

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет комп'ютеризованих технологій машинобудування та дизайну

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з дисципліни

## **КРИСТАЛОГРАФІЯ**

для здобувачів освітнього ступеня бакалавр  
зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»  
денної форми навчання

Черкаси 2020

УДК 548(0758)  
К65

*Затверджено вченою радою ФКТМД,  
протокол №10 від 09.06.2020 р.  
згідно з рішенням кафедри  
фундаментальних дисциплін та прикладного  
матеріалознавства,  
протокол № 5 від 05.04.2020 р.*

Упорядники: Колінько С.О., к. ф.-м. н., доцент  
Бутенко Т.І., к. т. н., доцент  
Ващенко В.А., д.т.н., професор

Рецензент: Яценко І.В. д.т.н., професор

**Конспект лекцій** з дисципліни «Кристалографія» для здобувачів освітнього ступеня бакалавра спеціальності 132 «Матеріалознавство» денної форми навчання [Електронний ресурс] / [Упоряд. : С.О. Колінько., Т.І. Бутенко, Ващенко В.А.]; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. ун-т. – Черкаси : ЧДТУ, 2020. – 99 с.

Містить основні поняття і закони класичної кристалографії ідеальних кристалів. Розглянуто структуру та кристалографічні параметри кристалів, закони геометричної кристалографії, опис взаємного розташування атомів у кристалі, перетворення в кристалічних структурах, дефекти в кристалах, методи дослідження структури кристалів, методи вирощування кристалів, зв'язок між структурою кристалу та його механічними, електричними і оптичними властивостями. Призначений для студентів спеціальності 132 «Матеріалознавство».

Навчальне електронне видання  
комбінованого використання

Конспект лекцій  
з дисципліни «**Кристалографія**»  
для здобувачів освітнього ступеня “бакалавр”  
зі спеціальності 132 “Матеріалознавство” денної форми навчання.

Упорядники: Колінько Сергій Олександрович,  
Бутенко Тетяна Іванівна,  
Ващенко Вячеслав Андрійович.

*В авторській редакції.*

© С. О. Колінько Т. І. Бутенко, В.А. Ващенко, упорядкування, 2020.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
НАВЧАЛЬНО – ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН.....	5
МОДУЛЬ 1. ГЕОМЕТРИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ.....	7
Лекція № 1. Різновиди твердих речовин.....	7
Лекція №2. Симетрія кристалічних багатогранників.....	9
Лекція №3. Поняття структури кристалів.....	17
Лекція №4. Кристалографічні параметри.....	24
Лекція №5. Закони геометричної кристалографії.....	32
Лекція №6. Опис простих форм кристалів.....	37
МОДУЛЬ 2. КРИСТАЛОХІМІЯ.....	44
Лекція №7. Міжатомний хімічний зв'язок.....	44
Лекція №8. Опис взаємного розташування атомів у кристалі.....	51
Лекція №9. Щільність упаковки частинок в структурах.....	55
Лекція №10. Перетворення в кристалічних структурах.....	60
МОДУЛЬ 3. ФІЗИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ.....	66
Лекція №11. Методи дослідження структури кристалів.....	66
Лекція №12. Дефекти в кристалах.....	73
Лекція №13. Методи вирощування кристалів.....	78
Лекція №14. Механічні властивості кристалів.....	83
Лекція №15. Електричні та оптичні властивості кристалів.....	89
СЛОВНИК ОСНОВНИХ ТЕРМІНІВ І ВИЗНАЧЕНЬ.....	94
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	98
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	99

## ВСТУП

Предметом вивчення навчальної дисципліни є будова та властивості кристалів, а також процеси їх утворення. Кристалографія є базовою фізичною дисципліною в професійній освіті фахівця з матеріалознавства, нанофізики та нанотехнологій. Наявність повноцінного знання кристалографії є обов'язковою для свідомого та якісного засвоєння знань зі спеціальних дисциплін, які становлять основу освіти майбутнього бакалавра, спеціаліста та магістра у галузі фізичного матеріалознавства, прикладної фізики та наукоємних фізико-технічних технологій.

Курс кристалографії є одним із важливих компонентів матеріалознавства, яке вивчає залежність між хімічним складом, будовою і властивостями матеріалів, а також впливом на їх будову і властивості теплових, хімічних, електромагнітних та інших факторів. Отримані у процесі вивчення дисципліни знання та уміння створюють базу, необхідну для успішного опанування студентами навчального матеріалу таких дисциплін, як «Фізика конденсованого стану матеріалів», «Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів», «Порошкові та композиційні матеріали», «Матеріалознавство тугоплавких і композиційних матеріалів», «Наноматеріали». Знання та навички, отримані під час вивчення дисципліни кристалографія, є необхідними для виконання курсових робіт і проєктів та можуть бути використані при дипломному проєктуванні.

Основними завданнями вивчення дисципліни «Кристалографія» є розширення світогляду студентів та розвиток їх умінь і навичок для самостійного розв'язання практичних задач кристалографії і фізики твердого тіла, ознайомлення студентів із сучасними проблемами, пов'язаними із визначенням структури матеріалів, їх фізичних властивостей, що може стати у нагоді при підготовці кваліфікаційної роботи та отриманні додаткових знань, які допоможуть у майбутній професійній діяльності.

## НАВЧАЛЬНО-ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН

№ п/п	НАЗВА ТЕМИ	НАЗВИ ПІДТЕМ	Год.
1.	Різновиди твердих речовин.	Класифікація твердих тіл. Особливості аморфних тіл. Будова кристалічних тіл.	2
2.	Симетрія кристалічних багатогранників.	Симетрія в математиці та природі. Симетрія – головна властивість кристалів. Елементи симетрії кристалічних багатогранників. Формула елементів симетрії.	3
3.	Поняття структури кристалів.	Закономірності розміщення частинок у твердих речовинах. Структура кристала і просторова ґратка. Ґратки Браве.	2
4.	Кристаліграфічні параметри.	Умови вибору ґраток Браве. Вибір кристаліграфічних систем координат. Кристаліграфічні параметри Вейса та індекси площин Міллера. Міжплощинні відстані.	3
5.	Закони геометричної кристаліграфії.	Закон цілих чисел (закон Гаюї). Закон Браве. Закон сталості кутів.	2
6.	Опис простих форм кристалів.	Опис простих форм кристалів нижчої та середньої категорій. Опис простих форм кристалів вищої категорій.	2
7.	Міжатомний хімічний зв'язок.	Поняття ефективного атомного (іонного) радіусу. Металічні зв'язок. Ван-дер-ваальсовий зв'язок. Іонний зв'язок.	3

