включая К.Ч. $\frac{A}{A}$) и координационные многогранники. При определении координационных чисел и координационных многогранников довольно часто приходится "выходить" за пределы одной элементарной ячейки, достраивая при этом первую координационную сферу исходного атома, как это, например, показано на рис. 7-1, в. Здесь окружение атома, расположенного на грани элементарной ячейки, - его первую координационную сферу - составляют двенадцать его ближайших соседей: семь - из "своей" ячейки и пять - из соседней элементарной ячейки. Отношение координационных чисел целесообразно сопоставить со стехиометрическим отношением.

Пример I. В кристаллической структуре сфалерита (рис. 7-2) вершины элементарной ячейки и центры граней заняты анионами ($\rho_1 = 8$, $S_1 = 6$), в то время как четыре

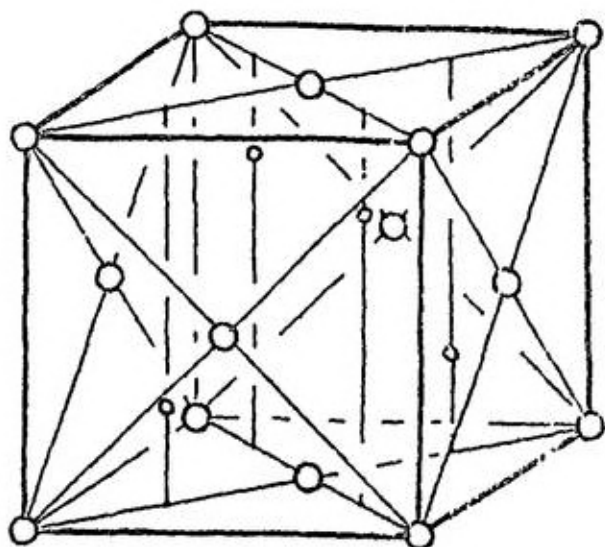


рис. 7-2. Кристаллическая структура сфалерита

аниона располагаются внутри элементарной ячейки ($t_2 = 4$). Все остальные значения (z_1, t_1, p_2, z_2, S_2) равны нулю, поскольку соответствующие позиции в элементарной ячейке сфалерита свободны.

Итак, число анионов

$$n_1 = \frac{1}{8} p_1 + \frac{1}{2} S_1 = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4,$$

число катионов: $n_2 = t_2 = 4$.

Пример 2. В кристаллической структуре магния (рис. 7-3) атомы занимают два положения: в вершинах ($p = 8$), и внутри элементарной ячейки ($t = 1$). Число структурных единиц

$$n = \frac{1}{8} p + t = \frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$$

Следует отметить, что хотя вершинные атомы, расположенные у острых и тупых углов ромбического основан-

ния, вносят различный вклад в элементарную ячейку (у острых углов - по $1/12$ части, у тупых - по $1/6$ части), в среднем их вклады по-прежнему остаются равными $1/8$ части.

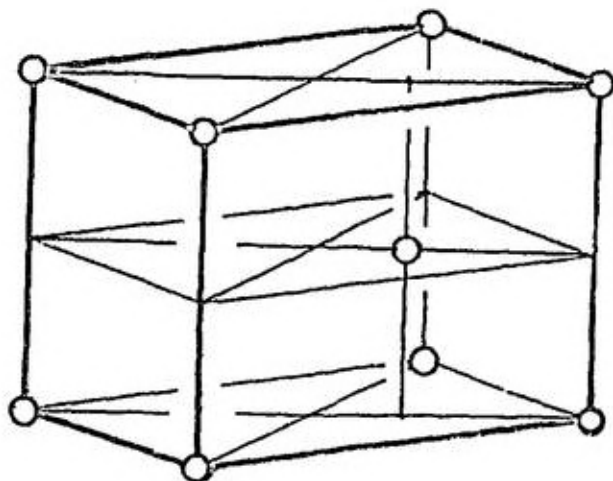


Рис. 7-3. Кристаллическая структура магния

Пример 3. Для сфалерита (см. рис. 7-2) стехиометрическая формула соответствует эквиатомному соединению АВ ($n_1 = n_2 = 4$), а число формульных единиц, равное общему множителю чисел структурных единиц n_1 и n_2 , равно четырём.

Пример 4. В кристаллической структуре сфалерита К.Ч. $K/L = 4$ (а соответствующий координационный многогранник - тетраэдр). Чтобы найти К.Ч. M/K , следует дополнить взятую элементарную ячейку несколькими катионами (из соседней ячейки), например, двумя катионами из верхней ячейки, расположенными на кратчайшем расстоянии от нижней ячейки. В результате получим

К.Ч. $\frac{A}{K} = 4$. Совпадение обоих координационных чисел соответствует стехиометрическому отношению.

Пример 5. В кристаллической структуре графита (рис. 7-4) координационные числа для объемного атома и реберного

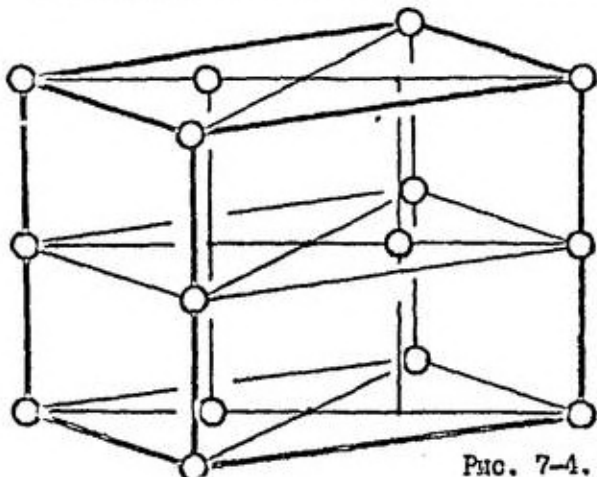


Рис. 7-4. Кристаллическая структура графита

атома не совпадают. Реберный атом имеет двух соседей по вертикали и трех - в горизонтальной плоскости (К.Ч. условно обозначим 3+2, поскольку соответствующие межатомные расстояния оказываются неравными). Объемный атом имеет по шесть соседей снизу и сверху помимо трех соседей в горизонтальной плоскости (К.Ч. обозначим 3+12 или 12+3).

IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя модель кристаллической структуры.
2. Определив по характерным признакам сингония кристаллической структуры, выделить элементарную ячейку.

плоскость.

4. Определить число структурных единиц.
5. Определить стехиометрическое отношение.
6. Определить число формульных единиц.
7. Определить координационные числа для всех сортов структурных единиц.
8. Определить координационные многогранники и мотив их сочленения.
9. Изобразить данную кристаллическую структуру с помощью координационных многогранников.

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

В работе должны быть представлены расчеты с краткими пояснениями:

- числа структурных единиц,
- стехиометрического отношения,
- числа формульных единиц,
- координационных чисел,

а также графические материалы:

- проекция элементарной ячейки на горизонтальную плоскость,
- изображение кристаллической структуры с помощью координационных многогранников (в плоском или объемном вариантах).

УІ. ЛИТЕРАТУРА

Основная

Пискольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984.
с.с. 93, 131-136.

Дополнительная

Бокий Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971. с.с. 51, 119, 124, 129, 130.

УП. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что принимается за элементарную ячейку кристаллической структуры?
2. Каково соотношение между элементарной ячейкой и трансляциями авс?
3. Для чего применяются долевые множители?
4. Каково отношение чисел: структурных единиц и формульных единиц?
5. Каковы характерные координационные числа и соответствующие им координационные многогранники?
6. Каковы соотношения между стехиометрическими коэффициентами, с одной стороны, и координационными числами, с другой стороны?
7. Каково координационное число анионов по катионам в сфалерите?
8. Каково координационное число катионов по анионам в сфалерите?
9. Каковы координационные многогранники в кристаллической структуре графита?
10. Определите координационное число и координационный многогранник для кристаллической структуры магния.

Лабораторная работа 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение навыков в определении типа пространственной решетки Браве, элементов симметрии и пространственных групп симметрии кристаллических структур.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

I. Определение типа пространственной решетки Браве

Закономерное пространственное расположение материальных частиц (атомов, ионов) в кристаллической структуре описывается с помощью геометрического символа - трехмерной пространственной решетки - совокупности математических точек, называемых узлами пространственной решетки и связанных векторами - трансляциями T

$$\vec{T} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c} ; m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots (8.1)$$

где \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} - основные трансляционные векторы, которые соответствуют ребрам элементарной ячейки кристаллической структуры.

Симметрия пространственной решетки по Браве определяется сингонией кристаллической структуры (табл. 8.1).

По Браве для описания кристаллических структур помимо основных трансляционных векторов \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} используются в конкретных случаях также их линейные комбинации, приведенные в табл. 8-2 и соответствующие примитивным (P, R), базоцентрированным (C), объемно-центрированным (I) и гранецентрированным (F) решеткам.

Таблица 8-1

Семь сингоний решеток Браве

Сингония	Точечная симметрия решетки
триклинная	$\bar{1}$
моноклинная	$2/m$
ромбическая	mmm
тригональная	$\bar{3}m$
тетрагональная	$4/mmm$
гексагональная	$6/mmm$
кубическая	$m\bar{3}m$

Таблица 8-2

Характеристические трансляционные векторы решеток Браве

Тип решетки Браве	Характеристические трансляционные векторы
P, P	$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$
C	$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, (\bar{a} + \bar{b})/2$
I	$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, (\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$
F	$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, (\bar{a} + \bar{b})/2, (\bar{b} + \bar{c})/2, (\bar{c} + \bar{a})/2$

Можно показать, что для описания кристаллических структур различных сингоний достаточно четырнадцать типов пространственных решеток, которые называются решетками Браве (РБ)

На рис. 8-1 показаны 14 элементарных ячеек для всех 14 типов РБ, выбранные в соответствии с вышеуказанными правилами. Эти элементарные ячейки называются ячейками Браве. 7 из 14 ячеек Браве

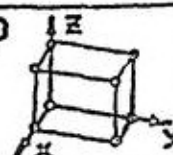
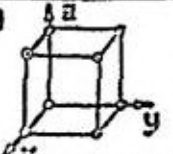
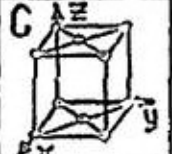
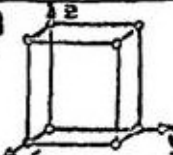
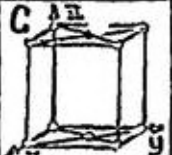
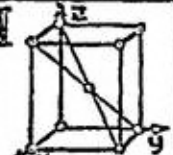
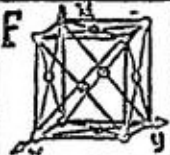
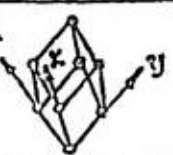
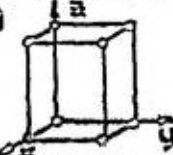
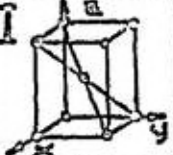
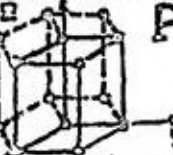
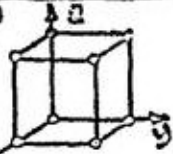
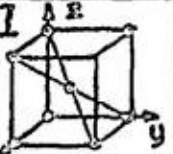
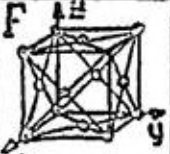
СИМВОЛ	Я Ч Е Й К А Б Р А В Е			
	ПРИМТИВНАЯ	БАЗОЦЕНТРИРОВАННАЯ	ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННАЯ	ГРАНЦЕНТРИРОВАННАЯ
ТРИГОНАЛЬНАЯ $a=b \neq c$ $\alpha=\beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P 			
МОНОКЛИНИЧЕСКАЯ $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$	P 	C 		
РОМБИЧЕСКАЯ $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P 	C 	I 	F 
ТРИГОНАЛЬНАЯ $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	R 			
ТЕТРАГОНИЧЕСКАЯ $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P 		I 	
ГЕКСАГОНИЧЕСКАЯ $a=b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	 P			
КУБИЧЕСКАЯ $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P 		I 	F 

Рис. 6-1. Элементарные ячейки 14 решеток Браве - ячейки Браве

Примитивные узлы находятся только в вершинах ячейки. Они обозначаются буквой Р, за исключением ячейки тригональной сингонии, которая обозначается буквой R, чтобы подчеркнуть ромбоэдрическую форму ячейки. Остальные 7 из 14 ячеек Браве непримитивны. По форме они совпадают с примитивной ячейкой, но имеют дополнительные узлы в углах граней или в центре ячейки: базоцентрированные (С), объемноцентрированные (I), гранецентрированные (F) ячейки Браве. Число узлов, приходящихся на одну Р или R ячейку равно I, С или F ячейку - 2, F ячейку - 4. Ячейка Браве передает свое название решетке (примитивная гексагональная РБ, ромбоэдрическая РБ, объемноцентрированная кубическая РБ и т.д.).

Кристаллические структуры тригональной сингонии могут иметь два типа РБ: ромбоэдрическую (R) и примитивную гексагональную (P) с соответствующими R и P ячейками Браве. В ромбоэдрической решетке ячейку Браве можно выбрать и другим (помимо ромбоэдра) способом. По форме ячейка совпадает с примитивной гексагональной, но имеет два дополнительных узла внутри ячейки. Эту ячейку называют гексагональной двадцатью центрированной. Проекция ее на координатную плоскость XOY показана на рис. 8-2 а, а связь ячейки с ромбоэдром - на рис. 8-2, б.

Три некопланарных трансляционных вектора \bar{a} , \bar{b} и \bar{c} , совпадающие с ребрами ячеек Браве, являются базисными векторами кристаллографической системы координат $X(\bar{a})$, $Y(\bar{b})$, $Z(\bar{c})$. Осевые углы α , β , γ между \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} - одновременно и углы между X , Y , Z . Длины векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} (длины ребер ячеек Браве) являются единицами измерения по осям. Начало координат всегда совпадает с вершиной узла ячейки Браве.
Координатную систему в кристаллической структуре задает ячейка

Браве.

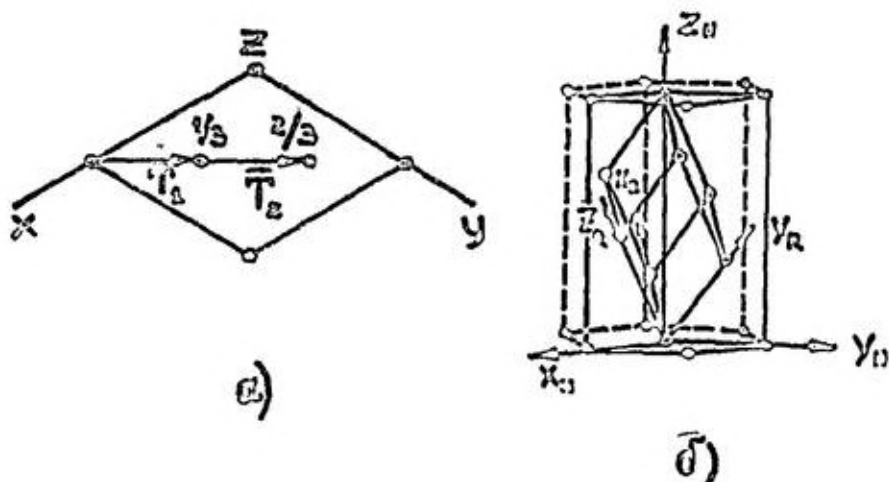


Рис. 8-2. Гексагональная двукратно центрированная ячейка Браве:

а - проекция ячейки на координатную плоскость $\hat{X} \hat{Y}$;

б - связь ячейки с ромбоэдром

Векторы \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} для Р и R решеток являются основными, т.е. любые два узла этих решеток можно связать вектором

(см. выражение 8-1). Кроме того, векторы \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} для Р и R решеток являются кратчайшими некопланарными векторами.

Для С, I и F решеток векторы \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} не являются основными. Кратчайшие основные векторы выделяют в решетках этого типа элементарные ячейки хотя и линейного объема, но не обладающие точечной симметрией решетки. На рис. 8-3 это показано для кубических I и F решеток. Прямые параллелепипеды в этих решетках - ромбоэдры. Прямые ячейки такого же вида могут быть выделены в тетрагональных и ромбических I и F решетках.

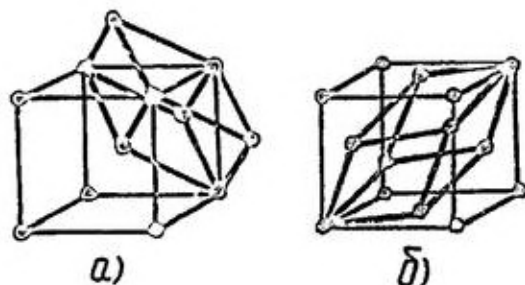


Рис. 8-3 Прimitives ромбоэдри, которые можно выделить в кубических I (а) и F (б) решетках

В решетках C, I и F вектором \bar{T} можно соединить не любые два узла решетки, а лишь любую пару вершинных узлов. Вершинный узел можно соединить с невершинным-вектором \bar{T}_1

$$\bar{T}_1 = \bar{T} + \bar{T}_2 \quad (8-2)$$

где вектор \bar{T}_2 равняется:

$$\begin{aligned} & (\bar{a} + \bar{b})/2 && \text{для C решеток,} \\ & (\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2 && \text{для I решеток,} \\ & (\bar{a} + \bar{b})/2 \text{ или } (\bar{a} + \bar{c})/2 \text{ или } (\bar{b} + \bar{c})/2 && \text{для} \end{aligned}$$

F решеток.

2. Определение элементов симметрии кристаллических структур

Поворотные и инверсионные оси симметрии, плоскость симметрии и центр симметрии – элементы симметрии, присущи как многогранникам, так и бесконечным кристаллическим структурам. Но в последних появляется новая операция симметрии – трансляция, которая в сочетании с поворотом и отражением приводит к появлению новых элементов симметрии, характерных только для структур: винтовых осей симметрии и плоскостей скользящего отражения.

Винтовая ось симметрии сочетает в себе поворот точки вокруг оси на определенный угол $\alpha = 2\pi N$ (N - порядок оси, $N=2,3,4,6$) и смещение (перенос) ее в направлении, параллельном оси на определенную долю трансляционного вектора, параллельного оси, после чего точка встречается себе подобной. За исходную точку можно выбрать любой атом структуры.

Общий символ винтовых осей: N_q , где N и q - целые числа. Частное от деления q на N определяет величину смещения в долях трансляционного вектора, параллельного оси. Все возможные в кристаллических многогранниках поворотные оси имеют в структурах по N - I винтовых осей (таблица 8-3).

Таблица 8-3

Винтовые оси кристаллических структур

Поворотные оси	Винтовые оси		
	правые	левые	нейтральные
2			2_1
3	3_1	3_2	
4	4_1	4_3	4_2
6	$6_1, 6_2$	$6_4, 6_5$	6_3

Винтовые оси в структурах параллельны соответствующим поворотным осям в многогранниках. Ось 4_2 содержит ось 2, ось 6_3 - ось 3.

Винтовые оси делятся на правые, левые и нейтральные (таблица 8-4). Для правых осей $q < N/2$, для левых $q > N/2$, для нейтральных $q = N/2$. Условные обозначения винтовых осей симметрии, расположенных перпендикулярно, параллельно и косо относительно плоскости чертежа, приведены в Международных таблицах.

Косо расположенные винтовые оси (как и соответствующие поворотные оси) присутствуют только в структурах кубической сингонии.

Действие винтовых осей, перпендикулярных плоскости чертежа, на атомы кристаллической структуры в пределах одного трансляционного вектора структуры показано на рис. 8-4. Дробь возле атома означает "приподнятость" атома над плоскостью чертежа, совпадающей с нижним основанием элементарной ячейки, выраженную в долях трансляционного вектора, параллельного оси. Из рис. 8-4 видно, что пары осей 6_1 и 6_5 , 6_2 и 6_4 , 4_1 и 4_3 , 3_1 и 3_2 при одинаковом величине смещения различаются лишь направлением вращения: при правостороннем винтовом движении поворот осуществляется против часовой стрелки, при левом - по часовой, а смещение в обоих случаях направлено от плоскости чертежа к наблюдателю. При полном повороте на 360° величина смещения исходного атома под действием оси N_q равна $q \cdot \vec{T}$.

Плоскость скользящего отражения сочетает в себе отражение исходной точки в плоскости и скольжение ее параллельно плоскости на определенную долю трансляционного вектора, параллельного плоскости, после чего точка встречает себе подобную. Трансляционный вектор - это либо один из векторов \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , либо вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих трех векторов. Условные обозначения плоскостей скользящего отражения приведены в Международных таблицах.

По расположению относительно координатных осей плоскости скользящего отражения подразделяются на две категории:

- 1) плоскости, параллельные двум координатным осям, т.е. параллельные координатным граням;
- 2) плоскости, параллельные одной координатной оси.