		Ковалентний зв'язок.	
8.	Опис взаємного розташування атомів у кристалі.	Координаційні числа та координаційні многогранники. Ближній порядок і дальній порядок. Число структурних та формульних одиниць.	2
9.	Щільність упаковки частинок в структурах.	Щільно упакований шар частинок. Типи порожнин в одно- і двошаровій щільній упаковці. Багат шарові упаковки.	2
10.	Перетворення в кристалічних структурах.	Політипія і політипи. Ізоморфізм і ізоморфні структури. Поліморфізм і види поліморфних перетворень.	3
11.	Експериментальні методи дослідження структури кристалів.	Рентгенографія. Електронографія.	3
12.	Дефекти в кристалах.	Точкові дефекти. Лінійні дефекти.	2
13.	Методи вирощування кристалів	Метод Вернейля. Метод Бриджмена. Метод Чохральського. Зонна плавка. Гідротермальний синтез.	2
14.	Механічні властивості кристалів	Пружна деформація. Пластична деформація. Твердість.	2
15.	Електричні та оптичні властивості кристалів.	П'єзоефект. Подвійне променезаломлення.	3

# МОДУЛЬ 1 ГЕОМЕТРИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ

## Лекція №1

### РІЗНОВИДИ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН

1. Класифікація твердих тіл.
2. Особливості аморфних тіл.
3. Будова кристалічних тіл.

#### 1. Класифікація твердих тіл

У твердих тілах частинки (молекули, атоми та іони) розташовані настільки близько один до одного, що сили взаємодії між ними не дозволяють їм розлітатися. Ці частинки можуть лише здійснювати коливальні рухи навколо положення рівноваги. Тому тверді тіла зберігають форму і об'єм. У природі існує два різновиди твердих речовин – аморфні і кристалічні (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Класифікація твердих тіл

Вірогідно, що внутрішня будова аморфних і кристалічних тіл суттєво відрізняється. Аморфний у перекладі з грецької мови означає “безформний”; таку назву некристалічні речовини отримали тому, що їм від природи не притаманна многогранна форма. Аморфні тіла можна розглядати як переохоложені рідини із сильно зниженою рухомістю матеріальних частинок, що їх складають. Розташування матеріальних частинок в таких тілах характеризується наявністю порядку лише у розташуванні найближчих сусідів – так званий *ближній порядок*. Таким чином аморфними називають такі тіла, у яких розташування матеріальних частинок неупорядковане, у той час як тверді тіла – кристали – мають

окрім ближнього, також дальній порядок, тобто строгої періодичності у розташуванні частинок, які складають кристал.

## 2. Особливості аморфних тіл.

Приклади аморфних тіл – скло, бурштин, штучні смоли, віск, парафін, пластилін та ін. Атоми в аморфних тілах здійснюють коливання навколо точок, які розташовані хаотично (рис. 1.2).

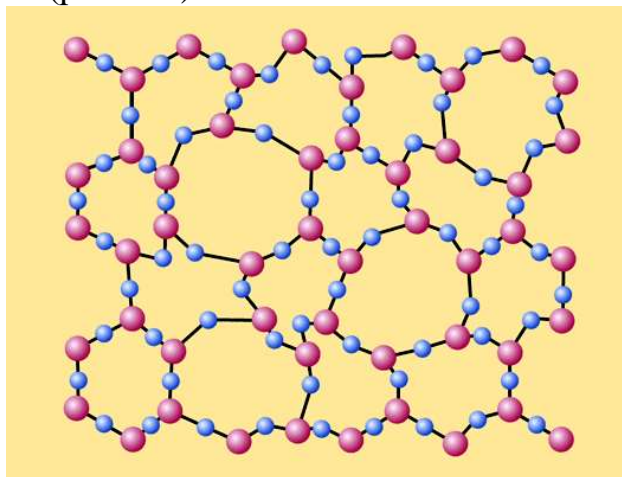


Рисунок 1.2 – Структура аморфної речовини

Як ведуть себе при нагріванні тверді кристалічні тіла? Вони починають плавитися при певній температурі плавлення. І деякий час одночасно знаходяться в твердому і рідкому станах, поки не розплавиться вся речовина.

У аморфних тіл певної температури плавлення немає. При нагріванні вони не плавляться, а поступово розм'якшуються. Покладемо шматок пластиліну поблизу нагрівального приладу. Через якийсь час він стане м'яким. Це відбувається не миттєво, а протягом деякого інтервалу часу.

Так як властивості аморфних тіл схожі з властивостями рідин, то їх розглядають як переохоложені рідини з дуже великою в'язкістю (застиглі рідини). При звичайних умовах текти вони не можуть. Але при нагріванні перескакування атомів в них відбуваються частіше, зменшується в'язкість, і аморфні тіла поступово розм'якшуються. Чим вище температура, тим менше в'язкість, і поступово аморфне тіло стає рідким.

Звичайне скло – це аморфне тверде тіло. Його отримують, розплавляючи оксид кремнію, соду і вапно. Нагрівши суміш до 1400°C, отримують рідку склоподібну масу. При охолодженні рідке скло не твердне, як кристалічні тіла, а залишається рідиною, в'язкість якої збільшується, а зменшується плинність. При звичайних умовах воно здається нам твердим тілом. Але насправді це рідина, яка має велику в'язкість і плинність, настільки малу, що вона ледь розрізняється самими надчуттєвими приладами.

Аморфний стан речовини нестійкий. З часом з аморфного стану воно поступово переходить у кристалічний. Цей процес різних речовин проходить з різною швидкістю. Ми бачимо, як покриваються кристалами цукру льодяники.



Для цього потрібно не дуже багато часу. А для того щоб кристали утворилися в звичайному склі, часу повинно пройти чимало. При кристалізації скло втрачає свою міцність, прозорість, каламутніє, стає крихким.

У кристалічних твердих тілах фізичні властивості різняться в різних напрямках. А в аморфних тілах вони по всіх напрямках однакові. Це явище називають *ізотропністю*.

Аморфне тіло однаково проводить електрику і тепло в усіх напрямках, однаково заломлює світло. Звук також однаково поширюється в аморфних тілах за всіма напрямками.

Властивості аморфних речовин використовуються в сучасних технологіях. Особливий інтерес викликають металеві сплави, які не мають кристалічної структури і відносяться до аморфних твердих тіл. Їх називають *металевим склом*. Їх фізичні, механічні, електричні та інші властивості відрізняються від аналогічних властивостей звичайних металів. Так, в медицині використовують аморфні сплави, міцність яких перевищує міцність титану. З них роблять гвинти або пластини, якими з'єднують зламані кістки. На відміну від титанових деталей кріплення цих матеріалів поступово розпадається і з часом замінюється кістковим матеріалом.

У Японії розроблений аморфний сплав, що володіє високою магнітною проникністю. Застосувавши його в осердях трансформаторів замість текстурованих листів трансформаторної сталі, можна знизити втрати на вихрові струми в 20 разів.

Аморфні метали мають унікальні властивості. Їх називають матеріалом майбутнього.

### **3. Будова кристалічних тіл.**

Кристалічними називають такі тверді тіла, в яких молекули, атоми чи іони розташовуються в строго певному геометричному порядку, утворюючи в просторі структуру, яка називається *кристалічною решіткою*. Цей порядок періодично повторюється в усіх напрямках у тривимірному просторі. Він зберігається на великих відстанях і не обмежений у просторі. Його називають *дальнім порядком*.

*Кристалічна решітка* – це математична модель, за допомогою якої можна уявити, як розташовані частинки в кристалі. Подумки поєднавши в просторі прямими лініями точки, в яких розташовані ці частинки, ми отримаємо кристалічну решітку (рис. 1.3). Відстань між атомами, розташованими у вузлах цієї решітки, називається *параметром решітки*.

Найчастіше форма кристала – правильний багатогранник. Грані і ребра таких багатогранників завжди залишаються постійними для конкретної речовини.

Одиночний кристал називають *монокристалом*. Він має правильну геометричну форму, безперервну кристалічну решітку. Приклади природних

монокристалів – алмаз, рубін, гірський кришталь, кам'яна сіль, ісландський шпат, кварц.

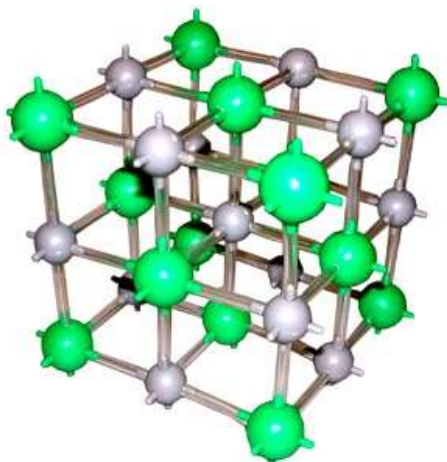


Рисунок 1.3 – Кристалічна решітка

В штучних умовах монокристали отримують в процесі кристалізації, коли охолоджуючи до певної температури розчини або розплави, виділяють з них тверді речовини у формі кристалів. При повільній швидкості кристалізації ограновування таких кристалів має природну форму. Таким способом в спеціальних промислових умовах отримують, наприклад, монокристали напівпровідників або діелектриків.

Дрібні кристалики, безладно зрощені один з одним називаються *полікристалами*. Найяскравіший приклад полікристала – камінь граніт. Всі метали також є полікристалами.

У кристалах частинки розташовані з різною щільністю за різними напрямками. Якщо ми з'єднаємо прямою лінією атоми в одному з напрямків кристалічної ґратки, то відстань між ними буде однаковою на всьому цьому напрямку (рис. 1.4). В будь-якому іншому напрямку відстань між атомами теж постійна, але її величина може відрізнятися від відстані в попередньому випадку. Це означає, що на різних напрямках між атомами діють різні за величиною сили взаємодії. Тому і фізичні властивості речовини за цими напрямками будуть відрізнятися. Це явище називається *анізотропією* – залежністю властивостей речовини від напрямку.

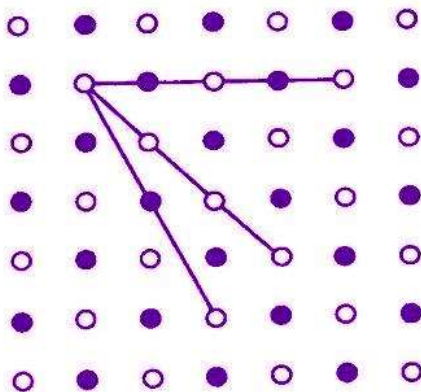


Рисунок 1.4 – Кристалографічна площина

Електропровідність, теплопровідність, пружність, показник заломлення та інші властивості кристалічної речовини різняться в залежності від напрямку в кристалі. По-різному в різних напрямках проводиться електричний струм, по-різному речовина нагрівається, по-різному заломлюються світлові промені.

У полікристалах явище анізотропії не спостерігається. Властивості речовини залишаються однаковими за всіма напрямками.

## Лекція № 2

# СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІЧНИХ БАГАТОГРАННИКІВ

1. Симетрія в математиці та природі.
2. Симетрія – головна властивість кристалів.
3. Елементи симетрії кристалічних багатогранників.
4. Формула елементів симетрії.

### 1. Симетрія в математиці та природі.

Важко знайти людину, яка б не мала якогось уявлення про симетрію. "Симетрія" - слово грецького походження. Воно, як і слово "гармонія", означає відповідність, наявність певного порядку, закономірності в розташуванні частин.

В математиці розглядаються різні види симетрії: центральна симетрія (симетрія відносно точки), осьова симетрія (симетрія відносно прямої), і дзеркальна симетрія (симетрія відносно площини).

*Центральна симетрія.* Геометрична фігура називається симетричною відносно центру  $O$ , якщо для кожної точки  $A$  цієї фігури може бути знайдена точка  $A_1$  цієї ж фігури, так що відрізок  $AA_1$  проходить через центр  $O$  і ділиться в цій точці навпіл ( $AO = OA_1$ ). Точка  $O$  називається центром симетрії (рис. 2.1).