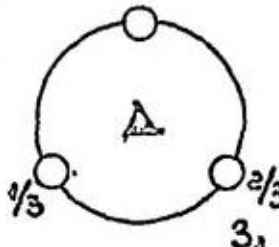
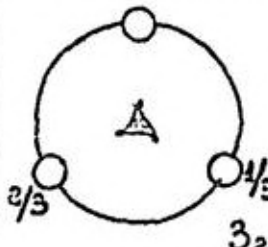
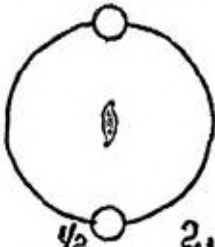
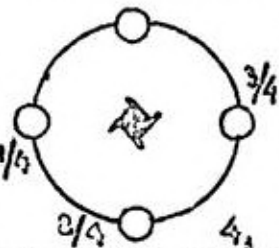
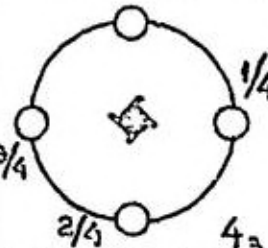
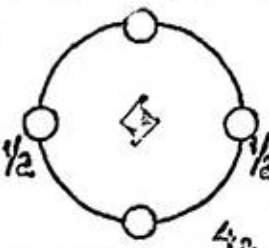
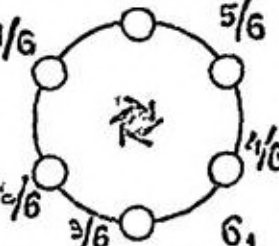
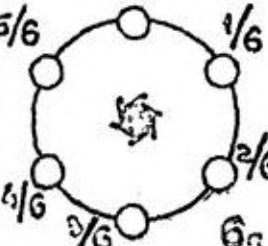
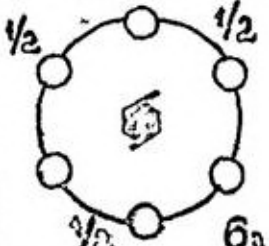
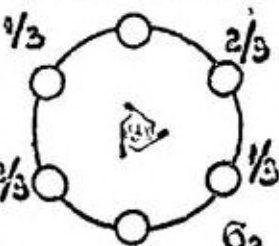
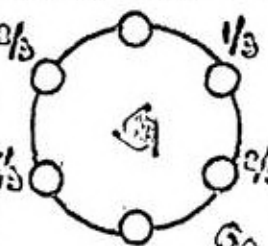
ПРАВЫЕ ВИНТОВЫЕ ОСИ	ЛЕВЫЕ ВИНТОВЫЕ ОСИ	НЕЙТРАЛЬНЫЕ ВИНТОВЫЕ ОСИ
 <p>$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 3_1</p>	 <p>$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 3_2</p>	 <p>$\frac{1}{2}$ 2_1</p>
 <p>$\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{2}{4}$ 4_1</p>	 <p>$\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{2}{4}$ 4_3</p>	 <p>$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 4_2</p>
 <p>$\frac{1}{6}$ $\frac{5}{6}$ $\frac{4}{6}$ $\frac{3}{6}$ 6_1</p>	 <p>$\frac{5}{6}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{2}{6}$ $\frac{3}{6}$ 6_5</p>	 <p>$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 6_3</p>
 <p>$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 6_2</p>	 <p>$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 6_4</p>	

Рис. 8-4. Действие винтовых осей, перпендикулярных плоскости чертежа, на атомы кристаллической структуры в пределах одного трансляционного вектора

В свою очередь, плоскости каждой категории подразделяются на два типа:

- 1) плоскости типа a, b, c
- 2) плоскости типа n, d .

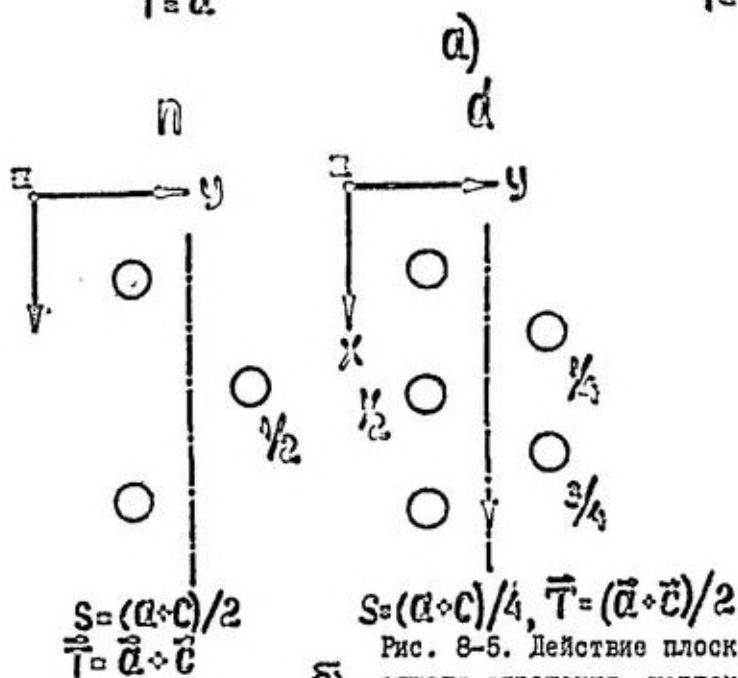
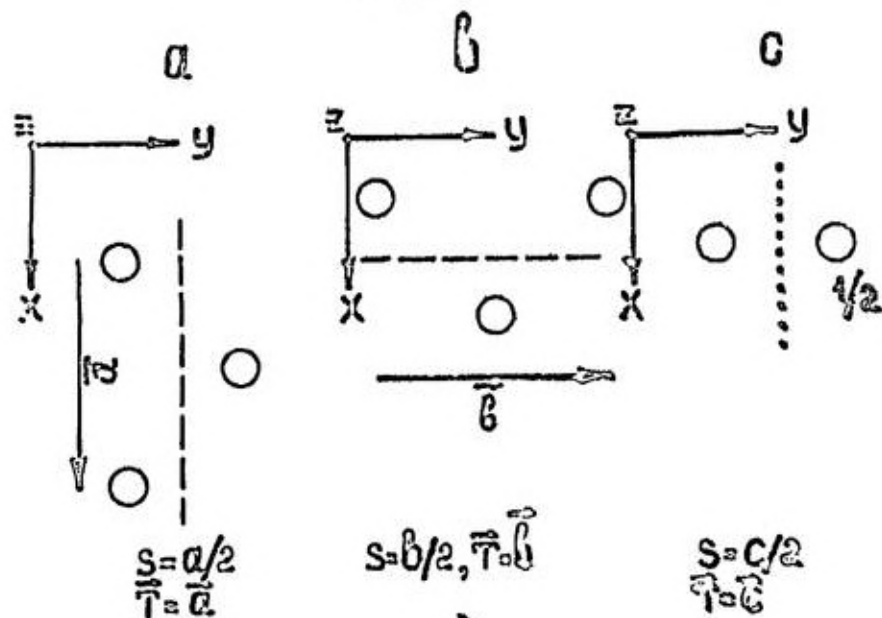
Для плоскостей 1 типа 1 категории скольжение происходит вдоль одной координатной оси, т.е. вдоль одного ребра ячейки; наименование плоскости (a, b или c) определяется осью (X, Y или Z соответственно), вдоль которой это скольжение направлено. Величина скольжения S равна соответственно $\bar{a}/2, \bar{b}/2$ или $\bar{c}/2$ (рис. 8-5, а).

Для плоскостей 2 типа 1 категории скольжение происходит одновременно вдоль двух координатных осей, т.е. вдоль двух ребер элементарной ячейки. Результирующее скольжение направлено по диагонали грани элементарной ячейки и наклонено к координатным осям. Поэтому такие плоскости называют клиноплоскостями. Различают клиноплоскости n (грань ячейки, вдоль диагонали которой происходит скольжение, нецентрирована) и d (грань центрирована). Для плоскости n величина скольжения S равна $(\bar{a} + \bar{c})/2, (\bar{b} + \bar{c})/2$ или $(\bar{a} + \bar{b})/2$, а трансляционный вектор, параллельно которому происходит скольжение $\bar{a} + \bar{c}, \bar{b} + \bar{c}$ или $\bar{a} + \bar{b}$. Для плоскости d S равна $(\bar{a} + \bar{c})/4, (\bar{b} + \bar{c})/4$ или $(\bar{a} + \bar{b})/4$, а трансляционный вектор $(\bar{a} + \bar{c})/2, (\bar{b} + \bar{c})/2$ или $(\bar{a} + \bar{b})/2$ (рис. 8-5, б).

Для плоскостей 1 типа 2 категории, параллельных оси Z :

1) если скольжение перпендикулярно оси Z , то плоскость обозначают b ($\equiv a$); $S = \bar{b}/2$ ($\equiv \bar{a}/2$), $\bar{T} = \bar{b}$ ($\equiv a$) (рис. 8-6, а)

2) если скольжение параллельно оси Z , то плоскость обозначают c ; $S = \bar{c}/2, \bar{T} = \bar{c}$ (рис. 8-6, а).



б) Рис. 8-5. Действие плоскостей скользящего отражения, перпендикулярных плоскости чертежа и параллельных двум координатным осям, на атомы кристаллической структуры в пределах одного трансляционного вектора,

а - плоскости а, б, с; б - плоскости г, д

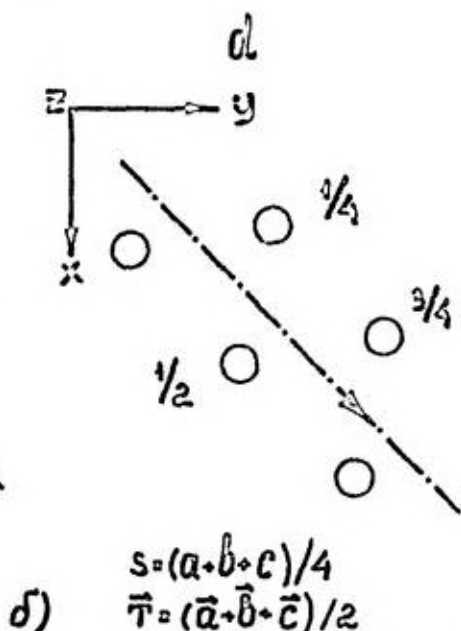
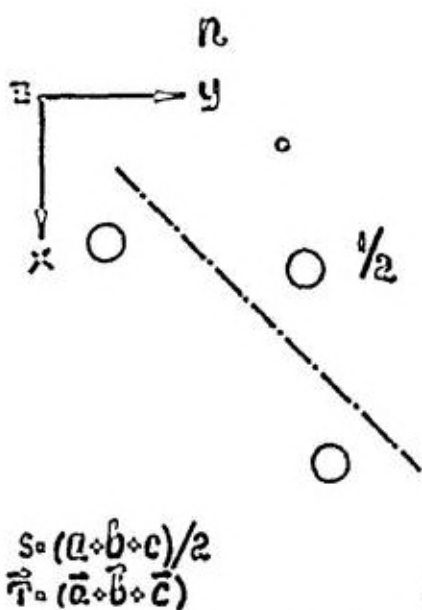
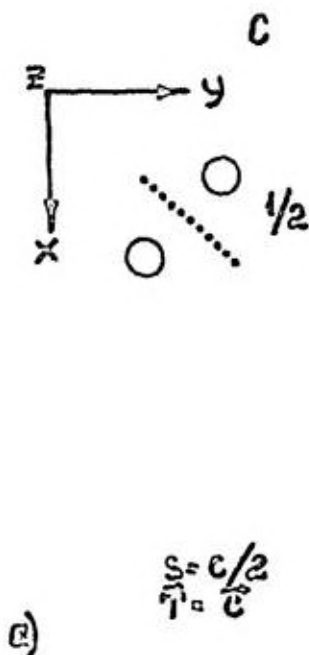
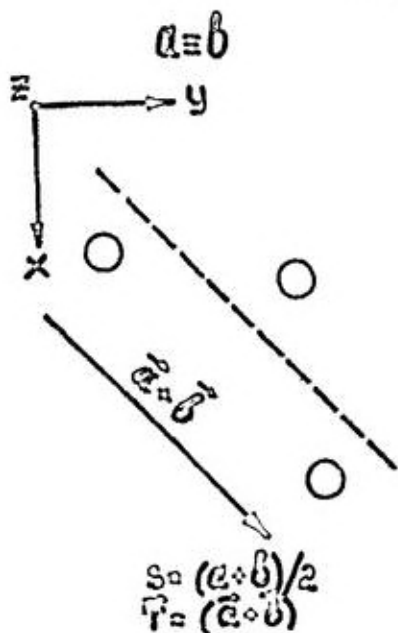


Рис. 8-6. Действие плоскостей скользящего отражения, перпендикулярных плоскости чертежа и параллельных оси Z , на атомы кристаллической структуры в пределах одного трансляционного вектора a - плоскости $a \equiv b$, $c \equiv d$ - плоскости n , d

Для плоскостей 2 типа 2 категории скольжение наклонно к оси Z и равно $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$ для плоскости Π и $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/4$ для плоскости d . Соответствующие трансляционные векторы равны $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})$ и $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$ (рис. 8-6 б).

Для плоскостей всех типов величина скольжения равна $1/2$ величины трансляционного вектора, параллельного направлению скольжения. Двукратное отражение в плоскости дает эквивалентный атом, отстоящий от исходного на величину целого трансляционного вектора. Действие плоскостей скользящего отражения на рис. 8-5 и 8-6 показано на примере тетрагональной и кубической сингонии.

3. Определение пространственных групп симметрии

Полная совокупность элементов симметрии кристаллической структуры называется пространственной группой симметрии (ПГС). Пространственных групп - 230. Симметрия кристаллической структуры любого кристаллического вещества отвечает одной из этих групп. Чертежи с изображением всех 230 ПГС приведены в Международных таблицах. В этих таблицах каждой ПГС присвоен порядковый номер. Правила записи международного символа ПГС приведены в таблице 8-4. В международных символах записывают порождающие элементы симметрии, предпочтение отдается плоскостям. ПГС разделяются на сингонии так же, как точечные группы и решетки Браве. Каждой точечной группе соответствуют несколько ПГС. Для определения точечной группы симметрии в международном символе ПГС отбрасывается тип решетки Браве, вписанные оси заменяются поворотными (того же порядка), а плоскости скользящего отражения - зеркальными. Например, $R\bar{6}_3/mmc \rightarrow 6/mmm$.

Правила записи символа пространственной группы

Сингония	П о з и ц и я		
	I	II	III
Триклинная	имеющийся элемент симметрии		
Моноклинная	Ось 2-го порядка $\parallel Y$ и плоскость eY \perp или Ось 2-го порядка $\parallel Y$ (если отсутствует плоскость eY \perp) или Плоскость $\perp Y$ (если отсутствует ось 2-го порядка)		
Ромбическая	Плоскость \perp оси X или ось $\parallel X$	Плоскость \perp оси Y или ось $\parallel Y$	Плоскость \perp оси Z или ось $\parallel Z$
Тригональная (для гексагональной решетки R и ромбоэдрической R решетки в гексагональной установке)	Вертикальная ось 3-го порядка, $\parallel Z$	Вертикальная координатная плоскость или горизонтальная координатная ось (плоскость, \parallel длинной диагонали ромбического основания элементарной ячейки или горизонтальная ось $\perp eY$).	Вертикальная плоскость, \parallel короткой диагонали ромбического основания элементарной ячейки или ось $\perp eY$

ТИП РЕШЕТКИ БРАВЕ

Симгония	I	II	III	IV
Тетрагональная		Вертикальная ось 4-го порядка и плоскость \perp ей	Вертикальная координатная плоскость \parallel координатной плоскости XZ или YZ (\parallel боковой грани ячейки) или горизонтальная ось \parallel X или \parallel Y	Вертикальная диагональная плоскость \parallel оси Z или горизонтальная ось \parallel диагонали квадратного основания элементарной ячейки
гексагональная		Вертикальная ось 6-го порядка и плоскость \perp ей	Заполняется также как для тригональной симгонии	Заполняется также, как для тригональной симгонии
кубическая		Координатная плоскость, \parallel координатным плоскостям XY, XZ или YZ (т.е. \parallel грани элементарной ячейки или ось \parallel оси X, Y или Z (т.е. ребру элементарной ячейки)	3	Диагональная плоскость, \parallel оси Z или ось \perp Z (ось \parallel диагонали грани элементарной ячейки)

ТИП РЕШЕТКИ БРАВЕ

Ш. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя шариковую модель кристаллической структуры, определяет наименование структурного типа и делает чертеж структуры, определяет сингонию и тип пространственной решетки Браве, определяет элементы симметрии по основным кристаллографическим направлениям, записывает символ пространственной группы симметрии и сверяет его по Международным кристаллографическим таблицам.

Определение типа решетки Браве

Тип решетки Браве определяется набором характеристических трансляционных векторов, которые имеет структура и соответствующая ей решетка (таблица 8-2). Если элементарная ячейка, для которой $a = b = c$ и $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, имеет трансляционные векторы \bar{a} , \bar{b} и \bar{c} и только их, то решетка Браве - примитивная гексагональная и структура может принадлежать как к тригональной, так и к гексагональной сингонии. Если же рассматриваемая элементарная ячейка помимо векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} имеет трансляционные векторы, показанные на рис. 8-2, а, то решетка Браве - ромбоэдрическая, ячейка Браве - гексагональная дважды центрированная и сингония структуры - тригональная.

Определение элементов симметрии и пространственной группы симметрии

Правила записи символа ПГС приведены в таблице 8-7. Символ в общем случае состоит из 4-х позиций. При только плоскостях симметрии символ состоит из плоскостями зеркальной симметрии, а при только осевых - поворотных осях. В случае отсутствия в структуре элементов симметрии символ ПГС записывается как P1.

окользящего отражения и инверсионные или винтовые оси. Элементы симметрии, входящие в символ пространственной группы ищутся в пределах одной элементарной ячейки, однако для того, чтобы проследить действие некоторых из них, надо привлекать атомы соседних ячеек. Правильность найденной ПГС надо проверить по Международным таблицам.

IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Выбрать элементарную ячейку на модели кристаллической структуры.
2. Начертить проекцию элементарной ячейки (проекцию атомов ячейки на плоскость нижнего основания ячейки).
3. Определить спигонию структуры.
4. Определить тип решетки Браве (по структуре и по проекции).
5. Начертить проекцию ячейки Браве (проекцию узлов ячейки на координатную плоскость).
6. Выделить структурную единицу.
7. Определить пространственную группу симметрии структуры.

Пример I.

Структура хлористого натрия

1. Выделенная на модели структуры элементарная ячейка показана на рис. 3-7 а.
2. Проекция элементарной ячейки показана на рис. 3-7 б.
3. Спигония структуры - кубическая, т.к. $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

В кубической структуре три базисных вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} равны по длине и взаимно перпендикулярны. Для построения ПГС (или для построения \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) надо выбрать один из атомов (или ионов) в качестве начала координат. В кристаллической структуре хлористого натрия (рис. 3-7 а) это можно сделать, приняв в качестве начала координат один из атомов натрия (или хлора).

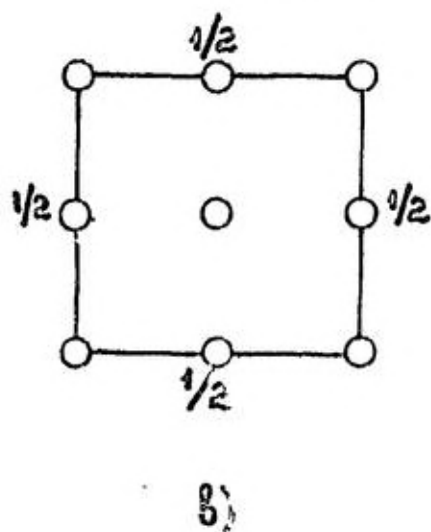
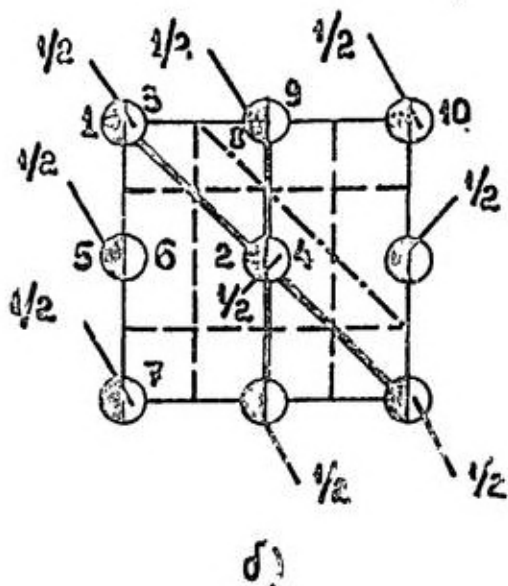
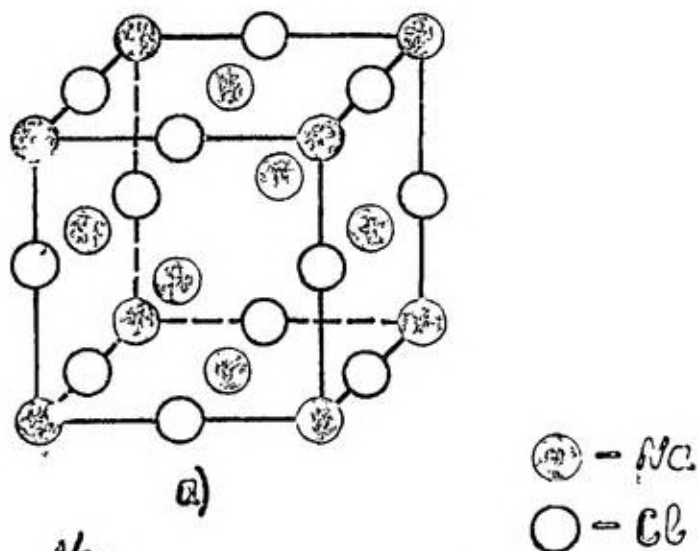


Рис. 8-7. Элементарная ячейка, структура NaCl (а), проекции элементарной ячейки (б) и ячейки Браве (в)

центрированная кубическая (г.ц.к.). Вектор $(\vec{a} + \vec{b})/2$ связывает между собой атомы Na I и 2, атомы Ce 3 и 4 (рис. 8-7 б), вектор $(\vec{a} + \vec{c})/2$ - атомы Na I и 5, атомы Ce 6 и 7, вектор $(\vec{b} + \vec{c})/2$ - атомы Na I и 8, атомы Ce 9 и 10.

5. Проекция ячейки Браве на координатную плоскость XY показана на рис. 8-7 в.
6. Сравнение проекции элементарной ячейки с проекцией ячейки Браве показывает, что структурная единица (повторяющаяся группа атомов, связанная с узлом решетки) состоит из атома Na и атома Ce. Повторением этой структурной единицы образуется вся структура.
7. Первая и третья позиции символа ПГС уже определены: тип решетки Браве - F (I позиция), сингония - кубическая - цифра 3 (III позиция). Параллельно граням элементарной ячейки проходят плоскости m , a , b (см. рис. 8-7б). Предпочтение отдается m , которая вписывается во II позицию символа. Диагональными плоскостями в структуре являются плоскости m n c (см. рис. 8-7б). В IV позицию символа вписывается m . Пространственная группа симметрии структуры $NaCl - Fm\bar{3}m$.