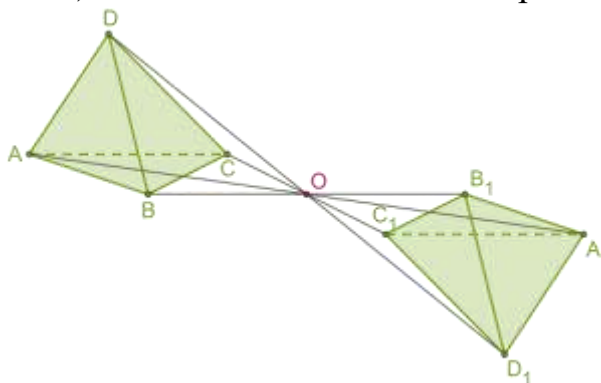


Рисунок 2.1 – Центральна симетрія

*Осьова симетрія.* Симетричними відносно прямої  $a$  називаються точки  $A$  і  $A_1$  (рис. 2.2), якщо ця пряма проходить через середину відрізка  $AA_1$  і перпендикулярна до нього. Пряма  $a$  - це вісь симетрії.

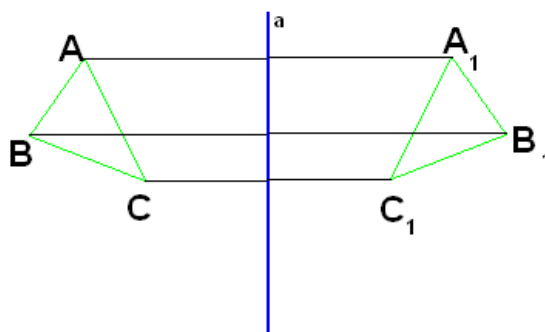


Рисунок 2.2 – Осьова симетрія

*Дзеркальна симетрія.* Геометрична фігура називається симетричною відносно площини  $S$ , якщо для кожної точки  $A$  цієї фігури може бути знайдена точка  $A_1$  цієї ж фігури, так що відрізок  $AA_1$  перпендикулярний площині  $S$  і ділиться цією площиною навпіл (рис. 2.3). Площина  $S$  називається площиною симетрії. Симетричні фігури, в даному випадку, не рівні одна одній у буквальному сенсі слова. Наприклад, ліва рукавичка не підходить до правої руки і навпаки. Такі фігури називають дзеркальнорівними.

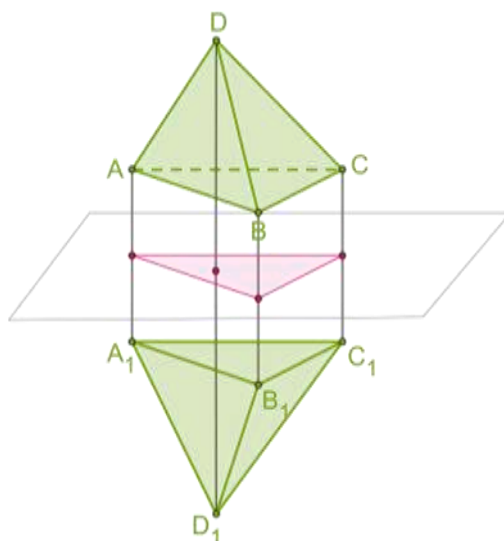


Рисунок 2.3 – Дзеркальна симетрія

Природа - дивовижний творець і майстер. Все живе в природі має властивість симетрії. Якщо зверху подивитися на будь-яку комаху і подумки провести посередині пряму (площину), то ліві і праві половинки комах будуть однаковими і по розташуванню, і за розмірами, і за забарвленням.

Симетрію можна побачити на листках дерева. Осьову симетрію мають квіти.

Симетрія присутня і в неживій природі: атоми кристалів розташовуються в просторі за принципом симетрії (рис. 2.4).

Таким чином, наукове поняття симетрії з'явилося в результаті спостереження людини за навколишнім світом. Воно зустрічається часто і

повсюдно. Навіть не досвідчена людина зазвичай легко вбачає симетрію у відносно простих її проявах.

## 2. Симетрія – головна властивість кристалів.

Симетрія - закономірність розташування предметів, або їх частин, на площині чи в просторі. Кристал, як симетрична фігура, буде складатись із рівних частин, які закономірно повторюються. Цю закономірність виявляють за допомогою деяких допоміжних геометричних образів – *площин, прямих і точок*, які називають *елементами симетрії*.

Симетричні фігури можуть сполучатись самі із собою в результаті деяких дій – симетричних перетворень (операцій). До таких симетричних операцій, які призводять до самосуміщення фігури (кристала) відносять *обертання, відображення і перенесення*.



Рисунок 2.4 – Симетрія в природі

Якщо самосуміщення фігури відбувається в результаті дії одного симетричного перетворення, елементи симетрії називаються *простими елементами симетрії*, або *елементами симетрії I роду*. Якщо ж самосуміщення фігури досягається в результаті дії двох послідовно виконаних симетричних перетворень, то такі елементи симетрії називаються *складними*, або *елементами симетрії II роду*.

В кристалічних многогранниках до елементів симетрії I роду відносять *поворотні осі симетрії, площини дзеркального відображення і центр симетрії*, до кінцевих елементів симетрії II роду відносять *інверсійні осі симетрії*.

### 3. Елементи симетрії кристалічних багатогранників.

*Центр симетрії* – точка всередині фігури, яка характеризується тим, що будь яка проведена через цю точку пряма по обидві сторони від неї на рівних відстанях зустрічає однакові (відповідні) точки фігури. Центр симетрії  $C$  у фігури може бути лише один. Перевірка фігури на наявність центру симетрії: при укладанні фігури пласкою гранню на рівну поверхню, протилежна грань має бути паралельна їй (рис. 2.5). Якщо це не так, хоча б в одному випадку – фігура не має центру симетрії.

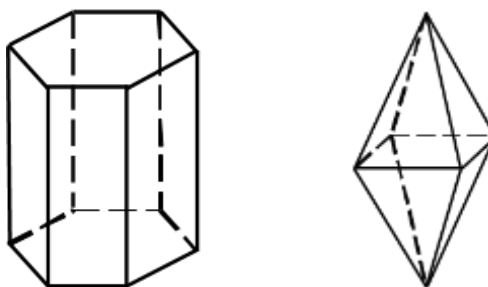


Рисунок 2.5 – Приклади багатогранників, які мають центр симетрії

*Площина симетрії  $P$*  – уявна площина, яка ділить фігуру на дзеркально рівні частини, розташовані одна щодо іншої як предмет і його дзеркальне відображення. Площини симетрії проходять через центри граней і середини ребер перпендикулярно їм або вздовж ребер, утворюючи рівні кути з однаковими гранями та ребрами. Кристали можуть мати від 1 до 7 площин симетрії. Тільки куб має 9 площин симетрії (рис. 2.6).

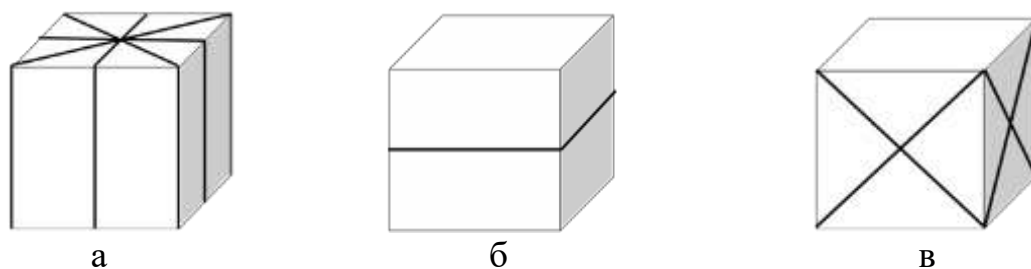


Рисунок 2.6. – Дев'ять площин симетрії кубу: вертикальні (а), горизонтальні (б), похилі (в).

*Вісь симетрії  $L_n$*  – уявна пряма при обертанні навколо якої на деякий кут фігура суміщається з собою (рис. 2.7, 2.8):

а) вісь симетрії другого порядку ( $L_2$ ), коли при обертанні навколо цієї осі на  $360^\circ$  кристал повторює своє початкове положення в просторі два рази;

б) вісь симетрії третього порядку ( $L_3$ ), коли при обертанні навколо цієї осі кристал повторює своє початкове положення в просторі три рази;

в) вісь симетрії четвертого порядку ( $L_4$ ), коли при обертанні навколо цієї осі кристал повторює своє початкове положення в просторі чотири рази;

г) вісь симетрії шостого порядку ( $L_6$ ), коли при обертанні навколо цієї осі кристал повторює своє початкове положення в просторі шість разів.

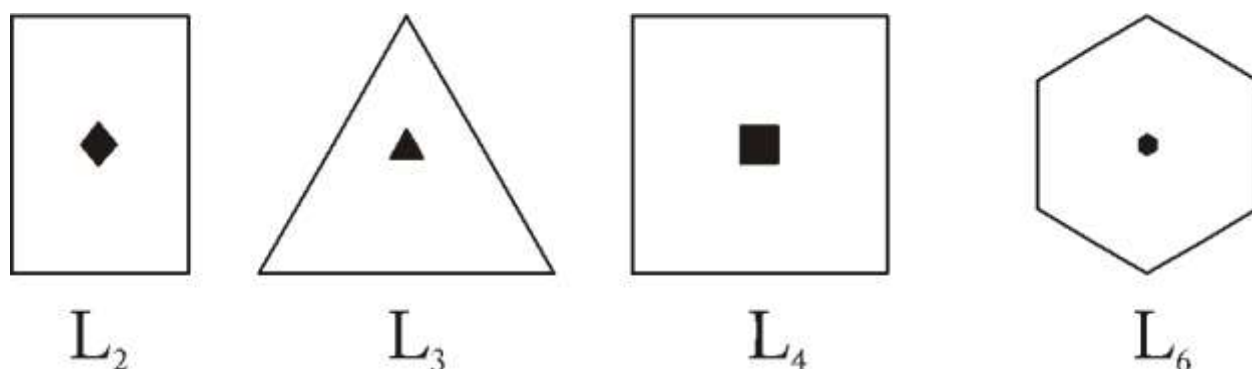


Рисунок 2.7 – Плоскі фігури з осями симетрії 2,3,4 і 6 порядків

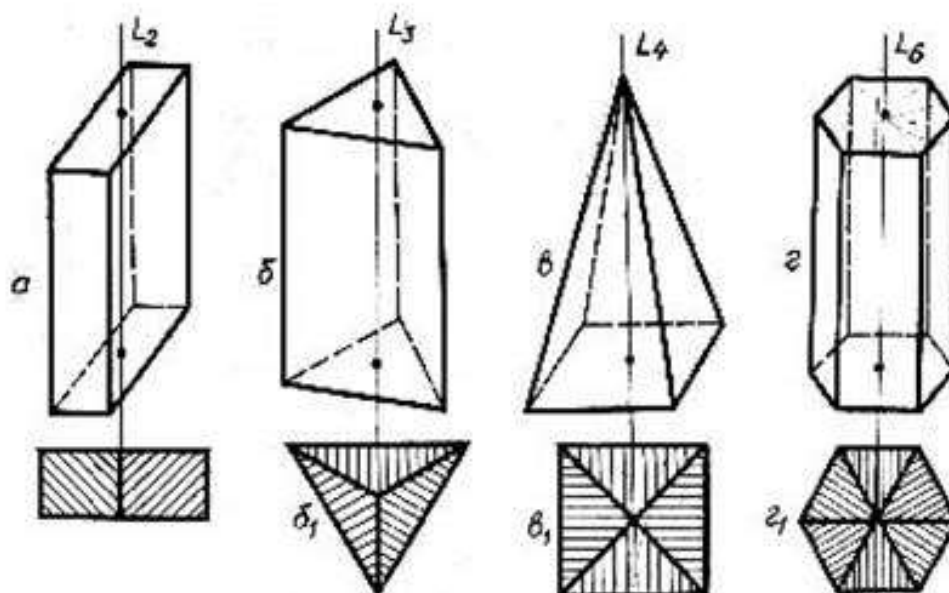


Рисунок 2.8 – Об'ємні фігури з осями симетрії 2,3,4 і 6 порядків

Вісь симетрії п'ятого порядку в кристалах не спостерігається, а вісь симетрії першого порядку в кристалографії не враховується. Це обумовлено закономірною внутрішньою будовою кристалів: неможливо заповнити без проміжків атомну площину кристала фрагментами з одних правильних п'яти- і семикутників, у той час як це можливо зробити за допомогою правильних трикутників і шестикутників, а також квадратів і прямокутників (рис. 2.9).