Пример 2

Структура рутила

1. Выделенная на модели структуры элементарная ячейка показана на рис. 8-8а.
2. Проекция элементарной ячейки показана на рис. 8-8б.
3. Сингония структуры - тетрагональная, т.к. $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
4. Структура имеет набор трансляционных векторов $\vec{0}$, \vec{b} , \vec{c} . По расположению атомов Ti в структуре можно предположить

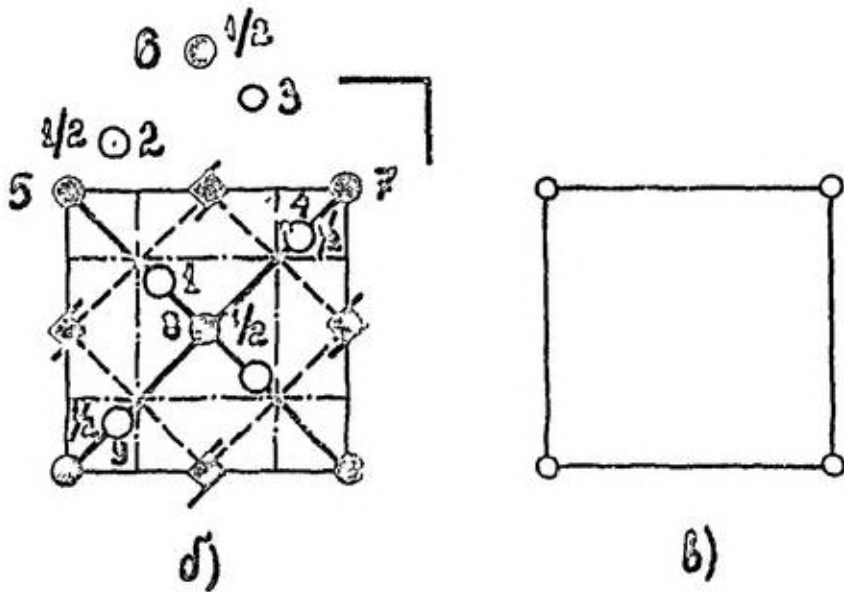
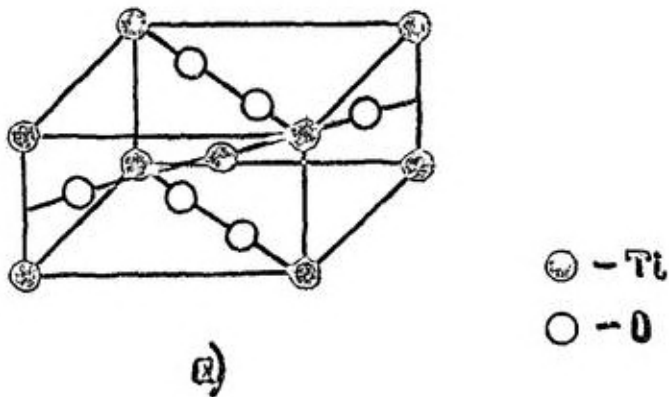


Рис. 8-8. Элементарная ячейка структуры рутила TiO_2 (а), проекции элементарной ячейки (б) и ячейки Браве (в)

наличие трансляционного вектора $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$, центрирующего объем. Однако, по расположению атомов кислорода видно, что это предположение неверно. Следовательно тип решетки Браве - призматическая тетрагональная.

5. Проекция ячейки Браве на координатную плоскость XV показана на рис. 8-8в.
6. Структурная единица состоит из двух атомов Ti (атом в вершине и атом в центре ячейки) и четырех атомов кислорода (два атома в нижнем основании ячейки и два атома в объеме ячейки).
7. Первая позиция символа ПГС уже определена: тип решетки Браве - Р. Ось высшего порядка в структуре является нейтральная винтовая ось 4_2 , расположенная в плоскости боковой грани ячейки (рис. 8-8б), этой осью связаны, например, атомы 1, 2, 3, 4 кислорода и атомы 5, 6, 7, 8 титана. Ось 4_2 содержит в себе поворотную ось 2. На модели структуры можно найти перпендикулярную оси 4_2 плоскость m . Следовательно, вторая позиция символа $4_2/m$.

Координатной плоскостью в структуре является плоскость n , действие которой можно проследить, например, на атомах 1 и 3 кислорода и 5 и 7 титана. Из диагональных плоскостей a ($= b$) (ей связаны, например, атомы 2 и 4 кислорода и атомы 6 и 8 титана) и m предпочтение отдается последней. Символ ПГС рутила - $P4_2/mnm$.

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

Отчет о работе должен содержать:

1. Чертеж проекции элементарной ячейки структуры.
2. Сведения о сингонии структуры, т.е. соотношения между осер-

ми углами α , β и γ и длинами векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} .

3. Набор характеристических трансляционных векторов, на основании которого делается заключение о типе решетки Браве.
4. Чертеж проекции ячейки Браве.
5. Состав структурной единицы.
6. Пространственную группу симметрии структуры (на проекцию элементарной ячейки нанести элементы симметрии, вошедшие в символ группы).

УІ. ЛИТЕРАТУРА

Шаскольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984, с.с. III-II7.

УІІ. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова основная особенность кристаллического состояния вещества? Состав структурной единицы?
2. Что называется пространственной решеткой?
3. В чем разница между кристаллической структурой и пространственной решеткой?
4. Что называется трансляцией? Трансляционным вектором? Основными трансляционными векторами?
5. Сколько типов пространственных решеток существует?
6. Что образует группу симметрии решетки Браве?
7. Каковы правила выбора ячейки Браве? Назовите ячейки Браве для каждой сингонии?
Каковы характеристические трансляционные векторы для решеток Браве P , R , C , I и F типа?
Как вводится ось координат в структуру?

10. Какие элементы симметрии возможны в кристаллических структурах?
11. Как действует винтовая ось? Какие винтовые оси бывают?
12. Перечислите типы плоскостей скользящего отражения и опишите действие каждого из них.
13. Что называется пространственной группой симметрии?

Лабораторная работа 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАЗИСА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определение базиса кристаллической структуры, включая взор начала координат и определение числа и кратности правильных систем точек структуры.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Правильные системы точек

Совокупность точек, связанных между собой операциями симметрии пространственной группы, называется правильной системой точек (ПСТ). ПСТ можно получить из одной исходной точки, размножив ее операциями симметрии данной ПГС. Понятие ПСТ аналогично понятию простой формы кристалла. Если по законам простых форм в многограннике располагаются грани, то по законам ПСТ в структуре располагаются атомы (ионы, молекулы): точки ПСТ "указывают" места в кристаллическом пространстве, на которых (и только на них) "сядутся" атомы в структуре.

Если исходная точка не расположена на точечном элементе симметрии, ее называют точкой общего положения, а ПСТ, полученную размножением исходной точки, — общей ПСТ. Если исходная точка лежит на точечном элементе симметрии, ее называют точкой частного положения, а соответствующую ПСТ — частной ПСТ. Естественно приписать точке частного положения симметрию того элемента симметрии (или того комплекса элементов симметрии), на котором она рас-

положения - симметрию положения. Симметрия положения характеризует ПСТ в целом: каждая точка ПСТ имеет α , γ и τ в том же для положения, равную симметрии положения исходной точки.

Симметрия положения ПСТ определяет и другую ее характеристику - количество степеней свободы. ПСТ бывают инвариантные (без степеней свободы), моновариантные (одна степень свободы), дивариантные (две степени свободы) и тривариантные (три степени свободы). Частная ПСТ может быть инвариантной, моновариантной и дивариантной. Общая ПСТ всегда тривариантна. Если исходная точка ПСТ совпадает с осью той или иной ПСТ инвариантная, лежит на поворотной оси - моновариантна, расположена на плоскости M - дивариантна. Все три координаты исходной точки инвариантной ПСТ включены в определенных долях для характеристических трансляционных векторов \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Например: $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ или $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ - "скользящие", нефиксированные значения координат (x, y, z) отсутствуют; в моно-ди- и тривариантных системах таких значений - соответственно 1, 3, 2. Например, $0 0 z$, $x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $0 y \frac{1}{4}$ - для чего характерной системы, $x \frac{1}{2} z$, $xy 0$ - для дивариантной системы, $xy z$ - для тривариантной системы. Конкретное значение "скользящей" координаты зависит от конкретной структуры.

Кратность ПСТ называют числом точек, приходящих на одну элементарную ячейку. В каждой ПСТ точки этого положения создают систему "многоточечную" ПСТ, т.е. ее кратность как числа. Кратность частной ПСТ всегда меньше чем общей.

Выбор начала координат

При конкретном описании кристаллической структуры, принадлежащей определенной пространственной группе, начало координат

бирают в самой симметричной точке. С симметричностью точки определяется величиной симметрии комплексных элементов симметрии, на котором эта точка расположена. Величина симметрии комплекса определяется числом точек, на которые окажется расщепленной точка, смещенная от этого комплекса в "этом поле". На рис. 9-I показано, что точка, смещенная с плоскости \overline{m} или с центра симметрии, расщепляется на две точки, с комплекса $2/m$ - на четыре

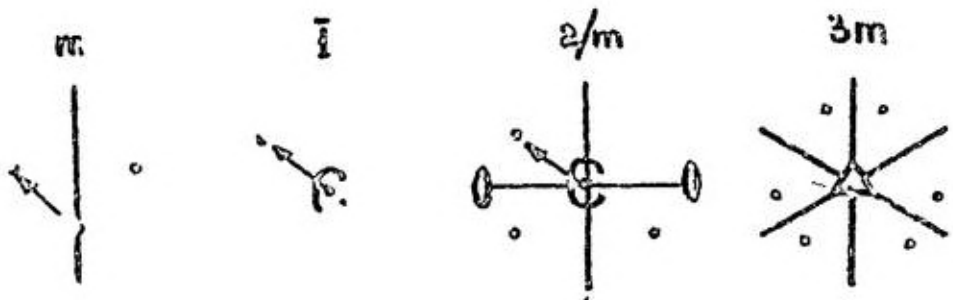


Рис. 9-I. Расщепление поодной точки, смещенной с комплекса точечных элементов симметрии m , \overline{I} , $2/m$, $3m$ точки, комплекса $3m$ - на 6 точек. Соответственно, величина симметрии m и \overline{I} равна 2, $2/m$ - 4, $3m$ - 6. Рассмотревая точку на комплексе элементов симметрии расположена вполне определенным образом: это либо особая точка (например, комплекс $2/m$), либо одна из множества точек, остающихся на месте при выполнении операций симметрии, отвечающих комплексу (например, комплекс $3m$). В таблице 9-I приведена величина симметрии для комплексов элементов симметрии, отвечающих 35 точечным группам.

Самая симметричная точка должна обладать минимальным числом

степеней свободы. Точка, совпадающая с особой точкой, имеет нуль степеней свободы, расположенная на оси — одну, а на плоскости — две степени свободы. Если в данной ПГС имеется несколько точек равной симметрии и с равным числом степеней свободы, то предпочтение отдается точке, принадлежащей комплексу с высокой пространственной группой. Так, в ПГС $R\bar{6}_3/m\bar{3}c$ комплексы $6_3(\bar{2} \cdot 3)$ и $3m$ имеют величину симметрии 6, число степеней свободы точки, лежащей на осях и 3, равно 1, но предпочтение отдается гексагональному комплексу 6_3m перед тригональным $3m$.

III. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя шариковую модель кристаллической структуры, определяет число структурных единиц, пространственную группу симметрии, выделяет правильные системы точек и подсчитывает их кратность, находит с помощью Международных кристаллографических таблиц начало координат и обозначения найденных правильных систем точек и записывает базис кристаллической структуры.

Работу выполняют с помощью Международных таблиц. За каждой ПГС в таблицах закреплен порядковый номер. После порядкового номера жирным шрифтом выделен международный символ ПГС (для ПГС № 189 — $R\bar{6}_3/m\bar{3}c$). В следующей графе содержатся сведения о правильных системах точек, которые имеет данная ПГС. Цифрами обозначены кратности ПСТ. Буквами латинского алфавита правильные системы точек с данной кратностью, которые отличаются координатами (позициями) исходного атома. Например, ПГС № 189 $R\bar{6}_3/m\bar{3}c$ имеет 12 ПСТ.

4 с кратностью 2 (a, b, c, d)

Таблица 9-Г

Величина симметрии комплексов элементов симметрии, отвечающих
32 точечным группам

Комплексо	Величина симметрии
$\bar{1}$	1
$\bar{1}$	2
m	2
2	2
3	3
$2/m$	4
$mm\ 2$	4
222	4
$\frac{4}{4}$	4
$\frac{4}{4}$	4
$\frac{3}{3}m$	6
$\frac{3}{3}$	6
32	6
$\frac{6}{6}$	6
$\frac{6}{6}$	6
mmm	8
$4/m$	8
$4\ mm$	8
422	8
$\frac{4}{2}m$	8
$\frac{3}{3}m$	12
$6/m$	12
$6\ mm$	12
622	12
$\frac{6}{2}m$	12
23	12
$4/mmm$	16
$6/mmm$	24
$\frac{m}{3}$	24
$\frac{4}{3}m$	24
432	24
$m\ 3\ m$	48

2 с кратностью 4 (e , f)

с с кратностью 6 (g , h)

3 с кратностью 12 (i , j , k)

l с кратностью 24 (l)

И: l? ПСТ - II частные ПС₁ и I' (l) с кратностью 24 - общая правильная система.

Под тем же номером (в данном случае I89) на последующих страницах в Международных таблицах дается чертеж ПГС - проекция всех элементов симметричной группы на плоскость чертежа. Размер проекции соответствует определенной части проекции ячейки Браве на плоскость чертежа; 1/4 в триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной и кубической сингониях, 1/2 в гексагональной и тригональной (для Р решетки) сингониях, 1/3 в тригональной (для Р решетки) сингонии (рис. 9-2) Если ячейка Браве и элементарная ячейка структуры трехмерно совпадают, то совпадает и изотополчение их проекций. Тогда чертеж ПГС расположен относительно проекции элементарной ячейки той же, как относительно проекции ячейки Браве (см. рис. 9-2).

Положение осей X, Y, Z и начала координат относительно плоскости чертежа в Международных таблицах показано в таблице 9-2. Под ПГС I типа в таблице 9-2 подразумеваются группы, соответствующие точечным группам с особой точкой, а под ПГС II типа - соответствующие точечным группам без особой точки. Две категории точечных групп - с особой и без особой точки - приведены в таблице 9-3.

К моменту выполнения данной лабораторной работы для каждого кристаллической структуры даны элементарная ячейка, определены сингония структуры, решетка Браве, ПГС. После того как преподава-


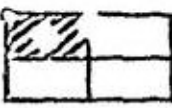
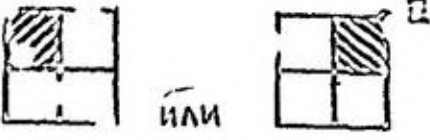
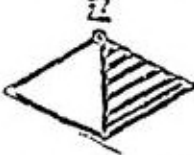
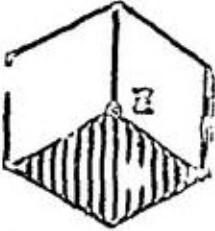
САНТЕЦ ИД	СООТНОШЕНИЕ РАЗМЕРОВ
ТОЛКАЧОВА	
КОЛОДЕЧНИЦА И РАМА КОША	
ТРЕУГОЛЬНА ЧАД И КИСО- ЧЕО АД	
РЕКЛАГОНА НАД И ТРОЈ- НАЛУЧА (РОСЕТКА)	
ТОЛКАЧО- НИЦА (РЕЗ- ЕЏИЦА)	

Рис. 9-2. Соотношение размеров частей ИГ (защитная часть) и проекция ячейки Браве на плоскость через эти и местоположения выхода осей Z , перпендикулярной и оси эти черта

Таблица 9-2

Положение координатных кристаллографических осей X, Y, Z и начала координат относительно плоскости чертежа в Международных таблицах

Сингония	X		Y		Угол γ между X и Y	Z	Начало координат	
	ПГС I типа	ПГС II типа	ПГС I типа	ПГС II типа			ПГС I типа	ПГС II типа
триклинная	Оси X и Y расположены под произвольным углом к плоскости чертежа				произвольный	⊥	Начало координат лежит в плоскости чертежа Положение начала координат относительно плоскости чертежа неопределено (ср. Международные ПГС P2, P21, C2)	
моноклинные	под произвольным углом к плоскости чертежа		лежит в плоскости чертежа	лежит в плоскости чертежа или в плоскости чертежа	90°	⊥		
ромбическая	Ось X лежит в плоскости чертежа Ось X плоскости чертежа		Ось Y лежит в плоскости чертежа Ось Y плоскости чертежа		90°	⊥		
тетрагональная					90°	⊥		
кубическая					90°	⊥		
гексагональная и тригональная (R решетка)					120°	⊥		
тригональная (R решетка)	Оси X, Y, Z равно наклонены к плоскости чертежа							

тель проверил правильность найденной ПГС, приступают к работе с Международными таблицами. По международному символу ПГС отыскивают в таблицах порядковый номер группы. По порядковому номеру находят чертёж ПГС. Затем с помощью условных обозначений элементов симметрии чертёж "прочитывают" и отыскивают элементы симметрии на структуре (часть из них - порождающие элементы симметрии - уже была найдена при определении международного символа группы). Далее, сравнивают местоположение порождающих элементов симметрии на чертеже и в элементарной ячейке структуры, определяя тем самым, совпадают или нет элементарная ячейка и ячейка Браве (см. примеры). Затем по чертежу выбирают начало координат в соответствии с приведёнными выше правилами. Потом отыскивают начало координат на структуре. Если положение начала координат относительно плоскости чертежа не определено, его помещают в нижнее основание элементарной ячейки.

Таблица 9-3

Две категории 32 точечных групп симметрии: с особой точкой и без особой точки

Точечные группы с особой точкой		Точечные группы без особой точки
Центросимметричные	Нецентросимметричные	
$\bar{1}$	222	$\bar{1}$
$2/m$	32	m
$m\bar{3}m$	422	$m\bar{2}$
$\bar{3}$	$\bar{4}$	2
$\bar{3}m$	$\bar{4}2m$	$3m$
$4/m$	622	3
$4/m\bar{3}m$	$\bar{6}$	4
$6/m$	$\bar{6}2m$	$4/m\bar{2}$
$6/m\bar{3}m$	23	6
$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	$6/m\bar{2}$
$m\bar{3}2$	432	

Если элементарная ячейка структуры и ячейка Браве совпадают, то начало координат лежит в вершинном атоме нижнего основания элементарной ячейки, в противном случае это не так.

После выбора начала координат на структуре, определяют число и кратности ПСТ. Число ПСТ должно быть не меньше, чем количество сортов атомов структуры. Например, если структура состоит из атомов трех сортов, то число ПСТ ≥ 3 . Атомы данного сорта могут располагаться по точкам не одной, а нескольких ПСТ (например, графит, лед). В этом случае сумма кратностей ПСТ равна числу атомов данного сорта, приходящихся на элементарную ячейку. Так, в структуре графита атомы углерода образуют две двукратные ПСТ, а на элементарную ячейку приходится четыре атома.

Для каждой ПСТ указывают, общая она или частная, что зависит от вариантности ПСТ: общая ПСТ тривариантна, частная - инвариантна, моновариантна или дивариантна. Вариантность, в свою очередь, определяется симметрией положения, которую можно определить, сравнивая проекцию атомов элементарной ячейки и проекцию элементов симметрии ПСТ (чертеж ПСТ). Так, в структуре рутила TiO_2 (см. рис. 8-8), имеем ПСТ $I35(P4_2/mnm)$ атомы Ti занимают инвариантную позицию в особой точке комплекса mnm , а атомы кислорода - моновариантную позицию $m\bar{m}2$ на диагональной оси 2, совпадающей с линией пересечения горизонтальной и вертикальной зеркальных плоскостей. Атомы Ti образуют одну ПСТ кратностью 2, атомы кислорода - другую ПСТ, кратностью 4. Обе ПСТ-частные.

Таким образом, информация о ПСТ структуры должна содержать следующие сведения:

Для структуры	Для данной ПСТ
Число ПСТ	Симметрия положения
Кратность для ПСТ	Вариантность общая или частная

Далее определяется базис кристаллической структуры - координаты атомов элементарной ячейки. Координаты расписываются по ПСТ. Это означает следующее. Например, если в структуре AB_2C_3 атомы А расположены по точкам двукратной ПСТ, атомы В - четырехкратной и атомы С - шестикратной ПСТ, то нужно записать координаты двух атомов А, четырех атомов В и шести атомов С.

Если структура состоит из атомов одного сорта, которые, например, образуют две ПСТ кратностью 4 и 8, то сначала определяют координаты 4-х атомов первой ПСТ, потом координаты 8-ми атомов второй ПСТ (или наоборот).

Координаты атомов для данной ПСТ записывают независимо от других ПСТ. Координаты записывают в долях длин трансляционных векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} так, что $0 \leq x, y, z \leq 1$. Для того, чтобы избежать появления единицы в координатах атомов, нужно определять координаты ближайших к началу координат атомов данного сорта (принадлежащих данной ПСТ). Число их должно равняться кратности ПСТ.

Базис структур с примитивными решетками Браве состоит из трансляционно не связанных между собой атомов. Например, базис структуры хлористого цезия ($Pm\bar{3}m$) состоит из двух трансляционно не связанных атомов Cs (000) и Cl ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$).

Базис структур с непримитивными решетками Браве содержит как трансляционно не связанные, так и трансляционно связанные атомы (имеются ввиду трансляции $(\bar{a} + \bar{b})/2$, $(\bar{a} + \bar{c})/2$, $(\bar{b} + \bar{c})/2$, $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$). Для таких структур сначала надо записать координаты ближайших к началу координат трансляционно не связанных атомов данной ПСТ, а координаты остальных атомов можно получить, сложив эти координаты с координатами узлов соответствующей ячейки (или, исходя из симметрии трансляционных решеток, воспользовавшись тем, что $\bar{a} + \bar{b} + \bar{c} = 0$ и т.д.).

одна или несколько координат которого ≥ 1 , то такой атом нужно "привести" к рассматриваемой элементарной ячейке: из координаты ≥ 1 нужно вычесть 1.

Число трансляционно несвязанных атомов равно кратности ПСТ, деленной на число узлов ячейки Браве. Так в структуре шпинели $MgAl_2O_4$ (№ 227, $Fd\bar{3}m$) атомы Mg образуют 1 ПСТ с кратностью 8, атомы Al - 1 ПСТ с кратностью 16, атомы кислорода - 1 ПСТ с кратностью 32. Число узлов F ячейки Браве, приходящихся на одну ячейку, равно 4. Поэтому, число трансляционно несвязанных атомов для Mg, Al, O равно, соответственно, 2, 4, 8.