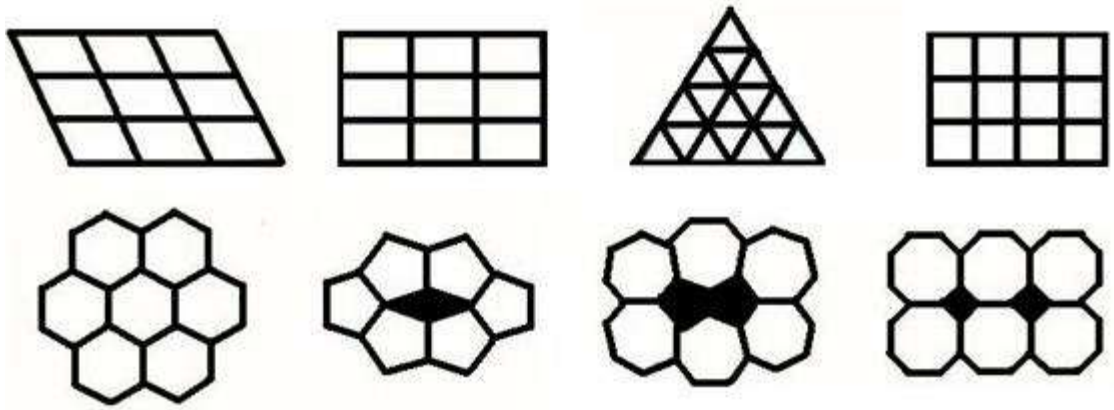


Рисунок 2.9 – Заповнення площини багатокутниками

*Інверсійною віссю симетрії  $L_{ni}$*  називається така пряма, обертання навколо якої на деякий кут  $\alpha$  з наступним відображенням в центральній точці фігури – центрі інверсії, як в центрі симетрії, призводить до самосуміщення фігури.

Як і поворотні осі, інверсійні осі бувають першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків; інверсійних осей п'ятого і вище шостого порядків не існує.

Інверсійна вісь  $L_{1i}$  еквівалентна центру симетрії, а інверсійна вісь  $L_{2i}$  еквівалентна площині симетрії, тому в кристалах визначають інверсійні осі  $L_{3i}$ ,  $L_{4i}$  і  $L_{6i}$ . Треба також відмітити, що вісь  $L_{3i}$  співпадає із простою поворотною віссю симетрії третього порядку, якщо в кристалічному многограннику є центр симетрії, і самостійного значення  $L_{3i}$  не має. Внаслідок цього характерними елементами симетрії кристалічних многогранників є інверсійні осі  $L_{4i}$  і  $L_{6i}$  порядків.

Дія інверсійної осі четвертого порядку відповідає дії поворотної осі другого порядку за відсутності центра симетрії (наприклад, у тетрагональному тетраедрі).

Дія інверсійної осі шостого порядку аналогічна дії поворотної осі третього порядку і перпендикулярній їй площині симетрії (наприклад, в тригональній призмі).

#### 4. Формула елементів симетрії.

Елементи симетрії у формулі записуються у певній послідовності. Починається формула з осей симетрії вищого порядку, або таких, що обираються за координатні осі, наприклад, для кристалів кубічної сингонії, що не мають осей четвертого порядку, а мають осі другого порядку. Саме ці осі в формулі симетрії ставлять перед осями третього порядку, бо вони обираються за осі координат.

Потім вказують осі нижчих порядків. Коефіцієнт, що стоїть перед позначенням осі певного порядку відповідає кількості таких осей в кристалічному многограннику.

Після осей симетрії в формулі елементів симетрії записують площини симетрії. Коефіцієнт перед позначенням площини симетрії вказує на кількість таких площин.

Закінчується формула записом символу центра симетрії, якщо він є у кристалічному многограннику. Якщо центра симетрії немає, то його у формулу не записують.

Наприклад, у кристалічному многограннику знайдено одну вісь симетрії шостого порядку, сім площин симетрії, центр симетрії та шість осей симетрії другого порядку. Формула елементів симетрії тоді буде мати вигляд:  $L_66L_27PC$ .

Або у кристалічному многограннику знайдено чотири осі третього порядку, шість осей другого порядку, центр симетрії, три осі симетрії четвертого порядку і дев'ять площин симетрії, то формула буде мати вид:  $3L_44L_36L_29PC$ .

## Лекція № 3

### ПОНЯТТЯ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ

1. Закономірності розміщення частинок у твердих речовинах.
2. Структура кристала і просторова ґратка.
3. Ґратки Браве.

#### 1. Закономірності розміщення частинок у твердих речовинах.

Структуру кристалічного тіла можна уявити як нескінченні, симетричні ряди, сітки та ґратки із частинок, що періодично чергуються. Відповідно до цієї теорії усі точки просторової ґратки кристалічного тіла є однаковими, і всі вони розташовані відносно будь-якої однієї з них так само, як і відносно будь-якої іншої. Тому точки просторової ґратки називають *відповідними точками*.

Усі відповідні точки просторової ґратки розташовані на прямих лініях. Сукупність відповідних точок, що лежать на одній прямій, називають *рядом просторової ґратки*. Найкоротша відстань між однаковими точками у ряду називається *найкоротшою* або *елементарною трансляцією* або *періодом ідентичності* (період трансляції, параметр ряду) (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Симетричний нескінченний ряд з трансляцією  $a$

Якщо пересунути точки нескінченної ряду на один період ідентичності вздовж напрямку трансляції, то всі однакові точки пересунуться на однакові відстані, ряд суміститься сам із собою, так що вид його не порушиться. Так виконується симетричне перетворення, за допомогою якого точка повторюється у просторі, і яке називається *перетворенням за допомогою трансляції*. Повторюючи якусь точку за допомогою трансляції, отримаємо нескінченний періодичний ряд ідентичних точок, які знаходяться на відстані,  $a, 2a, 3a, \dots, na$ . Характеристикою такого ряду є елементарна трансляція  $a$ .

Однакові точки в нескінченному ряду, пов'язані між собою трансляціями  $a$ , називаються *вузлами ряду*. Вузли не обов'язково повинні збігатися з матеріальними частинками, це можуть бути й однакові точки між частинками.

Якщо ж повторити однакові точки (вузли) за допомогою іншої трансляції  $b$ , яка не паралельна трансляції  $a$ , то отримаємо пласку двовимірну сітку, що повністю визначається цими двома елементарними трансляціями  $a$  і  $b$  або трьома довільними вузлами, що не лежать на одній прямій (рис. 3.2). Паралелограми, які утворені елементарними трансляціями і вершинами яких є

вузли, називаються *комірками сітки*. Повторенням елементарної комірки за допомогою трансляцій можна отримати пласку сітку, яка заповнить усю площину без проміжків.

Вибір пари елементарних трансляцій  $a$  і  $b$  не є однозначним, але прийнято вибирати найкоротші трансляції і саме ті, що найкраще відображають симетрію пласкої сітки.

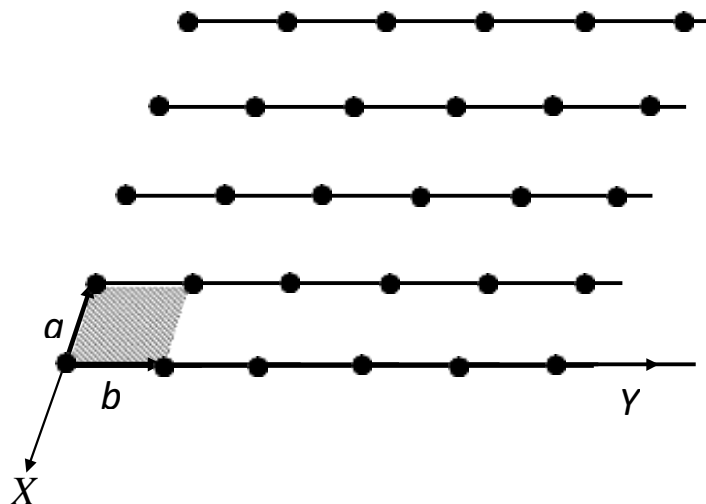


Рисунок 3.2 – Пласка сітка

Елементарна комірка, в середині якої немає вузлів, називається *примітивною елементарною коміркою*. Кожен вузол, що знаходиться в вершині такої комірки, належить одночасно чотирьом коміркам, а отже, на дану комірку припадає лише  $\frac{1}{4}$  цього вузла, а всього на одну комірку припадає  $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$  вузол. Комірку, на яку припадає один вузол, можна обрати по-різному, але усі площі таких комірок є однаковими незалежно від форми комірки, тому що площа, яку займає один вузол, є величина стала для даної сітки. Число вузлів, що припадає на одиницю площі називається *ретиккулярною щільністю* сітки.

Якщо ж докласти до довільної точки три елементарні трансляції  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , що не лежать в одній площині (не є компланарними) і повторити її нескінченно у просторі, то отримаємо просторову ґратку, тобто, тривимірну систему еквівалентних вузлів (рис. 3.3).

Паралелепіпед, побудований на трьох елементарних трансляціях  $a$ ,  $b$ ,  $c$  називається *елементарним паралелепіпедом* або *елементарною коміркою ґратки* (рис. 3.4). Як і в пласкій сітці, об'єм примітивної елементарної комірки не залежить від її форми і є величиною сталою для даної ґратки; він дорівнює об'єму, що припадає на один вузол. Основну трійку трансляцій – так звану *трансляційну групу* або *групу переносів* для просторової ґратки можна вибирати по-різному, але прийнято вибирати трансляції найкоротші і такі, що відповідають симетрії ґратки.

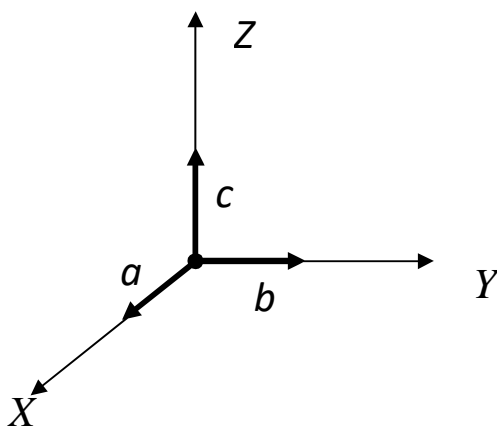


Рисунок 3.3 – Три некопланарні трансляції

Вибір основних трансляцій в структурі кристала є дуже важливим, тому що ними визначаються кристалографічні системи координат. У загальному випадку це косокутні координатні системи з неоднаковими масштабними відрізками на осях, які вибрані у відповідності до симетрії кристала:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . Напрямки кристалографічних осей координат відповідають напрямкам ребер елементарної комірки кристала, а масштабні відрізки на осях координат – довжинам ребер, тобто елементарним трансляціям. Застосування таких систем координат суттєво спрощує аналітичний опис кристалів.

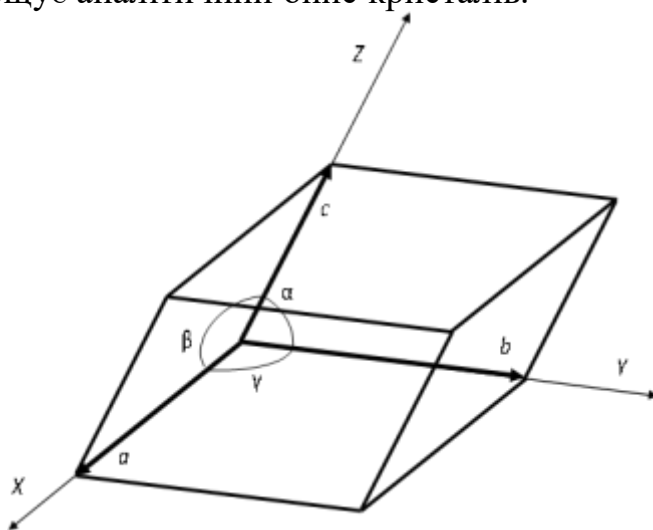


Рисунок 3.4 – Елементарний паралелепіпед

## 2. Структура кристала і просторова ґратка.

Просторову ґратку можна розглядати також як систему паралельних елементарних комірок, які дотикаються одна до одної цілими гранями і заповнюють простір без проміжків (рис. 3.5). Найменша комірка кристалічної ґратки, зсувом якої можна відтворити весь кристал і яка зберігає усі елементи симетрії кристалу, називається *елементарною коміркою*.

У деяких випадках зручніше характеризувати пласку сітку і просторову ґратку не примітивною, а складною елементарною коміркою, у якій вузли є не

тільки у вершинах, але і в середині комірки.

Отже, просторова ґратка – це нескінченне тривимірне періодичне утворення, або, точніше, це геометрична побудова, за допомогою якої в кристалічному просторі виявляються однакові точки.

Вузол просторової ґратки не обов'язково ототожнюється з атомом або взагалі з матеріальною точкою. Між двома фундаментальними поняттями – кристалічною структурою і просторовою ґраткою кристала існує принципова відмінність.