Правильность найденных для данной ПСТ координат атомов проверяют по таблицам, где для каждой ПСТ записаны координаты одного исходного атома: если координаты определены правильно, то среди атомов найдется атом с координатами исходного атома. Одновременно с этим определяется, какая именно правильная система с данной кратностью реализуется в структуре.

IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. По международному символу ПГС найти порядковый номер группы, по порядковому номеру найти чертёж ПГС.
2. Определить взаимное расположение элементарной ячейки и ячейки Браве.
3. "Прочитать" чертёж ПГС и отыскать элементы симметрии, не вошедшие в символ ПГС, на структуре.
4. Выбрать по чертежу ПГС начало координат и определить местоположения его в структуре. Выбрать оси координат.
5. Определить для структуры число и кратность ПСТ. Для каждой ПСТ определять симметрию положения, вариантность и указать,

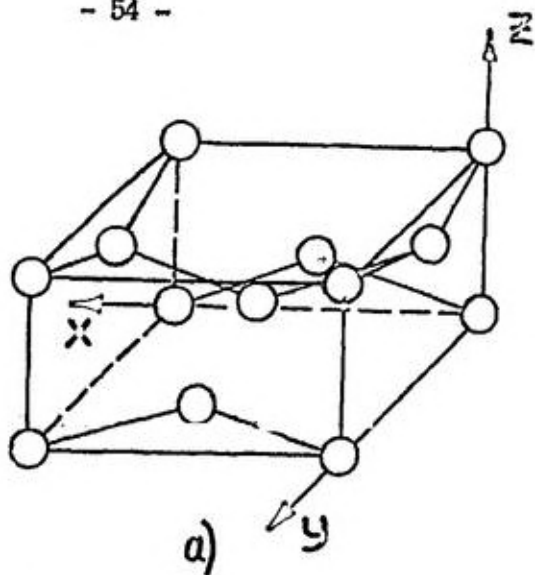
общая она или частная.

6. Определить базис кристаллической структуры и позиции, реализующиеся в структуре.

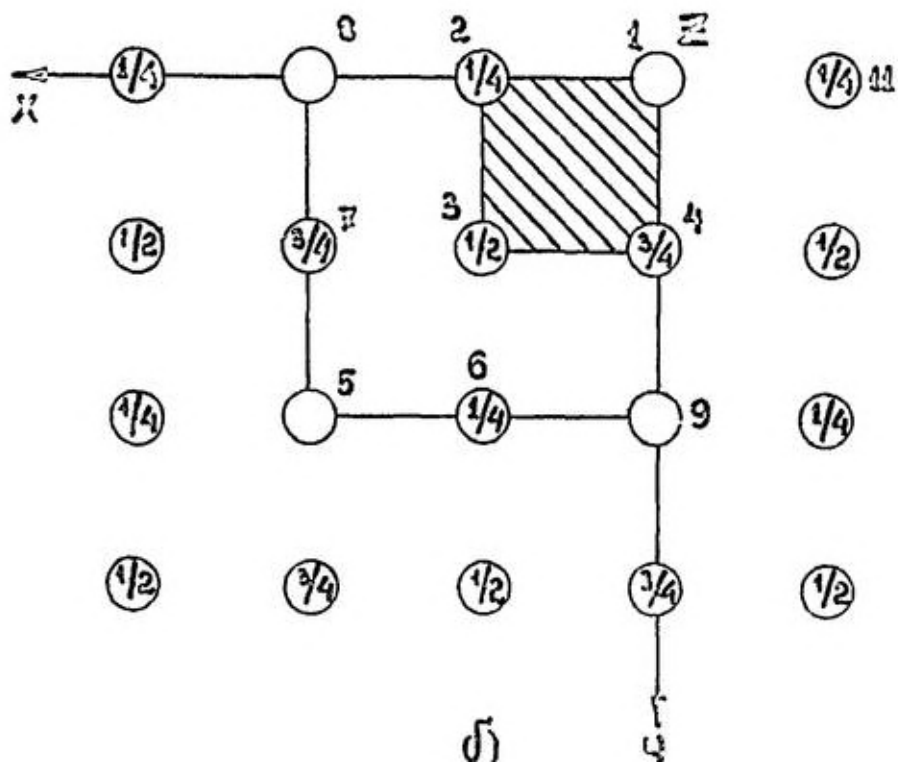
Пример I

Структура олова

1. Элементарная ячейка структуры олова показана на рис. 9-3а, а проекция элементарной ячейки - на рис. 9-3б. ПГС олова - $I4_1/amd$, порядковый номер в Интернациональных таблицах I42. Находим по этому номеру чертеж ПГС (рис. 9-3в).
2. Сравнивая местоположение оси 4_1 и плоскости σ на чертеже и в элементарной ячейке, устанавливаем, что элементарная ячейка и ячейка Браве пространственно совпадают. Следовательно, совпадают и их проекции. Размер чертёжа ПГС составляет $1/4$ часть проекции элементарной ячейки и совпадает с правой верхней четвертью проекции (на рис. 9-3б эта часть заштрихована).
3. Помимо элементов симметрии, вошедших в символ ПГС, данная ПГС имеет вертикальные ось $\bar{4}$ и плоскости σ , горизонтальные оси 2 и 2_1 и плоскости σ и центры симметрии. Действие этих элементов симметрии можно увидеть на структуре и (частично) на проекции элементарной ячейки (рис. 9-3б). Например, ось $\bar{4}$ связывает атомы 2, II и атомы, расположенные на расстоянии \bar{c} под атомами 4 и IO; плоскостью σ - атомы I, 3 и атом, расположенный на высоте \bar{c} над атомом 9; ось 2 - атом 2 и атом, расположенный на расстоянии \bar{c} под атомом 4 и т.д.
4. ПГС имеет два комплекса точечных элементов симметрии - $\bar{4}m2$ и $2/m$. Оба комплекса имеют особую точку. Величина симметрии комплекса $4m2$ равна восьми, комплекса $2/m$ - четырем. Поэтому начало координат выбирается в особой точке комплекса $\bar{4}m2$,



$\left(\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{4}\right)$ $\left(\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{4}\right)$ 10 $\left(\frac{1}{2}\right)$



$\left(\frac{1}{4}\right)$ 0 $\left(\frac{1}{4}\right)$ 1 $\left(\frac{1}{4}\right)$ 11

$\left(\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{4}\right)$ 3 $\left(\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{4}\right)$ 4 $\left(\frac{1}{2}\right)$

$\left(\frac{1}{4}\right)$ 5 $\left(\frac{1}{4}\right)$ 6 9 $\left(\frac{1}{4}\right)$

$\left(\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{4}\right)$ $\left(\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{3}{4}\right)$ $\left(\frac{1}{2}\right)$

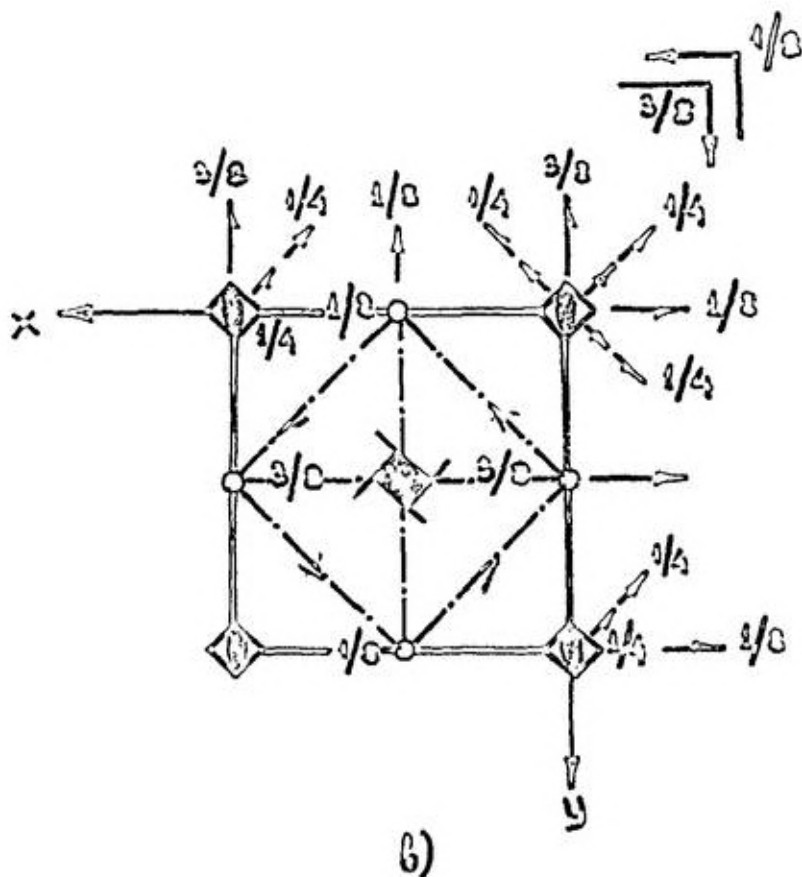


Рис. 9-3. Структура олова.

- а - элементарная ячейка;
- б - проекция элементарной ячейки;
- в - чертёж ПГС $I4_1/amd$

лежащей в плоскости чертежа (ПГС $I4_1/amd$ - ПГС I типа) в правом верхнем углу. Ось Z совпадает с осью $\bar{4}$. Оси X и Y лежат в плоскости чертежа и направлены так, как показано на рис 3-3в.

В элементарной ячейке ось Z - это вертикальное боковое ребро

ро, оси X и Y - две смежные стороны нижнего основания ячейки, начало координат совпадает с вершинным атомом нижнего основания (рис. 3-3 а, б). Атомы олова образуют ПСТ кратностью 4. Исходный атом I можно связать с остальными атомами элементарной ячейки, например, так: $I \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ - ось 4_1 , $5 \rightarrow 6 \rightarrow 3 \rightarrow 7$ - ось 4_1 , $I \rightarrow 8$, $5 \rightarrow 9$ - плоскостью $\bar{4}m2$. Атомы олова располагаются в особых точках комплексов $\bar{4}m2$, следовательно, симметрия положения ПСТ - $\bar{4}m2$. - ПСТ-инвариантная, частная.

6. Базис структуры состоит из двух трансляционно не связанных атомов 1 и 2 с координатами (000) и $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4})$ и двух атомов 3 и 4 координаты которых равны

$$3 - (000) + (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

$$4 - (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}) + (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) = (1 \frac{1}{2} \frac{3}{4}) = (0 \frac{1}{2} \frac{3}{4})$$

где $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ координаты центрального узла I - ячейки Браве.

В ПГС $I 4_1/amd$ возможны две ПГС с кратностью 4 :

(а) (000) (б) (00 $\frac{1}{2}$)

В структуре олова реализуется ПСТ (а).

Пример 2

Структура вюрцита,

1. Элементарная ячейка структуры вюрцита показана на рис. 9-4а, а проекция элементарной ячейки - на рис. 9-4б (не заштрихованный ромб) ПГС вюрцита - $R\bar{6}_3mc$, порядковый номер в таблицах I76. Находим по этому номеру чертеж ПГС (рис. 9-4в; чертеж в таблицах - заштрихованная часть рисунка).

2. Сравнивая местоположение оси 6_3 на чертеже и в элементарной ячейке, устанавливаем, что элементарная ячейка и ячейка Браве

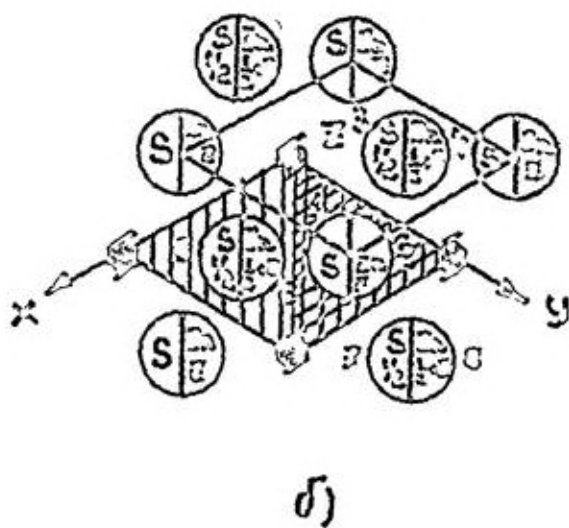
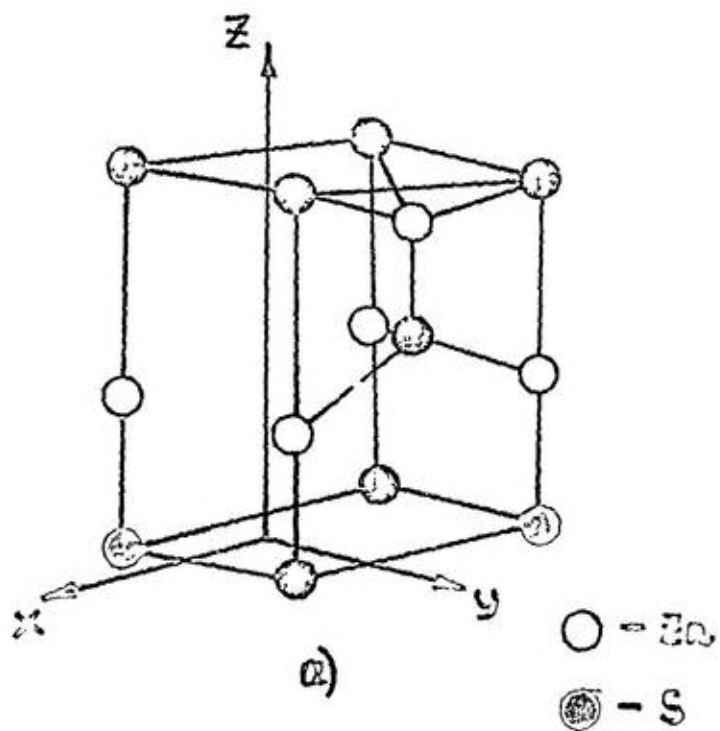
группы C_{2v} не являются. Следовательно, не совпадают и
 их проекции (рис. 9-4б) с группой C_{2v} . Размер чертежа (рис. 9-4б) составляет 1/2 части проекции (рис. 9-4а) (на рис. 9-4б эта часть обозначена двойной штриховкой).

3. Помимо элементов симметрии, входящих в группу C_{2v} , данная ПТС имеет вертикальную ось 3, вертикальную ось 2, и горизонтальные плоскости σ_v и σ_h ($\equiv \sigma$). Ось 3 связанна, например, атомами 3, 5 и 7 серы и 1, 6 и 8 азота, ось 2 - атомами 1 и 3 серы, 4 и 6 азота, 1 и 5 серы, 2 и 6 азота, плоскостью σ_h - атомами 1 и 3 серы, 2 и 6 азота и т.д.

4. ПТС имеет два комплекса элементов симметрии $C_{3v} \equiv 3C_2$ и $3C_3$. Это комплексы без особых точек. Величина симметрии обоих комплексов равна шести, число степеней свободы равно 1. По правилу выбора начала координат предпочтение отдается комплексу $3C_2$: начало координат лежит на оси C_2 , ось Z совпадает с осью C_2 . На чертеже ПТС это - ось C_2 , расположенная в левом верхнем углу. Параллельные плоскости чертежа оси X и Y образуют между собой угол 120° и направлены по нормальным к плоскостям σ_v . Начало координат может быть выбрано в любой точке на оси C_2 . Если выбрать его в плоскости чертежа, тогда оси X и Y также расположатся в плоскости чертежа (рис. 9-1 г).

В элементарной ячейке ось Z - это ось C_2 , оси X и Y параллельны двум соседним сторонам (с углом 120°) нижнего основания элементарной ячейки и лежат в плоскости основания. Начало координат также лежит в плоскости нижнего основания и не совпадает с атомом. (рис. 9-4а, б).

5. Атомы S образуют одну ПТС кратности 2, атомы Zn - другую ПТС кратности 2. Исходный атом S (атом 1) трансляция \vec{a}_1 ,



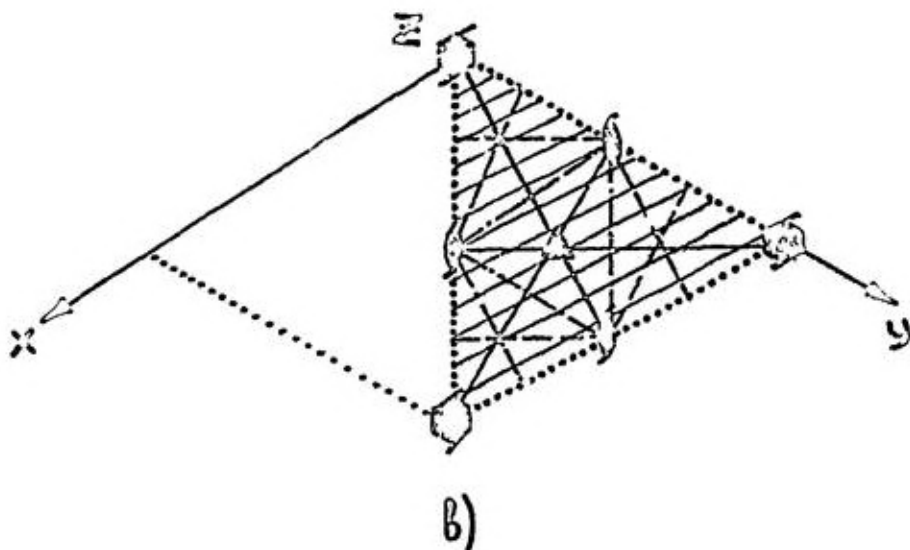


Рис. 9-4. Структура вюрцита, ZnS :

а - элементарная ячейка;

б - проекция элементарной ячейки



- два атома S и Zn , x и y - координаты которых совпадают, а z - координаты отличаются на величину $\frac{1}{2}$;

в - чертеж ПГС $P6_3mc$

и можно связать с атомами S верхнего и нижнего оснований ячейки, а ось 6_3 -с атомами Z внутри ячейки. Исходный атом Zn (атом 2) трансляциями \bar{a} и \bar{b} можно связать с другими атомами Zn , расположенными на ребрах ячейки, а ось 6_3 -с атомом 4 внутри ячейки. Атомы S и Zn располагаются на осях 3 , являясь линией пересечения трех плоскостей m , следовательно, симметрия положена около ЦСТ - $3m$. ЦТ-моноромбическая, частная.

6. Базис структуры состоит из двух атомов осей I и 3 и 4 атомов осей 2 и 4 . Координаты этих атомов следующие:

Атом 1 - $1/3 \ 2/3 \ 0$

Атом 2 - $2/3 \ 1/3 \ z$

Атом 3 - $-1/3 \ 1/3 \ 1/2$

Атом 4 - $-1/3 \ 1/3 \ (1/2 + z)$

В структуре вюрцита реализуется ПСТ (8), которой соответствуют обе ПСТ, т.к. x и y координаты атомов Zn и S совпадают, а z -координата является "скользящей".

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

Отчет о работе должен содержать:

1. Число и кратность ПСТ структуры
2. Симметрию положения и вариантность для каждой ПСТ, а также указание, общая она или частная.
3. Базис структуры и позиции, реализующиеся в структуре.

УІ. ЛИТЕРАТУРА

Баскольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984, с.с.99, 117.

УП. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется особой точкой?
2. Что называется величиной симметрии?
3. Каковы правила выбора начала координат?
4. Что называется правильной системой точек (ПСТ)?
5. Что называется осевой ПСТ? Привести ПСТ
6. Привести примеры осевых ПСТ
7. Привести примеры ПСТ с осевыми элементами симметрии

9. Какого соотношения размеров чертежа ПГС и проекции ячейки Браве на плоскость чертежа в различных сингониях?
10. Как располагаются оси координат и начало координат относительно плоскости чертежа в Международных таблицах?
11. Как связаны между собой число ПСТ и число сортов атомов, из которых состоит структура?
12. Что называется базисом кристаллической структуры?
13. Как расписываются координаты атомов базиса?
14. В каких единицах выражаются координаты атомов?

Лабораторная работа 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНЕЙШИХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение и развитие навыков выявления плотнейших шаровых упаковок в конкретных кристаллических структурах (с учетом отношения конных радиусов), включая определение степени заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот; описание мотива их сочленения.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Многие кристаллические структуры целесообразно рассматривать в рамках модели плотнейших шаровых упаковок. Согласно этой модели, кристаллическая структура какого-либо химического соединения состоит из более крупных несжимаемых шаровых материальных частиц одного сорта, которые, касаясь друг друга, заполняют все пространство (рис. 10-1). Другие же материальные частицы, имея сравнительно малые размеры, размещаются в промежутках между большими шарами. Плотнейшие шаровые упаковки характерны для структур с ненаправленными связями.

Рассмотрим структуру магния (рис. 10-2). Шар К окружен шестью шарами в своем слое. Это важно, поскольку именно шесть одинаковых шаров могут максимально плотно окружить в слое шар, равный по размеру (сравни рис. 10-1). Шары верхнего слоя попадут в промежуток между шарами нижнего. Так, шар 7 попадет в лунку между шарами I-2-K, и это важно, поскольку, если положить шар на шар, то плот-

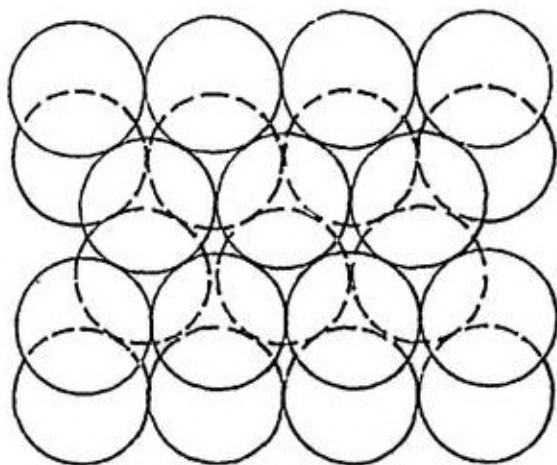


Рис. 10-1. Расположение шаров в двух слоях плотнейшей шаровой упаковки

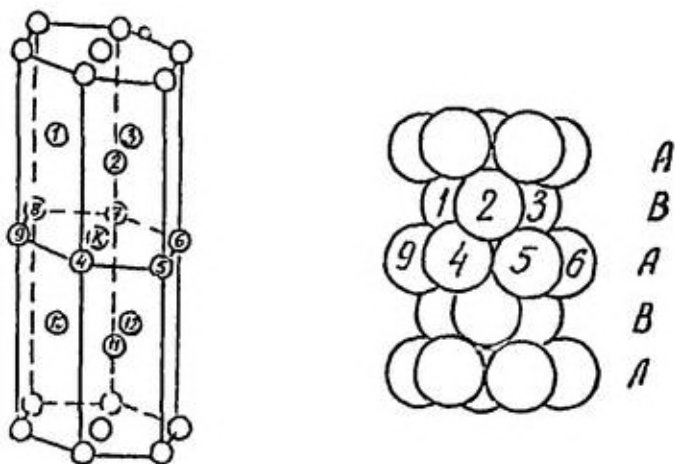


Рис. 10-2. Плотнейшая гексагональная шаровая упаковка в структуре магния

но они лежать не будут. Далее, внизу между шарами I-2-й цепи шар 10, и, обратите внимание, шары 10-II-12 лежат под шарами 7-8-9. Третий слой повторяет первый, второй - четвертый, т.е. происходит чередование двух разных слоев. Такая упаковка называется двухслойной плотнейшей упаковкой.

Любой шар упаковки К плотно соприкасается с шестью шарами в своем слое, с тремя в верхнем и с тремя в нижнем, т.е. шар К окружен 12 шарами. Таким образом компактное заполнение пространства шарами одного сорта соответствует наибольшему координационному числу. Подчеркнем, что обязательным признаком наличия плотнейшей шаровой упаковки в структуре является координационное число атомов по атомам того же сорта, равное 12. Координационный многогранник - кубоктаэдр.

Перпендикулярно слоям плотнейшей упаковки (плоскость (0001)) проходит ось z . Так, под действием этой оси шары предыдущего и последующего слоев совмещаются при повороте вокруг оси на 60° и смещении на $\xi/2$.

В кубической гранцентрированной структуре меди (рис. 10-3) перпендикулярно оси z располагаются плоскости плотнейшей упаковки шаров (III). Кубическая упаковка характеризуется тремя различными слоями, т.е. только четвертый слой повторяет первый, пятый - второй, а шестой - третий. Такая упаковка называется трехслойной плотнейшей упаковкой. Поскольку в кубических кристаллах имеются четыре оси третьего порядка, то перпендикулярно любой из четырех осей можно искать плотнейшую шаровую упаковку. Этим кубические упаковки отличаются от гексагональных, где имеется только одно направление $[0001]$, перпендикулярно которому расположены слои плотнейшей упаковки.

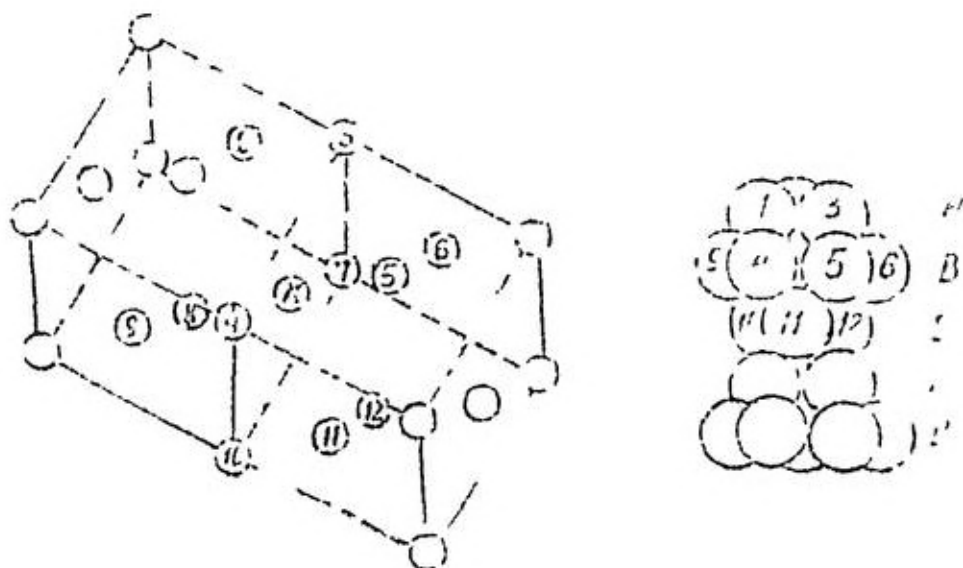


Рис. 10-3 Плотнейшая кубическая шаровая упаковка в структуре меди

Для обозначения слоев упаковки используют всего лишь три буквы А, В, С. Например двойная упаковка записывается АВ АВ А^в, трехслойная АВС АВС АВС ... Встречаются более сложные, многослойные упаковки, пятислойная, например, записывается АВСАВ АВСАВ и т.д. Иногда используют другой способ записи. Если слой шаров лежит между одинаковыми слоями, то его обозначают буквой Г (как в гексагональной упаковке), а если между разными - то буквой К, как в кубической. Сравните два способа записи плотнейших упаковок:

двуслойная	АВАВАВАВА	.
	ГГГГГГГГГГ	;
трехслойная	АВСАВСАВ	.
	КККККККК	;

пятислобная	$\begin{array}{l} \underline{ABCABABCSABABCSAB} \dots \\ \underline{1KKGTKKKTGKKT} \dots \end{array}$
шестислобная	$\begin{array}{l} \underline{ABCACBABCACBABCACB} \dots \\ \underline{1KKGTKKKTGKKTGKKT} \dots \end{array}$

Недостатком обозначения упаковок буквами Г и К является невозможность установить по записи, чему равна слоebность упаковки, тогда как при использовании букв А, В, С это легко сделать.

В многослобных шаровых упаковках перпендикулярно слоям шаров обязательно должна располагаться ось третьего порядка - это основной признак наличия плотнейшей шаровой упаковки. Причем в конкретном случае это может быть шпнтальная ось шестого порядка, инверсионная ось третьего или шестого порядков, которые включают в себя поворотную ось третьего порядка. Многослобные упаковки и двухслобная принадлежат к гексагональной и тригональной симметрии, а трехслобная - к кубической симметрии.

Рассмотрим пустоты между шарами. Различают два вида пустот (рис. 10-4). Промежутки между четырьмя шарами называют тетраэдр-

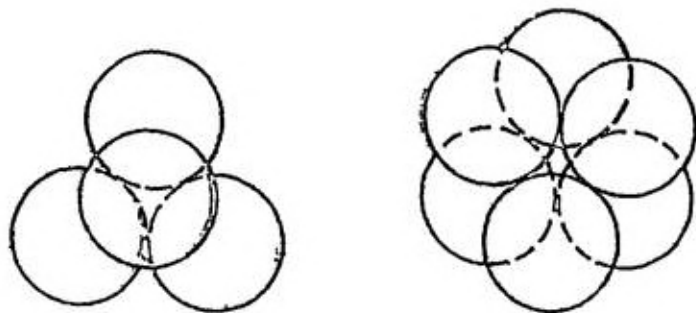
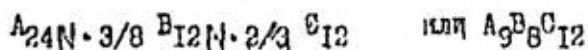


Рис. 10-4. Два вида пустот плотнейшей шаровой упаковки

рической пустотой, поскольку при соединении центров тяжести четырех шаров прямыми линиями получается тетраэдр. Промежуток между шестью шарами называется тетраэдрической пустотой, потому что при аналогичном соединении получается октаэдр. Любой шар плотнейшей упаковки окружен шестью октаэдрическими пустотами; тремя наверху и тремя внизу (см. рис. 10-1). В то же время этот шар окружает восемь тетраэдрических пустот: четыре наверху и четыре внизу. При этом вокруг каждой октаэдрической пустоты - шесть шаров, а вокруг тетраэдрической - четыре. Следовательно, на один шар приходится $1/6$ часть октаэдрической пустоты и $1/4$ тетраэдрической. Поэтому на каждый шар приходится $1/6 \times 6 = 1$ октаэдрическая пустота и $1/4 \times 8 = 2$ тетраэдрические пустоты. Тогда, если подсчитать N - число атомов, образующих плотнейшую шаровую упаковку, приходящихся на одну элементарную ячейку, то на данную элементарную ячейку будет приходиться N октаэдрических и $2N$ тетраэдрических пустот. Эти пустоты могут быть свободны, а могут быть частично или полностью заполнены атомами другого сорта. О заполненности тех или иных пустот можно судить по координационному числу атома, находящегося в пустоте, относительно атомов, образующих плотнейшую упаковку. Так, если координационное число 4, то атом находится в тетраэдрической пустоте, а если 6, то в октаэдрической. Чтобы охарактеризовать мотив заполнения пустот, надо подсчитать относительно одной элементарной ячейки число атомов, заполняющих пустоты, а затем разделить это число на количество пустот того вида, которые данные атомы заполняют. Например в структуре сфалерита (ZnS) ионы серы (000; 001; 010; 100; 110; 101, 011; 111; $1/2$ $1/2$ 0; $1/2$ 0 $1/2$; 0 $1/2$ $1/2$; 1 $1/2$ $1/2$; $1/2$ 1 $1/2$; $1/2$ $1/2$ 1) образуют плотнейшую шаровую упаковку. На одну ячейку приходится

4 атома серы, поэтому в ячейке 8 тетраэдрических ($1/4 \ 1/4 \ 1/4$; $1/4 \ 1/4 \ 3/4$; $3/4 \ 1/4 \ 1/4$; $3/4 \ 1/4 \ 3/4$; $1/4 \ 3/4 \ 1/4$; $1/4 \ 3/4 \ 3/4$; $3/4 \ 3/4 \ 1/4$; $3/4 \ 3/4 \ 3/4$) и 4 октаэдрические пустоты ($1/2 \ 0 \ 0$; $0 \ 1/2 \ 0$; $0 \ 0 \ 1/2$; $1/2 \ 1 \ 0$; $1/2 \ 0 \ 1$; $1 \ 1/2 \ 0$; $1 \ 1/2 \ 1$; $1 \ 0 \ 1/2$; $0 \ 1 \ 1/2$; $1 \ 1 \ 1/2$; $1/2 \ 1 \ 1$; $0 \ 1/2 \ 1$; $1/2 \ 1/2 \ 1/2$). Ионы Zn имеют $KЧ = 4$ по отношению к атомам S , следовательно они занимают тетраэдрические пустоты. Поэтому половина тетраэдрических пустот занята ($4:8 = 1/2$), а все октаэдрические свободны, причем заполненные и свободные пустоты чередуются в шахматном порядке.

В ряде случаев, зная степень заполнения пустот, можно рассчитать стехиометрическую формулу соединения. Например, если в соединениях $A_x B_y C_{12}$ атомы C образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы A занимают $3/8$ тетраэдрические пустоты, а атомы B - $2/3$ октаэдрические пустоты, то значения x и y определить довольно просто:



Для описания плотнейших шаровых упаковок используется также метод координационных многогранников Полинга-Колова. Этот метод особенно важен при описании структурных типов, поскольку различия между некоторыми материалами определяются главным образом положением катионов, занимающих пустоты, различным расположением заполненных и незаполненных пустот. Для получения координационных многогранников или полнэдров центры атомов, окружающих заполненную пустоту, соединяют прямыми линиями. Число вершин полученного многогранника соответствует координационному числу катиона, занимающего пустоту. Так, структуру сфалерита (рис. 10-5) можно представить набором тетраэдров; тетраэдры соприкасаются вершинами,

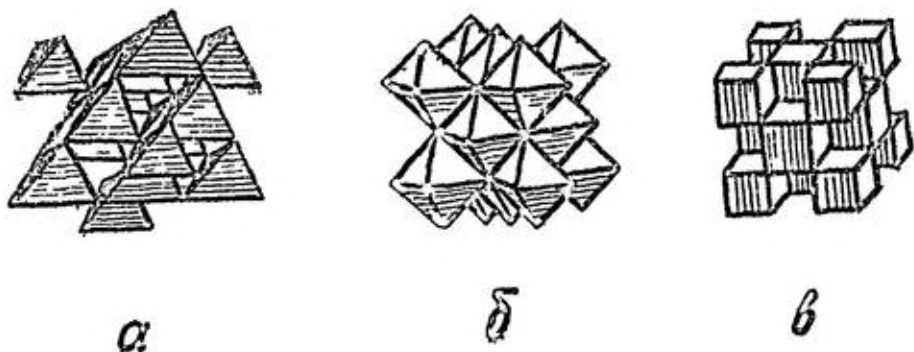


Рис. 10-5. Координационные многогранники в структурах.

а - сфалерита;

б - вюрцита;

в - флюорита

ребра их располагаются вдоль направления $\langle 110 \rangle$. NaCl представляет собой набор соприкасающихся вершинами октаэдров, а флюорит (CaF_2) изображается как совокупность гексаэдров (см. рис. 10-5).

III. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя париковую модель кристаллической структуры, определяет стехиометрическую формулу данного химического соединения, символ пространственной группы симметрии, ориентирует структуру вдоль осей симметрии 3 или 6_3 , проверяет признаки плотнейшей шаровой упаковки, определяет порядок чередования слоев, степень заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот и мотив чередования заполненных пустот.

При наглядении плотнейших шаровых упаковок на моделях кристаллических структур следует руководствоваться следующими правилами:

1. Плотнейшие шаровые упаковки следует искать лишь в тригональных, гексагональных и кубических структурах, т.е. в структурах, имеющих оси третьего или шестого порядков.

2. Плотнупакованные параллельные слои атомов следует искать перпендикулярно осям третьего или шестого порядков.

3. При наличии в структуре плотнейшей шаровой упаковки координационное число атомов по атомам того же сорта должно быть равно 12.

4. В кубических кристаллах атомы, формирующие плотнейшую шаровую упаковку, характеризуются F - типом ячейки Браве.

5. Обращайте внимание на взаимное расположение атомов в соседних слоях, поскольку в плотнейшей шаровой упаковке атом над таким же атомом лежать не может: атомы верхнего слоя должны лежать в промежутках между атомами нижнего.

IV. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Для определения в структуре плотнейшей шаровой упаковки ее описывают в следующем порядке:

1. Находят ось симметрии третьего или шестого порядка и плотнупакованные слои атомов.

2. Находят координационное число атомов, образующих плотнейшую упаковку (по атомам того же сорта).

3. Определяют симметрию упаковки, которая соответствует симметрии кристалла.

4. Определяют слойность упаковки. Записывают слои плотнейшей упаковки с помощью букв А, В, С и Г, К.

5. Подсчитывают количество атомов, образующих плотнейшую шаровую упаковку в одной элементарной ячейке. Определяют число тет-

раэдрических и октаэдрических пустот. Определяют число атомов, занимающих пустоты, их заполнение, мотив сочленения пустот.

6. Находят в структуре заполненные и незаполненные пустоты.

Пример 1.

В структуре вюрцита ZnS (рис. 10-6) перпендикулярно оси z

располагаются плотноупакованные плоские слои атомов серы (ОООГ). Координационное число атомов серы по атомам серы равно 12. Упаковка гексагональная, двухслойная АВ АВ АВ... или ГТТГ....

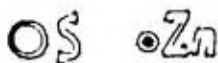
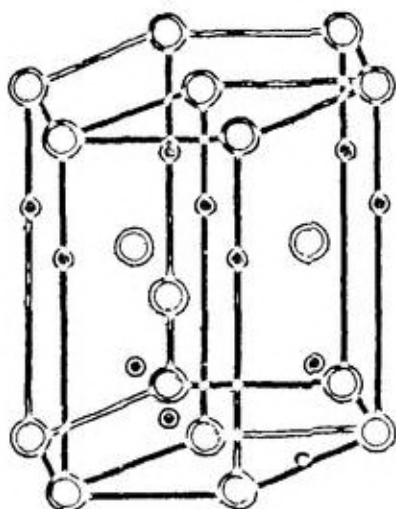


Рис. 10-6. Структура вюрцита.

○ - атомы серы
● - атомы цинка

элементарной ячейке-2 атома Zn , занимают они половину тетраэдрических пустот, все октаэдрические пустоты свободны.

Пример 2.

В структуре перовскита $CaTiO_3$ ($BaTiO_3$) атомы кислорода

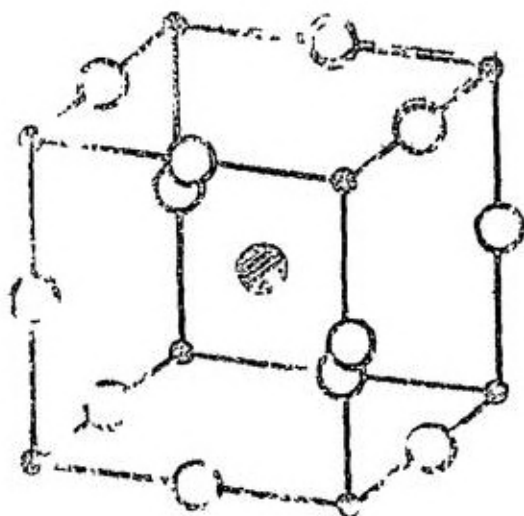


Рис. 10-7. Структура перовскита

- ⊗ - атомы кальция
- - атомы кислорода
- ⊙ - атомы титана

тательно они занимают октаэдрические пустоты. В одной элементарной ячейке находятся 3 атома кислорода и 1 атом кальция, всего в сумме 4, следовательно $N = 4$. Поэтому в одной элементарной ячейке 4 октаэдрические и 8 тетраэдрических пустот. В одной элементарной ячейке $1/8 \cdot 8 = 1$ - один атом титана, в структуре занята $1/1$ октаэдрическая пустота, все тетраэдрические пустоты свободны.

и кальций совместно образуют плотнейшую шаровую упаковку. Поскольку ионы Ca имеют большой размер, то они тоже участвуют в образовании упаковки, хотя обычно плотнейшая шаровая упаковка состоит из атомов одного сорта. Координационное число атомов кальция по атомам кислорода равно 12, и перпендикулярно любой из четырех осей 3 лежат плоские параллельные слои. {III}. Упаковка-кубическая, трехслойная ABC ABC ABC... или KKKKK...

Атомы титана имеют по атомам кислорода координационное число 6, следовательно

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

Отчет о работе должен содержать:

1. Доказательства наличия плотнейшей шаровой упаковки.
2. Симметрию и символ упаковки.
3. Число тетраэдрических и октаэдрических пустот, степень заполнения пустот, описание мотива сочленения заполненных пустот.

УІ. ЛИТЕРАТУРА

Шаскольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984, с.с. 143-148.

УП. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое координационное число является обязательным признаком наличия плотнейшей шаровой упаковки и по каким атомам его следует считать?
2. Как должны располагаться шары друг относительно друга при наличии плотнейшей шаровой упаковки?
3. Запишите два варианта шестислойной шаровой упаковки.
4. Перпендикулярно каким осям могут располагаться слои плотнейшей шаровой упаковки?
5. Перечислите основные отличия кубической плотнейшей шаровой упаковки от гексагональной.
6. Запишите индексы слоев плотнейшей шаровой упаковки в кубических и гексагональных кристаллах.
7. Какие виды пустот встречаются в плотнейших шаровых упаковках?
8. В каких по симметрии кристаллах следует искать плотнейшие

шаровые упаковки.

9. Как подсчитать число пустот в упаковке?

10. Запишите, какая часть пустот заполнена в соединении AB_2C_4 , если атомы С образуют плотнейшую упаковку, координационное число атомов А равно 4, атомов В - 6.

11. Определите стехиометрическую формулу соединения $A_xB_yC_z$, если плотнейшую упаковку образуют атомы С, атомы В занимают все октаэдрические пустоты, атомы А занимают $1/4$ тетраэдрических пустот.

12. Запишите стехиометрическую формулу соединения, если атомы А образуют плотнейшую упаковку, атомы В занимают $1/2$ октаэдрических пустот, а атомы С - $1/4$ тетраэдрических пустот.

13. Определите стехиометрическую формулу соединения, если атомы А образуют плотнейшую упаковку, атомы В занимают все тетраэдрические пустоты, а все октаэдрические пустоты свободны.

Лабораторная работа II

РІЗКО С АНД АГІІІІ, О АГЕР, ЛА, ВОРДІІІ

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение закономерностей гнущенности строения кристаллических полупроводниковых материалов, кремний, германий, соединений типа AB^IV и A^IVB^IV и совершенствование навыков разбора кристаллических структур

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Структурные типы, которые изучаются в настоящей работе, представляют собой интерес не только как представители важнейших материалов электронной техники, но и как весьма распространенные кристаллические структуры, встречающиеся многократно друг с другом. Поэтому их обзорное рассмотрение и рассмотрение в работе позволяет провести не только изучение отдельных структур но и их детальное сопоставление, отвечая при этом как сходство между ними, так и существенные различия.

Структура алмаза характерна для элементарных полупроводников кремния, германия, α -олова (IV-IV группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева). Кубическая элементарная ячейка (рис II-1) образована следующими атомами:

- в вершинах куба,
- в центрах его граней,
- в центрах тетраэдров его октантов в шахматном порядке.

Структура алмаза соответствует границентрированной пространственной решетке (FCC), поскольку в каждой из ее элементарных

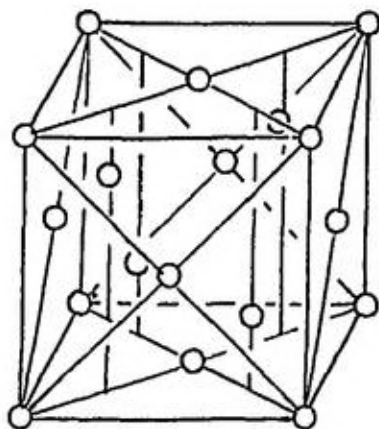


Рис. II-1. Структура алмаза
 граней проходят зеркальные плоскости симметрии, то символ пространственной группы симметрии для структуры алмаза можно записать следующим образом $Fd\bar{3}m$.

Все атомы в структуре алмаза образуют одну восьмикратную правильную систему точек $8:(a) 000$ (начало координат выбирается в вершине элементарной ячейки).

Низкое координационное число (4) свидетельствует об отсутствии в структуре алмаза плотнейшей шаровой упаковки.

Структура сфалерита (рис. II-2) подобно рассмотренной выше структуре алмаза описывается гранецентрированной кубической пространственной решеткой Браве: анионы располагаются по вершинам куба и в центрах его граней, а катионы - в центрах четырех его октантов в шахматном порядке.

В отличие от структуры алмаза в сфалерите отсутствуют плоскости скользящего отражения (из-за наличия двух сортов атомов), и в соответствии с правилами записи символа пространственной

вается с помощью одной из характерных трансляций: $(\bar{a} + \bar{c})/2$, $(\bar{b} + \bar{c})$; $(\bar{c} + \bar{a})/2$.

Атомы, расположенные на диагонали грани элементарной ячейки, связываются с ближайшей парой "объемных" атомов плоскостью скользящего отражения типа "d" с одной из указанных компонент скольжения: $(\bar{a} + \bar{b})/4$; $(\bar{b} + \bar{c})/4$; $(\bar{c} + \bar{a})/4$. Если учесть, что через диагонали

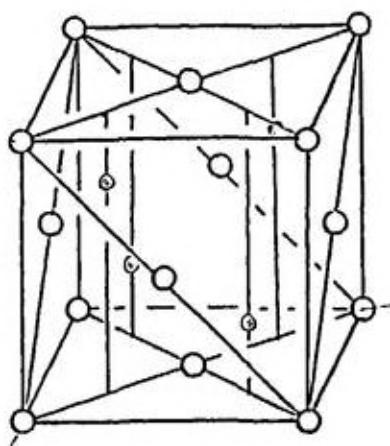


Рис. II-2. Структура сфалерита

располагаются, как в кубической трехслойной плотнейшей шаровой упаковке (рис. II-3), катионы заполняют половину тетраэдрических пустот.

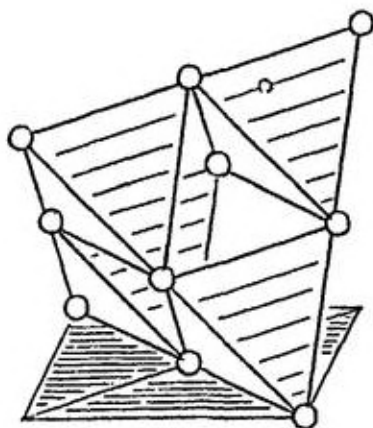


Рис. II-3. Изображение структуры сфалерита с помощью координационных многогранников

группы симметрии после типа решетки Браве (F) укажем инверсионную ось симметрии ($\bar{4}$), которая проходит параллельно ребру куба через центры структурных тетраэдров.

Наличие двух сортов атомов в сфалерите соответствует двум четырехкратным правильным системам: 4:(а) 000 и 4:(в) $I/4 I/4 I/4$ (начало координат выбираем в нижней левой (задней) вершине (рис. II-2).

Анионы в структуре сфалерита располагаются, как в кубической трехслойной плотнейшей шаровой упаковке (рис. II-3), катионы заполняют половину тетраэдрических пустот. Заполненные тетраэдрические пустоты чередуются (как и заполняющие их катионы) в шахматном порядке, сочленяясь по вершинам. Характерно, что все тетраэдры в сфалерите располагаются в одинаковом (параллельном) положении.

Следует отметить, что для наличия в структуре плотнейшей шаровой упаковки необходимо выполнение размерных отношений $r_K \leq 0,22 r_A$, где r_K и r_A - ионные радиусы катиона и аниона соответственно.

Структура вершита (рис. II-4) образована двумя т.н. подрешетками: анионной и катионной.

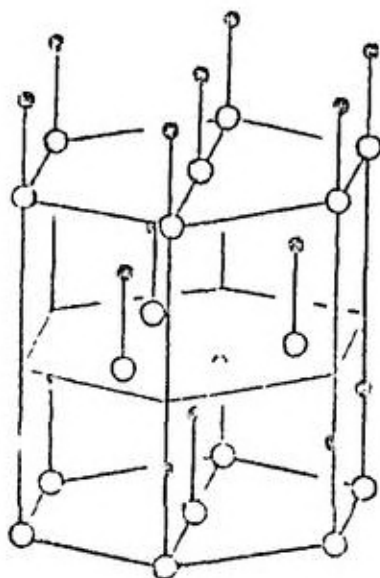


Рис. II-4. Структура вершита

гексагона в основании элементарной ячейки) располагается вертикальная плоскость симметрии, а перпендикулярно этой диагонали — вертикальная плоскость скользящего отражения "с" с компонентой скольжения $\bar{c}/2$, соединяющая аналогичные атомы соседних плоскостей атомных сеток. В результате получаем для вершита пространственную группу симметрии $R\bar{6}_3Mc$.

Каждый из сортов атомов образует двукратную правильную систему точек. Если выбрать в соответствии с указаниями международной кристаллографической таблицы начало координат в произвольной точке, лежащей на винтовой оси симметрии $\bar{6}_3$, то правильные системы точек можно записать следующими образом:

Анионы располагаются плоскими параллельными центрированными сетками, как в двухслойной плотнейшей шаровой упаковке (ABAB). Подрешетка катионов, точно конгруэнтна подрешетке анионов, сдвинута по отношению к последней по высоте.

Через центры располагающихся по вертикали тетраэдров проходит шестая ось симметрии $\bar{6}_3$. Вдоль большой диагонали ребра (который составляет одну треть

$$2 : (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z_1 \quad 1$$

$$2 : (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z_2$$

Катионы занимают половину тетраэдрических пустот, которые в отличие от сфалерита располагаются антипараллельными слоями: тетраэдры двух соседних слоев ("этажей") развернуты друг по отношению к другу на 180° . При этом сочленение заполненных тетраэдрических пустот, как и в сфалерите, происходит по вершинам тетраэдров.

Отношение ионных радиусов (как и в предыдущей структуре) должно быть в пределах $r_K \leq 0,22 r_A$.

III. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя модели указанных кристаллических структур, подсчитывает число структурных единиц и стехиометрическое отношение (последнее только для сфалерита и вюрцита), находит элементы симметрии, указанные в символе пространственной группы симметрии, определяет базисы соответствующих кристаллических структур, проверяет сложность плотнейшей шаровой упаковки и расчет заполнения пустот, зарисовывает взаимное расположение координационных многогранников.

При определении "алмазных" плоскостей скользящего отражения типа "d" следует обратить внимание на взаимную перпендикулярность направлений скольжения в соседних плоскостях "d". При работе с плоскостями скользящего отражения типа "c" нужно обратить внимание на величину расстояния между соседними плоскостями, равное половине большей диагонали ромба. Аналогично, работая с инверсионными осями симметрии $\bar{4}$, нужно зафиксировать расстояние меж-

ду ближайшими осями $\bar{4}$, равное $a\sqrt{2}/4$.

IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Выделить элементарную ячейку.
2. Определить число структурных единиц.
3. Определить стехиометрическое отношение и число формульных единиц.
4. Найти положений важнейших элементов симметрии.
5. Выделить правильные системы точек с помощью важнейших элементов симметрии.
6. Выбрать начало координат и записать базис кристаллической структуры.
7. Проверить наличие признаков плотнейшей упаковки.
8. Определить слайность плотнейшей шаровой упаковки.
9. Провести расчет заполнения пустот.
10. Сделать рисунок взаимного расположения пустот.

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

В отчете по лабораторной работе студент приводит следующие расчеты и результаты:

- расчет количества структурных единиц;
- стехиометрические формулы;
- число формульных единиц;
- указание положения и пространственной ориентировки важнейших элементов симметрии;
- число и кратность правильных систем точек и описание действия объединяющих элементов симметрии;
- обоснование выбора начала координат;

- определение координат атомов;
- наличие признаков плотнейшей шаровой упаковки;
- расчет заполнения пустот;
- рисунок взаимного расположения заполненных тетраэдрических пустот.

VI. ЛИТЕРАТУРА

Паскольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984, с.с. 150, 157-158, 160-162.

VII. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сходство и различие между структурами алмаза и сфалерита, сфалерита и вюрцита?
2. Какова геометрия элементарной ячейки в структуре вюрцита?
3. Является ли правильная система точек $2 : \overline{001}$ общей или частной?
4. Сколько может быть в кристаллической структуре правильных систем точек вышеупомянутого типа?
5. Каково соотношение между кратностями правильных систем точек, с одной стороны, и числом структурных единиц в кристаллической структуре, с другой стороны?
6. Каковы размеры тетраэдрических и октаэдрических пустот?
7. Каков мотив расположения октаэдрических пустот в кубической плотнейшей шаровой упаковке?
8. Как располагаются октаэдрические пустоты в гексагональной (двуслойной) плотнейшей шаровой упаковке?
9. В чем отличие мотивов чередования заполненных тетраэдрических пустот в вюрците и сфалерите?
рическая формула кристаллической структуры
же тетраэдрические пустоты?

Лабораторная работа I2

РАЗБОР СТРУКТУР ШПИНЕЛИ И САПФИРА

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Научить приемам анализа сложных кристаллических структур материалов, применяемых в электронной технике.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическую структуру шпинели, образуемую атомами трех сортов, представляем для простоты тремя отдельными подрешетками на примере алюмо-магнисвой шпинели $MgAl_2O_4$:

- подрешеткой магния (рис. I2-Ia) из восьми ионов (в расчете на одну элементарную ячейку), расположенных как в структуре алмаза;

- подрешеткой алюминия (рис. I2-Iб) из шестнадцати ионов, которые как бы образуют четыре тетраэдра (например, 7/8, 5/8, 5/8, 7/8), прилегающие к соответствующим вершинам кубической элементарной ячейки;

- подрешеткой кислорода (рис. I2-Iв) из 32 ионов, расположенных по типу трехслойной кубической плотной шаровой упаковки.

Пространственная группа симметрии шпинели - $Fd\bar{3}m$ совпадает с таковой для структуры алмаза, причем положение плоскостей скользящего отражения типа " σ " такое же, как в алмазе.

Каждой из вышеперечисленных подрешеток соответствует правильная система точек:

- для алюминия - восьмикратная $8:(a) 000$;

- для магния - шестнадцатикратная $16:(c) 5/8 5/8 5/8$;

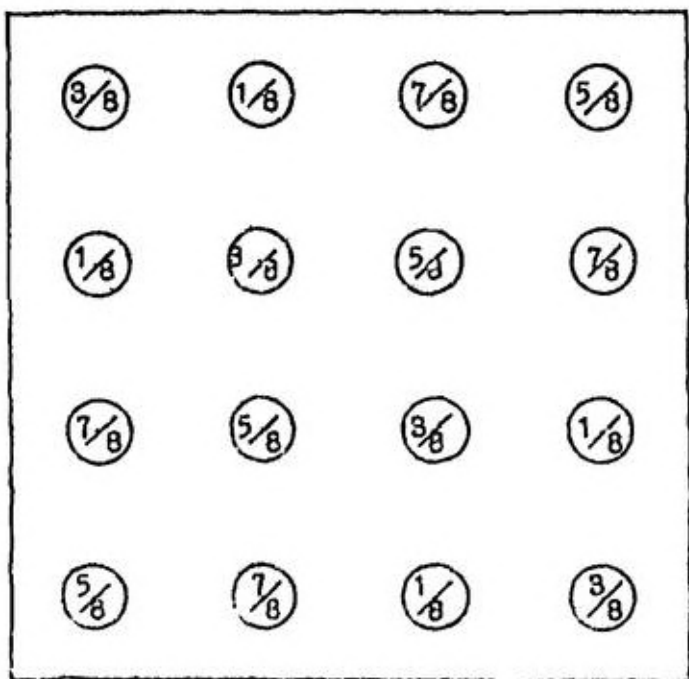
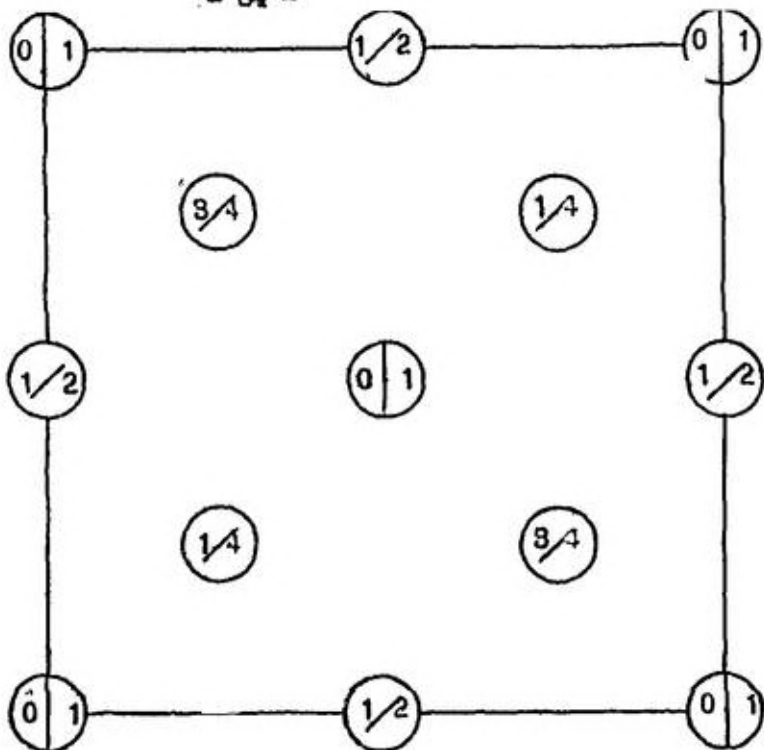
- для кислорода - 32-х кратная $32:(e) \text{ xxx}$ ($x = 5/8$):

Каждый ион алюминия окружен четырьмя ионами кислорода (например, ион алюминия на высоте $3/4$ окружен четырьмя ионами кислорода, расположенными на высотах $5/8, 7/8, 7/8, 5/8$) и занимает положение внутри тетраэдрической пустоты, степень заполнения которых соответствует $1/8$ ($32:2:8$).

Каждый ион магния окружен шестью ионами кислорода (например, ион магния на высоте $5/8$ имеет одного соседа - кислород внизу - $3/8$ и сверху $7/8$ и четырех таких же соседей на высоте $5/8$) и занимает положение внутри октаэдрической пустоты, степень заполнения которой составляет $1/2$ ($32:16$).

Завершая рассмотрение плотнейшей шаровой упаковки в структуре шпинели, следует отметить, что из сопоставления ионных радиусов алюминия - $0,57 \text{ \AA}$, магния - $0,74 \text{ \AA}$ и кислорода - $1,36 \text{ \AA}$ следует, что размеры катионов больше, чем размеры соответствующих пустот ($0,22 r_A$ - для тетраэдрических и $0,41 r_A$ для октаэдрических). Отсюда следует, что ионы кислорода здесь не могут касаться друг друга и в строгом смысле слова в данном соединении MgAl_2O_4 нет плотнейшей шаровой упаковки, хотя для других представителей этого же структурного типа плотнейшая упаковка возможна.

Ионы кислорода в кристаллической структуре сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) располагаются плоскопараллельными слоями, отстоящими друг от друга на шестую долю трансляции $\bar{c}/6$ (рис. 12-2). Расположение кислорода здесь весьма напоминает гексагональную (двуслойную) плотнейшую шаровую упаковку типа ABABAB... Ионы алюминия (катионы) располагаются в промежутках кислорода образуя плоские сетки из гексагональных осредненных ионов (рис. 12-3). Каждый ион алюминия



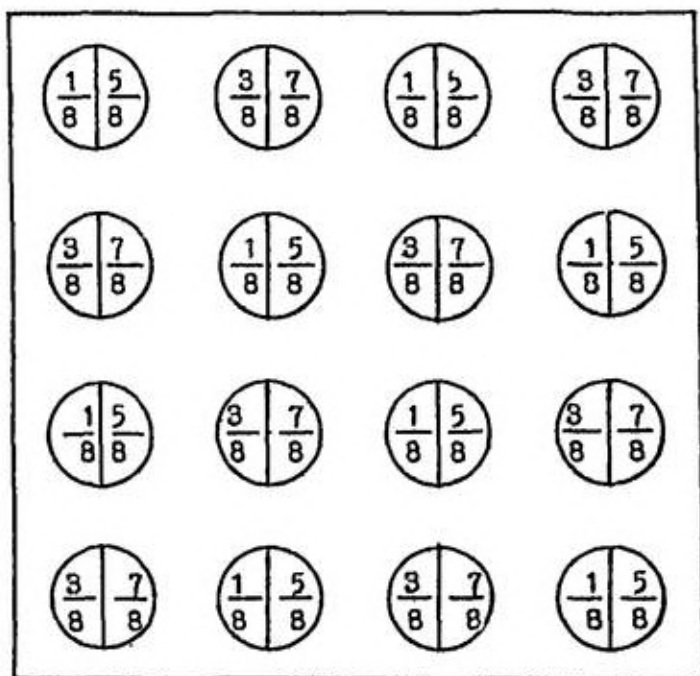


Рис. 12-1. Структура алмаго-магнезиевой шпинели $MgAl_2O_4$

а - подрешетка ионов магния

б - подрешетка ионов алюминия

в - подрешетка ионов кислорода

окружен шестью ионами кислорода: находится внутри кислородного октаэдра (или внутри октаэдрической пустоты). Одинаковые расположение ионов алюминия располагаются через каждые три слоя (рис. 12-4). В соответствии со стехиометрической формулой (Al_2O_3) ионами алюминия заполнены две трети октаэдрических пустот.

Структура сапфира относится к пространственной группе симметрии $R\bar{3}c$ (ромбоэдрическая ячейка выделена на рис. 12-2), ее параметры: $a = 5,12 \text{ \AA}$, $\alpha = 55,17^\circ$. Часто сапфир описывают с

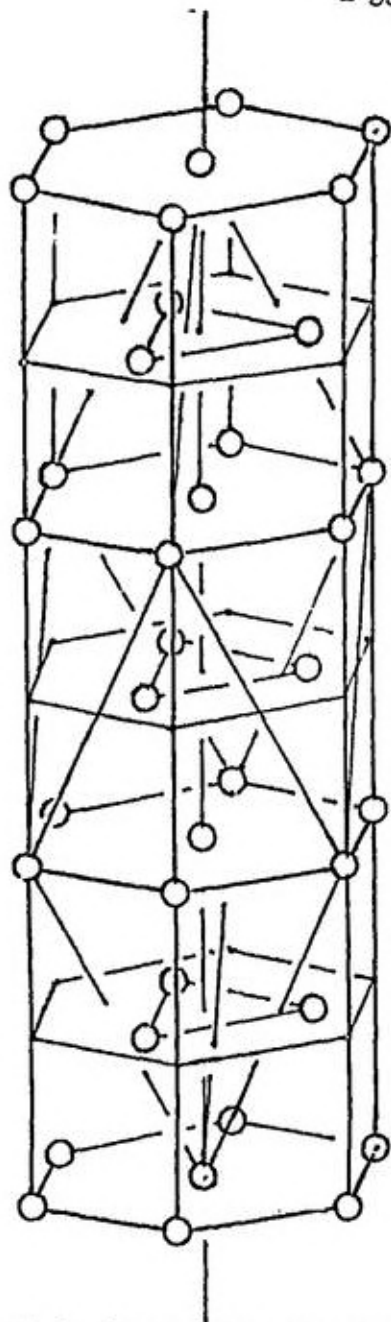


Рис. 12-2. Соотношение между ромбической и гексагональной ячейками в структуре сапфира (ионы алюминия не показаны)

помощью гексагональной ячейки (см. рис. 12-2), с параметрами: $a = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 13,00 \text{ \AA}$.^{x)}

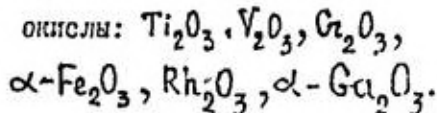
В структуре сапфира выделяют две правильные системы точек:

$$4 : (c) \quad x = 0,105 \text{ и}$$

$$0 \quad 6 : (c) \quad x = 0,303$$

(аналогичные значения для гексагональной плотнейшей шаровой упаковки должны быть соответственно $1/12$ и $1/3$).

К данному структурному типу относятся также следующие окислы:



III. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя модели кристаллических структур шпинели или сапфира, выделяет элементарную

x) Строгое отличие структуры сапфира от плотнейшей шаровой упаковки сводится к отклонению от значения $\alpha = 53^\circ 17'$ и небольшим отклонением координат атомов кислорода и алюминия.

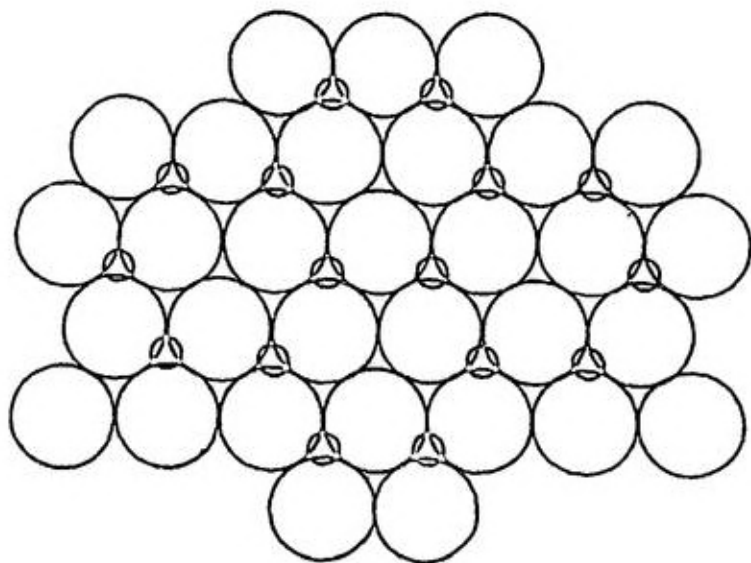


Рис. 12-3. Корундовый мотив расположения ионов алюминия между плоскими сетками ионов кислорода в сапфире

ячейку, определяет число структурных единиц, координационные числа и координационные многогранники, пространственную группу симметрии, правильные системы точек, сверяя полученные данные с международными кристаллографическими таблицами, проверяет наличие признаков плотнейших шаровых упаковок и рассматривает заполнение пустот.

При работе с шариковой моделью кристаллической структуры сапфира следует провести сопоставление ромбической и гексагональной ячеек с помощью рис. 12-2, а также сопоставить кристаллографические параметры этих ячеек, рассмотреть взаимное расположение координатных осей.

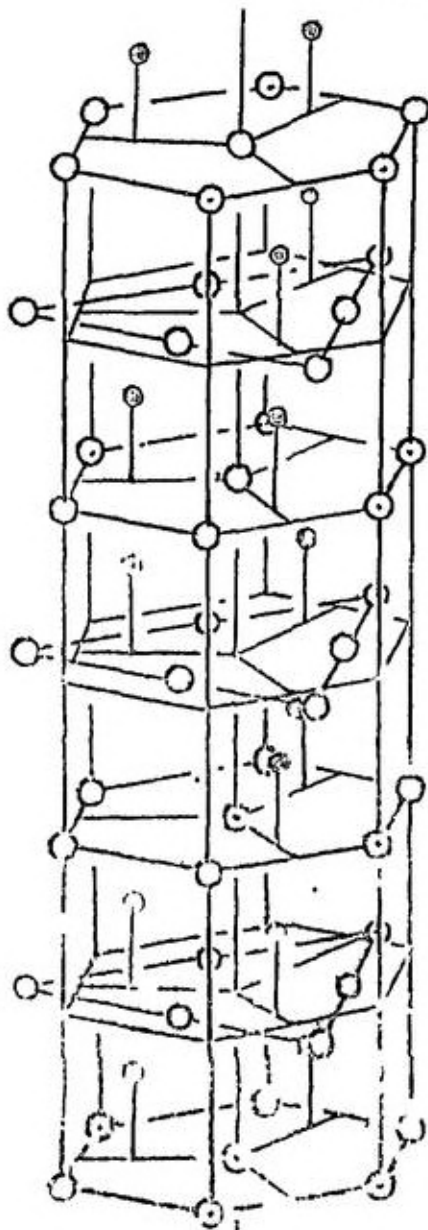


Рис. 12-А. Структура шпинеля

При определении базиса в кристаллической структуре шпинели следует обратить внимание на различие в расположении атомов вблизи вершин элементарной ячейки вдоль объемной диагонали элементарной ячейки. У одних вершин ближайший атом имеет координаты $1/8$ $1/8$ $1/8$, у других - $3/8$ $3/8$ $3/8$ (в обоих случаях мы предполагаем, что модель кристаллической структуры принята объемом в одну элементарную ячейку). Если выбрать начало координат для ионов безразлично (во всех случаях наличие $8 : 000$), то для атомов кислорода результаты будут существенно различны. Поверхности, расположенные вдоль той же, но в противоположном направлении до центра элементарной ячейки, составляют $3/8$ по диагонали; следовательно, получаем $1/8 : 3/8 : 3/8$ для кислорода $3/8 : 3/8 : 3/8$, где $x = 3/8$.

При анализе плотнейшей шаровой упаковки в кристаллической структуре шггнли следует выбрать конкретный ион алюминия (на рис. 12-1б) или магния (на рис. 12-1а) - удобнее выбирать ионы в центральной части элементарной ячейки - и найти его кислородное окружение (по рис. 12-1в), сопоставляя указанные на этих рисунках аппликаты ионов, выраженные в долях трансляции \bar{c} . Например, ион магния в центральной части элементарной ячейки ($z = 3/8$) имеет соседей по вертикали ($z = 1/8$ и $z = 5/8$) и на той же высоте $z = 3/8$. Указанное ближайшее окружение свидетельствует, что ион магния занимает положение в центре октаэдрической пустоты, образованной шестью ионами кислорода.

При определении плотнейших шаровых упаковок в указанных кристаллических структурах следует обратить внимание на мотивы расположения заполненных пустот и характер их сочленения.

Так, в структуре сапфира октаэдрические пустоты располагаются по вертикалям, причем каждая пара заполненных пустот отделяется от такой же соседней пары (сверху и снизу) незаполненной октаэдрической пустотой. В горизонтальной плоскости структуры сапфира заполненные октаэдрические пустоты располагаются по "корундовому" мотиву: гексагональными кольцами со свободным центром, причем и здесь можно отметить такой же порядок чередования заполненных (две) и незаполненных (одна) октаэдрических пустот, который соответствует степени их заполнения (2/3).

IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

I Выделить элементарную ячейку

Посчитать число структурных единиц

4. Определить число формульных единиц.
5. Определить координационные числа.
6. Выделить координатные многогранники.
7. Определить по элементам симметрии сингонию кристаллической структуры.
8. Записать пространственную группу симметрии.
9. Определить количество и кратность правильных систем точек.
10. Записать базис кристаллической структуры и сверить его с международными кристаллографическими таблицами.
11. Проверить наличие признаков плотнейшей шаровой упаковки.
12. Определить степень заполнения тетраэдрических и октаэдрических пустот.
13. Определить мотив расположения заполненных пустот и характер их сочленения.

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

В отчете по лабораторной работе студент приводит следующие расчеты и результаты:

- расчет количества структурных единиц на одну элементарную ячейку,
- полученные координационные числа и схемы координационных многогранников,
- перечисление найденных элементов симметрии с указанием их пространственной ориентировки,
- определение сингонии и выбор координатных направлений,
- символ пространственной группы симметрии,
- расчет числа и кратности правильных систем точек,
- выбор начала координат и определение базиса кристалличес-

кой структуры,

- наличие признаков плотнейшей шаровой упаковки,
- расчет заполнения тетраэдрических и октаэдрических пустот,
- описание мотива пространственного расположения заполненных пустот.

УІ. ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Шаскольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984, с.164-168, 218, 222.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Классен-Неклюдова М.В., Багдасаров Х.С. и др. Рубин и сапфир. -М.: Наука, 1974, с. II-13, 47-49.

УП. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие ячейки используются для описания структуры сапфира?
2. Каковы особенности расположения ионов алюминия и магния в структурах шпинели и сапфира?
3. Какую общую функцию выполняют ионы кислорода в структурах шпинели и сапфира?
4. Для каких целей применяются международные кристаллографические таблицы в настоящей работе?
5. В чем заключается нестрогость применения понятия плотнейшей шаровой упаковки к кристаллическим структурам шпинели и сапфира?
6. Какие преимущества дает применение понятия плотнейшей шаровой упаковки для описания структурных типов шпинели и сапфира?
7. Для каких целей и в каких условиях применяются...

таллической структуре плотнейшей шаровой упаковки?

8. Что общего имеют кристаллические структуры алмаза и шпинели и их элементы симметрии?

9. Каковы особенности выбора базиса в структуре шпинели?

10. В чем заключается особенность корундового мотива в расположении заполненных пустот в структуре сапфира?

11. Какова особенность вертикального расположения заполненных пустот в сапфире?

Лабораторная работа 13

ДИСЛОКАЦИИ В СТРУКТУРАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Освоение методов определения характеристик дислокаций и дефектов упаковки в кристаллических структурах.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Структуру алмаза можно представить как две ЦК структуры, сдвинутые одна относительно другой на $\frac{\alpha\sqrt{3}}{4}$ вдоль направления $\langle 111 \rangle$ (рис. 13.1). Пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Кратчайшая трансляция $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$,

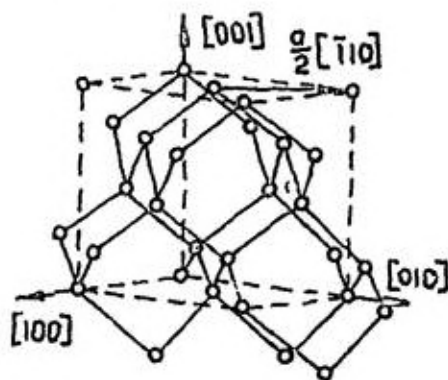


Рис. 13-1. Структура алмаза

связи в структуре расположены по направлениям $\langle 111 \rangle$ по 4 на каждый атом. Если рассматривать структуру алмаза вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (см.рис. 13-1), то наблюдаются т.н. гексагональные каналы и структуру можно представить в виде двойных плотноупакованных слоев $\{111\}$. Подслои двойного слоя соединены между собой

тремя связями на атом, а слои - одной связью на атом.

Простейшими типами дислокаций в алмазной структуре будут такие, у которых ось дислокации и вектор Бюргера расположены по направлениям $\langle 110 \rangle$. Таких простейших дислокаций существует три:

винтовая дислокация - \vec{b} и ось дислокации \vec{dl} (вектор A , рис. 13-2) расположены вдоль одного и того же направления $\langle 110 \rangle$, плоскость скольжения $\{111\}$; 60° дислокация - $\vec{b} = a \langle 110 \rangle$ образует

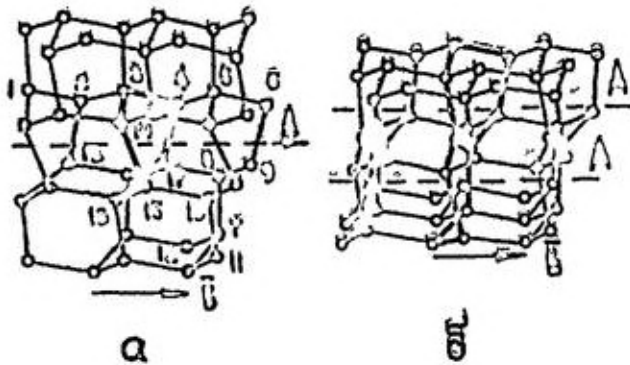


Рис. 13-2. Винтовая дислокация в структуре алмаза (жирными линиями выделен гексагон, искажающийся при образовании дислокации).

а - простейшая форма;

б - другая возможная форма с двойными связями

угол 60° с осью дислокации $\vec{dl} \langle 110 \rangle$, плоскость скольжения $\{111\}$ (рис. 13-3), краевая дислокация - $\vec{b} =$

$= a \langle 110 \rangle$ перпендикулярен к оси дислокации $\vec{dl} \langle 110 \rangle$, плоскость скольжения $\{100\}$ (рис. 13-4).

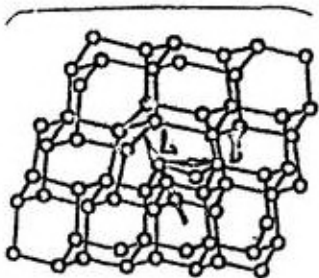


Рис. 13-3. 60° -градусная дислокация в структуре алмаза

Простая винтовая дислокация изображена на рис. 13-2, цифрами 1-17 обозначены атомы в районе ядра дислокации. Вдоль оси дислокаций (стрелка A) расположена форма характерной для структуры алмаза гексагона, при этом с $\vec{b} =$

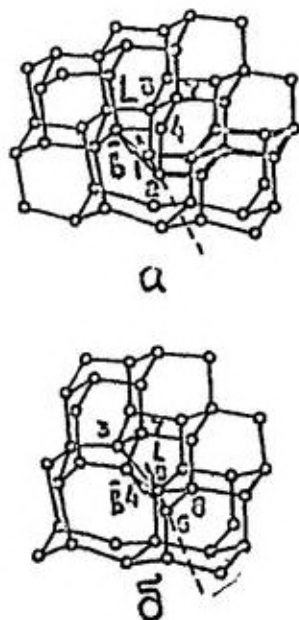


Рис. 13-4. Две формы краевой дислокации в структуре алмаза

рация которого в неискаженной области кристалла отмечена на рис. 13-2 цифрами 7-8-9-10-11-12-7. При образовании винтовой дислокации гексагоны, сквозь которые проходит ее ось \bar{A} , искажаются, принимая конфигурацию, отмеченную на рис. 8 а цифрами 13-2-3-14-15-16-17. Как видно 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 соответствует обход по узлам 13-2-3-14-15-16-17 и контур оканчивается разорванным на величину трансляции 13-17, т.е. на вектор \bar{b} , параллельный оси дислокации.

Следует особо обратить внимание на то, что в ядре дислокации направления

связей отличаются от тетраэдрической ориентации, обычной для структуры алмаза.

В структуре алмаза возможна также винтовая дислокация другого типа (см.рис. 13-2б), которая получается из дислокации, показанной на рис. 13-2, а 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 разделение не является расщеплением на частичные дислокации, т.к. две компоненты не могут быть разделены дефектом упаковки.

Простейшей, чаще всего встречающейся, дислокацией в структу-

ре алмаза и сфалерита является 60° -градусная дислокация (см. рис. 13-3). Здесь ось дислокации (\vec{dl}) (вектор А на рис. 13-3) и вектор Бюргера (\vec{b}) образуют между собой угол 60° . Например, $dl[11\bar{1}]$, $b[101]$. Плоскостью скольжения этой дислокации является плоскость $\{111\}$. Винтовая компонента этой дислокации $b \cos 60^\circ = 0,5 b$, а краевая 0,86 b. Толстыми линиями показана линия полуплоскости $\{111\}$. Экстраплоскость завершается атомами, у каждого из которых не хватает одного электрона для образования нормальной валентной связи. Такие атомы с незавершенными связями могут служить акцепторами. Таким образом, и для шестидесятиградусной дислокации в полупроводниковом кристалле характерно искажение тетраэдрического характера связей вдоль оси дислокации и наличие ненасыщенных связей вблизи ядра дислокации. На рис. 13-4 показаны две возможные краевые дислокации с осью $[110]$, вектором Бюргера $[\bar{1}\bar{1}0]$ и плоскостью скольжения (001). Толстыми линиями отмечен край экстраплоскости. Здесь также можно видеть искажение членистой формы гексагона вдоль оси дислокации, например, оборванный гексагон 1-3-7-4-2 на рис. 13-4а или гексагон 3-7-4-6-8-5 на рис. 13-4 б, вершины которого повернуты в одну сторону.

У краевой дислокации на рис. 13-4 а вдоль оси дислокации имеются атомы с двумя незавершенными связями (например, атомы 1 и 2). Краевая дислокация, изображенная на рис. 13-4 б, может возникнуть путем атомной перестройки, при которой атомы 1 и 2 сдвигаются со своих мест, свободные связи соединяются и могут образоваться парные валентные связи (например, 3-5, 4-6). Такое образование может осуществляться при достаточно высоких температурах путем диффузии вакансий или междузельных атомов.

Удобной особенностью краевой дислокации, имеющей ось

на рис. 13-1 б являются 5 или 7-атомные кольца (вместо обычных шестиатомных) из-за отсутствия разорванных связей. Такая краевая дислокация более устойчива, чем дислокация на рис. 13-4а, т.к. ее энергия уменьшена на величину энергии свободных связей.

Структура сфалерита (цинковой обманки ZnS) отличается от структуры алмаза тем, что здесь атомы одного элемента (серы) занимают узлы ячейки ГЦК, а атомы второго элемента (цинка) - центры четырех октантов (рис. 13-5). Можно описать структуру сфалерита как две ГЦК решетки - цинка и серы - смещенные друг относительно друга на $\frac{\bar{a}}{4} \langle III \rangle$. Пространственная группа $F\bar{4}3m$. Из-за отсутствия центра симметрии направления $\langle III \rangle$ является полярным.

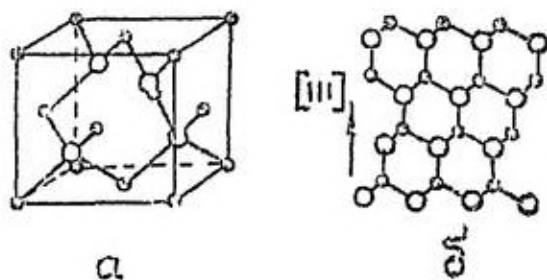


Рис. 13-5. Элементарная ячейка сфалерита (а) и ее проекция на плоскость (110) (б); о - атомы серы, о - атомы цинка

Геометрическая полярность структуры сфалерита видна на рис. 13-5 б. Двойно слою, параллельные $\{ III \}$, в структуре сфалерита состоит из подслоев разных атомов (например в ZnS подслои цинка и подслои серы). Соответственно, образ лицевой плоскости из разных слоев даст дислокацию "цинковую" или "сернистую", в зависимости от того, какой слой был обретен на σ или τ .

В этом и заключается основное различие в структуре дислокаций в алмазе и сфалерите.

Кроме перечисленных выше простых дислокаций - винтовой, 60-град эной и краевой, в структурах алмаза и сфалерита возможны еще сложные дислокации, которые 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 $\langle 110 \rangle$: вектор Бюргерса поперекнему остается $\vec{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$. Все эти дислокации можно разложить на ступеньки из простых дислокаций. Все возможные сложные дислокации удобно выводить с помощью, рассмотренного выше, тетраэдра Томпсона. В таблице 13-1 приведены дислокации в структуре алмаза.

Таблица 13-1

Дислокации в структуре алмаза

Тип	Ось дислокации	Угол между осью дисл. и \vec{b}	Плоскость скольжения	Число оборванных связей на параметр решетки	Вектор Бюргерса
I	$\langle 110 \rangle$	0°	-	0	$\vec{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$
II	"	60°	{ 111 }	1,41	"
III	"	90°	{ 100 }	2,83 или 0	"
IV	$\langle 211 \rangle$	30°	{ 111 }	0,82	"
V	"	90°	{ 111 }	1,63	"
VI	"	$73^\circ 13'$	{ 311 }	2,45 или 0,83	"
VII	"	$54^\circ 44'$	{ 110 }	1,63 или 0	"
VIII	$\langle 100 \rangle$	90°	{ 110 }	2,0 или 0	"
IX	$\langle 100 \rangle$	45°	{ 100 }	2,0 или 0	"
X	$\langle 100 \rangle$	90°	{ 100 }	2,0 или 0	$\vec{b} = a \langle 100 \rangle$

Тетраэдр Томпсона используется и при рассмотрении частичных дислокация в структурах алмаза и сфалерита, только необходимо рас-

смагивать двойные слои атомов в плоскостях {111}.

Вюрцит (гексагональная модификация ZnS) имеет пространственную группу $R\bar{6}_3mc$ (рис. 13-6). На рис 13-6 показана структура вюрцита, спроецированная на плоскость (0001), перпендикулярную

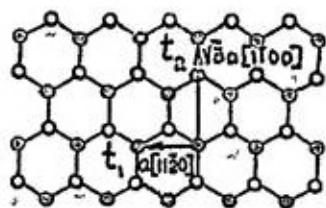


Рис. 13-6. Расположение ионов в двойном слое в структуре вюрцита (плоскость чертежа (0001))

Если за вектор Бюргерса принять трансляцию $t_2 = a\sqrt{3}[1\bar{1}00]$ или трансляцию $t_3 = c[0001]$, можно образовать еще несколько полных дислокаций. В таблице 13-2 приведены полные дислокации в структуре вюрцита.

Кратчайшим вектором трансляции является вектор $t_1 = a[11\bar{2}0]$. Если принять его за вектор Бюргерса, то можно образовать три полных дислокации, имеющие плоскостью скольжения плоскость базиса (0001): крайнюю, 60-градусную и 30-градусную, а также винтовую дислокацию и крайнюю дислокацию с $dl(0001)$

Таблица 13-2

Дислокации в структуре вюрцита

№ п/п	Тип дислокации	Вектор Бюргерса		Плоскость скольжения	Величина трансляции	Число дислокаций на 1 см	Угол скольжения
		b	dl				
1	Винтовая	$[11\bar{2}0]$	$[11\bar{2}0]$	-	a	1	0
2	Винтовая	$[1\bar{1}00]$	$[1\bar{1}00]$	-	$a\sqrt{3}$	1	0
3	Крайняя	$[2\bar{1}10]$	$[01\bar{1}0]$	60° с	$a\sqrt{3}$	1	60°
4	Крайняя	$[1\bar{1}00]$	$[11\bar{2}0]$	30° с	a	1	30°
5	60-градусная	$[2\bar{1}10]$	$[11\bar{2}0]$	60° с	a	1	60°
6	30-градусная	$[1\bar{1}00]$	$[2\bar{1}10]$	30° с	a	1	30°

1	2	3	4	5	6	7
7 Краевая	$[0001]$	$[11\bar{2}0]$	$\{1\bar{1}00\}$	a	0	0
8 Краевая	$[0001]$	$[0\bar{1}10]$	$\{2\bar{1}10\}$	$a\sqrt{3}$	0	0
9 Винтовая	$[0001]$	$[0001]$	-	0	0	0
10 Краевая	$[1\bar{1}00]$	$[0001]$	$\{11\bar{2}0\}$	0	0	0
11 Краевая	$[1\bar{2}10]$	$[0001]$	$\{10\bar{1}0\}$	0	0	0

Ш. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя модель дислокации в кристаллической структуре, самостоятельно находит идеальную модель данной структуры, определяет координатные направления, находит ось дислокации, экстраплоскость, плоскость скольжения (для краевых дислокаций), вектор Бюргерса и записывает их символы, определяет тип дислокации, сопоставляет полученные результаты с объемной моделью тетраэдра Томпсона и описывает возможные дислокационные реакции образования частичных дислокаций (и дефектов упаковки).

Зная тип полной дислокации структуры и два любых элемента дислокации (вектор Бюргерса, направление линии дислокации, плоскость скольжения) для определения третьего элемента рассматриваем конкретную кристаллографическую плоскость, в которой лежат векторы \vec{b} и $\vec{d\ell}$. Например, в ГЦК структуре, если $\vec{b} = \frac{a}{2} [110]$, а $\vec{d\ell} = [\bar{1}10]$, то плоскостью скольжения является плоскость (001).

Для определения параметров частичных дислокаций для кубических кристаллов рассматривается конкретная грань тетраэдра Томпсона. Например, 60-градусная дислокация с $\vec{b} = \frac{a}{2} [011]$ и $\vec{d\ell} = [\bar{1}01]$ имеет плоскость скольжения (1 $\bar{1}$ 1). Такая дислокация может расщепляться на частичные дислокации (рис. 13-7)

Шокли	$\frac{a}{2} [011]$	\rightarrow	$\frac{a}{6} [\bar{1}12]$	$+$	$\frac{a}{6} [121]$
и Франка	$\frac{b}{2} [011]$	\rightarrow	$\frac{a}{3} [\bar{1}11]$	$+$	$\frac{a}{3} [111]$

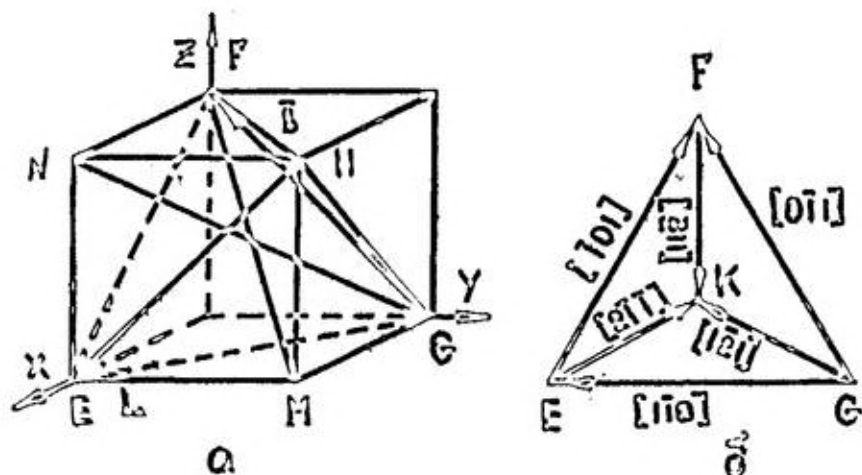


Рис. 13-7. Схема и решение примера I

Для определения типа дефекта упаковки необходимо рассмотреть элементарную ячейку структуры, одной из плоскостей которых является плоскость скольжения данной дислокации. Введя обозначение плоскоступаковым слоем, определить, какое смещение производит вектор Буржера кристаллической дислокации, и записать тип образованного дефекта упаковки.

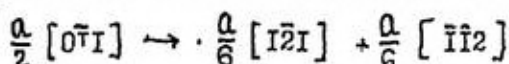
IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Определить вектор Буржера, линию дислокации и плоскость скольжения дислокации, указанной преподавателем.
2. Показать на структуре и схеме тетраэдра Томпсона \bar{b} , \bar{d} и плоскость скольжения дислокации.

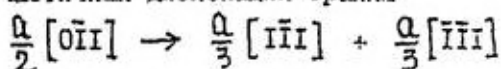
3. Записать дислокационные реакции образования частичных дислокаций Шокли и Франка.
4. Определить типы дефектов упаковки, возникающих при образовании дислокаций Шокли и Франка.
5. Показать на структуре и тетраэдре Томпсона схему образования частичных дислокаций Шокли и Франка и дефектов упаковки.

Пример I

60-градусная дислокация в ПИК структуре с вектором Бюргерса $\vec{b} = \frac{a}{2} [0\bar{1}1]$ имеет плоскость скольжения (111). Из рассмотрения плоскости (111) на рис. 13-7 а (треугольник EFG) определяем, что одной из 60-градусных дислокаций с $\vec{b} = \frac{a}{2} [0\bar{1}1]$ может являться дислокация с линией вдоль $[\bar{1}\bar{1}0]$. Треугольник EFG рис. 13-7 б может рассматриваться как грань тетраэдра Томпсона EFGH. Проецировав направления типа KE из вершины в центр прилежащей грани тетраэдра Томпсона (рис. 13-7 б), можно записать реакцию образования частичных дислокаций Шокли



Первая дислокация - 30-градусная, а вторая - краевая. Проецировав направления GN- $[\bar{1}\bar{1}1]$ и MF- $[\bar{1}\bar{1}1]$ (из вершины в центр противоположной грани тетраэдра Томпсона), можем записать реакцию образования частичных дислокаций Франка



Обе дислокации не могут скользить в плоскости (111), т.к. их вектора Бюргерса не лежат в (111).

У. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

Отчет о работе должен содержать:

1. Индексы вектора Бюргерса, линии дислокации и плоскости скольжения дислокации, указанной преподавателем.
2. Рисунок (элементарный кубик) с указанием \vec{a} , \vec{b} и плоскости скольжения.
3. Дислокационные реакции образования частичных дислокаций Шокли и Франка.
4. Схемы дефектов упаковки при образовании частичных дислокаций.
5. Схему тетраэдра Томпсона с указанием \vec{b} и \vec{a} рассматриваемых дислокаций.

УІ. ЛИТЕРАТУРА ОСНОВНАЯ

Шаскольская М.П. Кристаллография. -М.: Высшая школа, 1984, с. 297-312.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Блистанов А.А., Гераськин В.В., Шаскольская М.П. Дислокации в полупроводниковых кристаллах со структурой алмаза, сфалерита и вюрцита. -М.: МИСиС, 1973, с. 47 с.

УІІ. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое контур Бюргерса?
2. Что такое экстраплоскость?
3. Как определить вектор Бюргерса?
4. Какие виды дислокаций различают по взаиморасположению вектора Бюргерса и линии дислокации?
5. Может ли дислокация обрываться внутри кристалла?
6. Что такое неконсервативное движение дислокации?
7. Как определить плоскость скольжения дислокации?

8. Какие дислокации называются частичными?
9. Что такое критерий Франка?
10. Какие Вы знаете типы дефектов упаковки?
11. Что такое растянутая или расширенная дислокация?
12. Что такое тетраэдр Томпсона?
13. Какая трансляция является вектором Бюргерса в структуре алмаза?
14. Какое основное различие дислокаций в структуре алмаза и сфалерита?
15. Дислокации с какими векторами Бюргерса в структуре алмаза будут скользить в плоскости (0001)?

Лабораторная работа I4

ДИСЛОКАЦИИ НЕСООТВЕТСТВИЯ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ НАРАЩИВАНИИ

(2 часа)

I. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобрести навыки описания эпитаксиальных структур.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Эпитаксиальные кристаллические структуры получили в последнее время повсеместное распространение в полупроводниковой электронике, в квантовой электронике, в современной вычислительной технике и многих других отраслях народного хозяйства.

В эпитаксиальной структуре, состоящей в общем случае из двух различных фаз, кристаллографическая ориентировка одной фазы однозначно определяет кристаллографическую ориентировку другой фазы. Такая связь между двумя фазами становится возможной благодаря наличию структурного и размерного соответствия между двумя сопрягаемыми плоскими атомными сетками: с одной стороны, между плоской атомной сеткой подложки и с другой стороны, плоской атомной сеткой осажденного или выращенного на подложке эпитаксиального слоя (в виде сравнительно тонкой пленки). Благодаря наличию сопряжения между кристаллическими структурами подложки и слоя, кристаллографическая структура слоя как бы является продолжением подложки.

Эпитаксиальную структуру, образованную различными методами (например, эпитаксиальный слой германия на подложке NaCl или Ge/NaCl) называют гетероэпитаксиальной структурой, или сокращенно - гетероструктурой, или гетероэпителием.

Если составы подложки и эпитаксиального слоя отличаются лишь по содержанию примеси, то в отличие от гетероэпитаксии такой вид эпитаксии называют гомоэпитаксией.

Нагичие эпитаксиального соответствия описывается с помощью следующих четырех уравнений:

а) условия сопряжения атомных плоскостей: подложки $(h_1 k_1 l_1)$ и эпитаксиального слоя $(h_2 k_2 l_2)$:
 $(h_1 k_1 l_1) \parallel (h_2 k_2 l_2)$;

б) условия сопряжения направлений: $[u_1 v_1 w_1]$ - в плоской атомной сетке подложки и $[u_2 v_2 w_2]$ - в плоской атомной сетке слоя:

в) условия принадлежности направления $[u_1 v_1 w_1]$ атомной плоскости $(h_1 k_1 l_1)$: $h_1 u_1 + k_1 v_1 + l_1 w_1 = 0$

г) условия принадлежности направления $[u_2 v_2 w_2]$ атомной плоскости $(h_2 k_2 l_2)$: $h_2 u_2 + k_2 v_2 + l_2 w_2 = 0$

Чем ближе совпадают межатомные расстояния (a_1) в подложке вдоль направления $[u_1 v_1 w_1]$ с межатомными расстояниями (a_2) вдоль направления $[u_2 v_2 w_2]$ в эпитаксиальном слое, тем совершеннее будет эпитаксиальная структура. Величина несоответствия межатомных расстояний a_1 и a_2 вдоль направления сопряжения рассчитывается как отношение абсолютной разности межатомных расстояний к среднему межатомному расстоянию, выраженное в процентах:

$$\epsilon = \frac{a_1 - a_2}{\frac{a_1 + a_2}{2}}$$

Часто используют допущение, что для осуществления эпитаксии необходимо и достаточно условие $\epsilon \leq 10 - 15\%$, однако, на практике наблюдают отклонения от этого критерия как в одну, так и в

другую сторону.

Наличие большого или меньшего несоответствия межатомных расстояний в плоскости соединения приводит к образованию особого вида дефектов кристаллической структуры - так называемых дислокаций несоответствия, характерных для эпитаксиальных структур. Дислокации несоответствия определяют плотность болтающихся связей, которые могут действовать как ловушки и центры рекомбинации.

Плотность дислокаций несоответствия рассчитываем с помощью рис. 14-1. На одну дислокацию несоответствия приходится участок сопряжения длиной $n_1 a_1 = (n_1 \pm 1) a_2$, где n_1 - число межатомных (межплоскостных) расстояний в подложке.

Следовательно плотность дислокаций можно выразить следующим образом:

$$N_D = \left| \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right|$$

Указанное значение плотности дислокаций относится к температуре образования эпитаксиального слоя T_0 . При дальнейшем охлаждении эпитаксиальной структуры в температурном интервале ΔT плотность дислокаций несоответствия будет изменяться вследствие различия температурных коэффициентов расширения подложки α_1 и слоя α_2 .

$$\frac{N_D(T_0 - \Delta T)}{N_D(T_0)} = \frac{1}{\Delta a(T_0)} \frac{\Delta a(T_0) + (a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \Delta T}{(1 - \alpha_1 \Delta T)(1 - \alpha_2 \Delta T)},$$

где $\Delta a(T_0) = |a_1(T_0) - a_2(T_0)|$.

Образование дислокаций несоответствия на границе двух фаз сопровождается возникновением внутренних напряжений, которые могут вызвать деформацию подложки и растрескивание эпитаксиальной структуры.

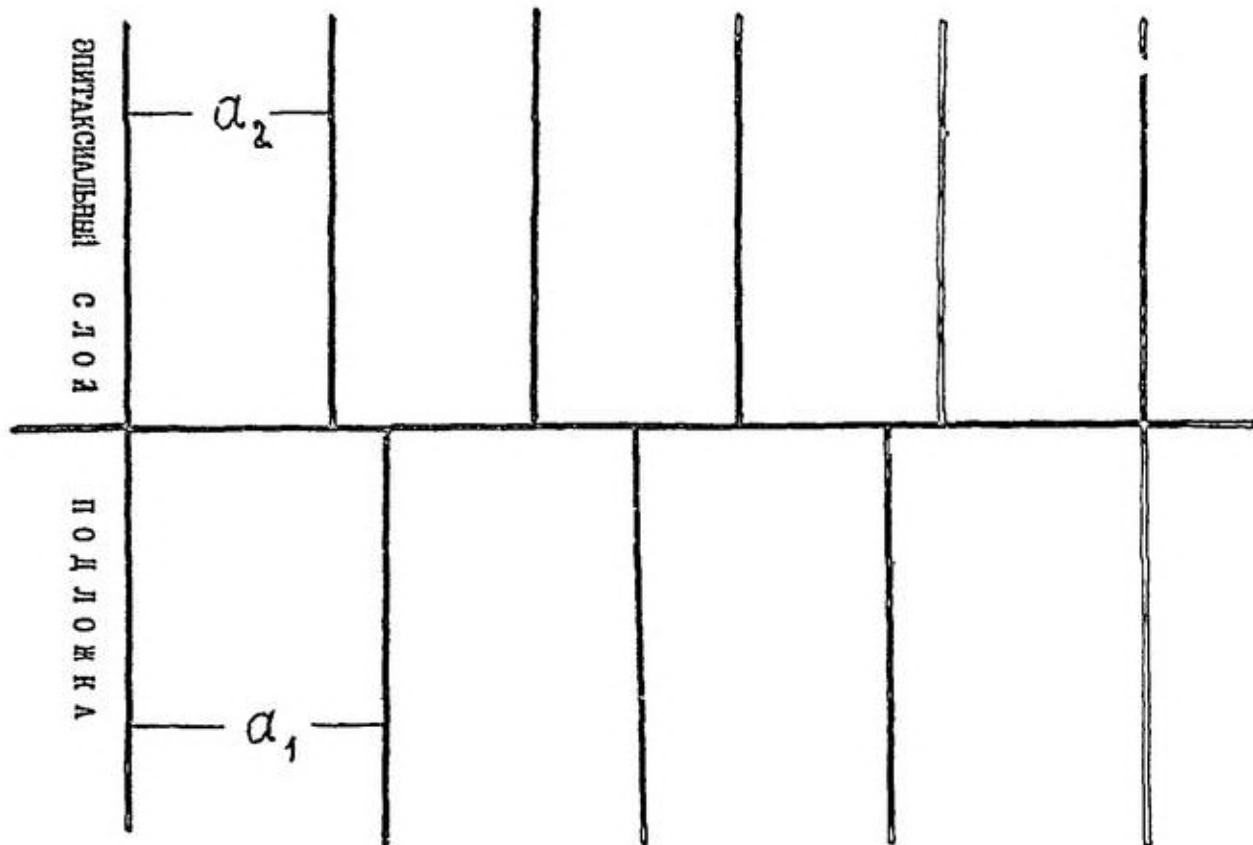


Рис. 14-1. Схема образования дислокаций несоответствия на границе между подложкой и эпитаксиальным слоем

В целях предотвращения образования дислокаций несоответствия или хотя бы существенного ограничения этого процесса, стараются выбрать эпитаксиальные пары, имеющие примерно близкие значения: межплоскостных расстояний при температуре эпитаксии $a_1(T_0) \approx a_2(T_0)$, а также температурных коэффициентов линейного расширения $\alpha_1(T_0) \approx \alpha_2(T_0)$. Для реализации этих условий рекомендуют проводить целенаправленное легирование материалов подложки и эпитаксиального слоя.

Важную роль для характеристики эпитаксиальной структуры играет плотность оборванных связей на плоскости сопряжения подложки и эпитаксиального слоя. Участок поверхности раздела, расположенный вблизи оборванной связи, обладает повышенной энергетической активностью, что может оказывать весьма существенное влияние на механизмы и кинетику различных процессов, локализованных в этой области. Для оценки плотности оборванных связей определяют разность значений ретикулярных плотностей сопрягающихся атомных сеток подложки и эпитаксиального слоя.

III. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студент получает у преподавателя задание описать структуру конкретного гетероперехода и шариковые модели исходных структур, по которым, пользуясь данными справочной таблицы, строит в одинаковом масштабе ($1:5 \cdot 10^8$) две заданные плоские атомные сетки, отмечая на них указанные направления, совмещает эти сетки, определяет величину рассогласования и рассчитывает плотность дислокаций несоответствия как при рабочей, так и при комнатной температурах.

1. Построение плоских атомных сеток

По заданным условиям эпитаксиального соответствия определяют отношение отрезков, отсекаемых атомными плоскостями на координатных направлениях, и выбирают с помощью модели кристаллической структуры атомную плоскость с максимальной ретикулярной плоскостью. Пользуясь найденными атомными сетками, определяют их рисунок и выделяют заданные кристаллографические направления.

С помощью справочных данных (справочная таблица в настоящем разделе и справочная литература в разделе 6) определяют параметры заданных кристаллических структур, вычисляют межатомные расстояния в сопрягаемых атомных сетках.

На основании проведенных расчетов выполняют в одном и том же произвольном масштабе схемы плоских атомных сеток.

2. Построение совмещенной проекции сопрягаемых плоских сеток

Выполненные в одном масштабе схемы плоских атомных сеток накладывают друг на друга таким образом, чтобы совпали выделенные на каждой из сеток сопрягаемые направления, при этом крайние атомы принадлежат к этим направлениям, должны быть совмещены. По данным схемам строится схема сопряжения плоских атомных сеток.

3. Определение рассогласования сопрягаемых плоских атомных сеток

Используя межатомные расстояния вдоль каждого из сопрягаемых направлений, определяют величину рассогласования сопрягаемых плоских атомных сеток подложки и эпитаксиального слоя при рабочей температуре. Для этого рассчитывают параметры сопрягаемых кристаллических структур, пользуясь данными справочной таблицы.

Таблица I4-I

Значения параметров кристаллических структур и коэффициентов линейного расширения некоторых материалов

Материал	Кристаллическая структура	Параметры пространственной решетки, Å	Коэффициент линейного расширения, град ⁻¹
Ge	Алмаза	5,6575	$5,50 \cdot 10^{-6}$
Si	"-	5,4307	$2,44 \cdot 10^{-6}$
InSb	Сфалерита	6,4787	$5,04 \cdot 10^{-6}$
InAs	"-	6,0583	$5,19 \cdot 10^{-6}$
GaAs	"-	5,6531	$6,7 \cdot 10^{-6}$
CdTe	"-	5,477	$5,00 \cdot 10^{-6}$
ZnTe	"-	6,101	$8,30 \cdot 10^{-6}$
ZnSe	"-	5,6676	$7,20 \cdot 10^{-6}$
ZnS	"-	5,4093	$6,20 \cdot 10^{-6}$
FeTe	NaCl	6,452	$9,8 \cdot 10^{-6}$
FeSe	"-	6,1243	$7,65 \cdot 10^{-6}$
PbS	"-	5,9362	$7,54 \cdot 10^{-6}$
CdSe	Вюрцит	$a=4,299$	$4,4 \cdot 10^{-6}$ (⊥ C)
		$c=7,01$	$2,45 \cdot 10^{-6}$ (C)
CdS	"-	$a=4,1348$	$4 \cdot 10^{-6}$ (⊥ C)
		$c=6,749$	$2,1 \cdot 10^{-6}$ (C)
MgAl ₂ O ₄	Шпинель	8,0832	$5,92 \cdot 10^{-6}$
Al ₂ O ₃	Сапфир	$a=4,75$	$5,0 \cdot 10^{-6}$ (⊥ C)
		$c=12,97$	$9,03 \cdot 10^{-6}$ (C)
NaCl	NaCl	5,6501	$39,1 \cdot 10^{-6}$
KCl	"-	6,2910	$37,4 \cdot 10^{-6}$
LiF	"-	4,0279	$33,17 \cdot 10^{-6}$
KI	"-	7,066	$40,6 \cdot 10^{-6}$
CsI	CsI	4,5667	$48,6 \cdot 10^{-6}$

4. Определение плотности дислокаций несоответствия

С помощью полученных данных, отнесенных к рабочей температуре, вычисляют плотность дислокаций несоответствия на границе раз-

дела подложка-эпитаксиальный слой.

5. Определение изменения плотности дислокаций несоответствия при изменении температуры

Расчет изменения плотности дислокаций несоответствия проводится в расчете на 100°C изменения температуры с учетом коэффициентов линейного расширения с помощью вышеупомянутой справочной таблицы и формул, приведенных в разделе 2.

IV. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получив у преподавателя задание по работе, выбрать модели заданных кристаллических структур, определить их сингонии и координатные направления, выделить элементарные ячейки.

2. По заданным эпитаксиальным отношениям найти отношения отрезков, отсекаемых заданными атомными плоскостями на координатных направлениях.

3. Определить рисунки каждой из сопрягаемых атомных плоскостей.

4. Выделить на этих рисунках заданные сопрягаемые кристаллографические направления.

5. Пользуясь справочными данными, определить параметры заданных кристаллических структур и построить в одном масштабе схемы сопрягаемых атомных сеток.

6. Наложить построенные атомные сетки друг на друга, совмещая при этом заданные кристаллографические направления, и построить схему совмещения атомных сеток подложки и эпитаксиального слоя.

7. Определить величину рассогласования соответствующих атомных сеток вдоль сопрягаемых направлений.

8. Определить плотность дислокаций несоответствия на границе раздела подложка - эпитаксиальный слой.

9. Определить плотность оборванных связей на границе раздела фаз.

10. Рассчитать изменение плотности дислокаций несоответствия при понижении температуры на 100°C .

У. ОТЧЕТ ПО РАБОТЕ

В отчете приводятся следующие данные:

- схемы элементарных ячеек сопрягаемых кристаллических структур с выделенными на них сопрягаемыми плоскими сетками и направлениями;

- результаты расчета межатомных расстояний, отнесенных к рабочей температуре;

- определенная величина рассогласования;

- схемы сопрягаемых плоских атомных сеток (в одном масштабе);

- схемы сопряжения атомных сеток (в том же масштабе);

- определение плотности дислокаций несоответствия;

- определение ретикулярных плотностей в сопрягаемых атомных сетках;

- определение плотности оборванных связей на границе раздела фаз;

- расчет изменения величины рассогласования и плотности дислокаций несоответствия при изменении температуры на 100°C .

УІ. ЛИТЕРАТУРА

Основная литература с

1. Чистяков Ю.Д., Гайнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. - М.: Металлургия, 1979, с. 74, 96-100.

2. Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. -М.: Металлургия, 1982, с. 222-226.

Дополнительная литература

3. Современная кристаллография. Том третий. Образование кристаллов. -М.: Наука, 1980, с. 79-83.

4. Палатник Л.С., Пашуров И.И. Эпитаксиальные пленки. -М.: Наука, 1971, с. 480.

УП. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Где применяются эпитаксиальные структуры?
2. Как записываются условия эпитаксиального соответствия двух кристаллических структур?
3. Какими способами получают эпитаксиальные структуры?
4. Как определяется рассогласование между сопрягаемыми кристаллическими фазами?
5. Каков механизм образования дислокаций несоответствия?
6. Как определяют плотность дислокаций несоответствия?
7. Как зависит получаемая при эпитаксии плотность дислокаций несоответствия от выбора рабочей температуры?
8. Какие механические напряжения возникают у границ раздела подложка - эпитаксиальный слой?
9. Каковы принципы образования температурных напряжений в эпитаксиальных структурах и пути их снижения?
10. Как рассчитывается ретикулярная плотность?
11. Какую роль в эпитаксиальной структуре играют органические связи?
12. Как определяется плотность оборванных связей на границе раздела фаз?

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа 7. Описание элементарной ячейки кристаллической структуры	7
Лабораторная работа 8. Определение пространственных групп симметрии кристаллических структур.	18
Лабораторная работа 9. Определение базиса кристаллической структуры	41
Лабораторная работа 10. Определение плотнейших шаровых упаковок	62
Лабораторная работа 11. Разбор структур алмаза, сфалерита и вюрцита	75
Лабораторная работа 12. Разбор структур цинкита и селенита.	92
Лабораторная работа 13. Дислокации в структурах поликри- сталлических металлов	95
Лабораторная работа 14. Дислокации несоответствия при эпитаксиальном наращивании	105

Валерий Васильевич Гераськин

Константин Маркович Розин

Александр Васильевич Пахнев

Физическая кристаллография

Раздел: Описание кристаллических структур

Лабораторный практикум

Редактор В.А.Коса

Техн. редактор Л.С.Тимошина

Рецензент проф. В.Т. Бублик

Методическую рецензию подготовил доц. А.С.Тимошин

Подписано в печать 17.01.86г

Усл. печ. л. 5,5

Уч.-изд. л. 5

Тираж 400 экз.

ЗАКАЗ 594

Цена 20 коп.

Тематический план 1985 г.
№ 59

Московский институт стали и сплавов, И17936, Москва, В-49,
Ленинский проспект, 4

Ротапринт Московского института стали и сплавов, Орджоникидзе, 8/9