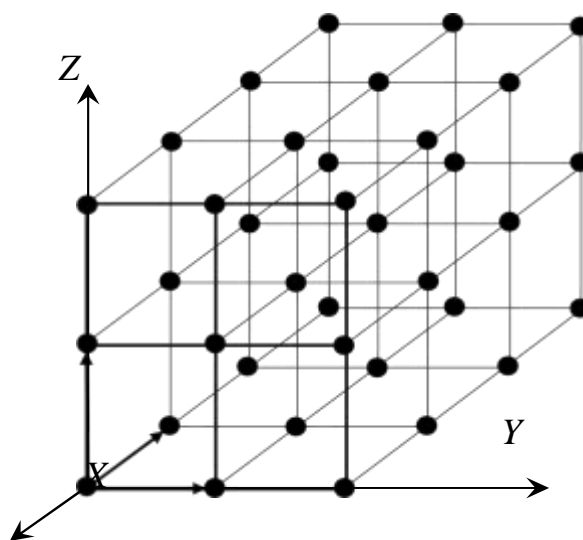


Рисунок 3.5 – Просторова ґратка

*Структура кристала* – це конкретне розташування частинок у просторі. Це фізична реальність.

*Просторова ґратка* – це спосіб представлення періодичності повторення у просторі окремих матеріальних частинок або груп частинок (або “порожніх місць” між частинками). Це геометрична побудова, що допомагає виявляти закони симетрії або набори симетричних перетворень кристалічної структури.

### 3. Ґратки Браве.

Матеріальні частинки (атоми, йони, молекули), які утворюють кристалічну структуру, розташовуються у просторі закономірно, періодично повторюючись у строго визначених напрямках, через строго визначені проміжки. Геометричною схемою, що описує розташування матеріальних частинок в кристалі, є просторова ґратка.

Просторова ґратка побудована на трьох основних некопланарних трансляціях, або параметрах ґратки  $a, b, c$ . В залежності від величини і взаємної орієнтації трансляцій  $a, b, c$  просторові ґратки мають різну симетрію.

Симетрія кристалічної структури обмежує кількість можливих ґраток. Основні трансляції, а отже і ґратки, повинні відповідати симетрії структури кристала.

Точки перетину трансляцій, що складають просторову ґратку, називаються вузлами. Вузол може знаходитись як у центрі мас однієї частинки або групи частинок, так і в проміжку між матеріальними частинками.

Три елементарні трансляції ґратки визначають *елементарну комірку* або паралелепіпед повторюваності. Головна умова під час вибору паралелепіпеда повторюваності, його відповідність симетрії ґратки.

На підставі ідеї про періодичність розташування центрів мас сферичних матеріальних частинок у кристалічній речовині, Огюст Браве у 1848 р. показав, що усю різноманітність кристалічних структур можна описати 14-ма комірками, які відрізняються за формою і симетрією. Ці ґратки назвали *ґратками (комірками) Браве*.

Кожна ґратка Браве – це група трансляцій, які характеризують розташування матеріальних частинок у просторі. Ґратки Браве відіграють виключно важливу роль в кристалографії. Будь-яку структуру можна представити за допомогою однієї із 14 ґраток Браве.

## Лекція № 4

### КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ПАРАМЕТРИ

1. Умови вибору ґраток Браве.
2. Вибір кристалографічних систем координат.
3. Кристалографічні параметри Вейса та індекси площин Міллера. Міжплощинні відстані.

#### 1. Умови вибору ґраток Браве.

Щоб виділити елементарну комірку Браве, необхідно знайти три найкоротші некомпланарні трансляції  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , кожна з яких повинна починатись і закінчуватись на однакових вузлах. Потім перевірити, чи можна на них побудувати комірку Браве, виконуючи 3 основні умови:

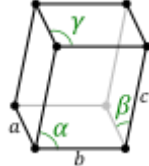
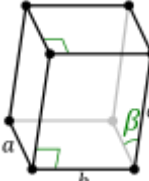
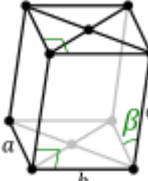
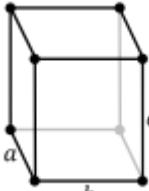
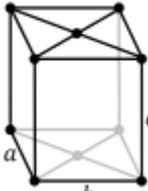
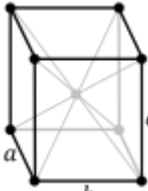
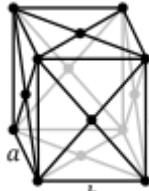

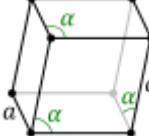
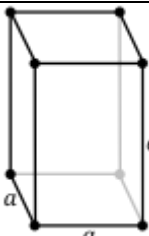
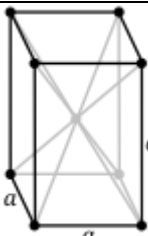
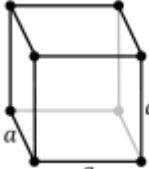
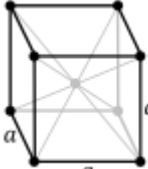
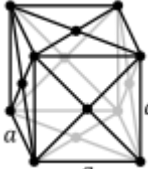
1. Симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала.
2. Елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів.
3. Елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Ці умови повинні виконуватись послідовно, тобто під час вибору комірки перша умова є важливішою за другу, друга за третю. Вибір за цими умовами примітивної комірки (тобто такої, що має вузли лише у вершинах) дає систему координат, яка є найзручнішою для опису структури і властивостей кристала. Хоча в деяких випадках виявляється зручніше обрати комірку не примітивну. Щоб визначити тип ґратки Браве необхідно виявити додаткові трансляції.

Розглянемо, які типи комірок Браве можливі для пласких сіток. Пласка сітка визначається парою трансляцій  $a$  і  $b$ . Комірки пласкої сітки повинні заповнювати площину без проміжків. У пласкій сітці можуть існувати тільки повороти навколо осей  $1$ ,  $2$ ,  $3$ ,  $4$ ,  $6$ , перпендикулярних до пласкої сітки, і відображення в площинах симетрії, які також перпендикулярні пласкій сітці. Усі інші перетворення симетрії виведуть пласку сітку з її площини.

Тому симетрію пласких систем описують десятьма двовимірними кристалографічними точковими групами:  $1$ ,  $2$ ,  $3$ ,  $4$ ,  $6$ ,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  (рис. 4.1a). Усі можливі значення трансляцій  $a$  і  $b$  і кута між ними  $\gamma$ , а отже, і усі типи елементарних комірок, можливих у пласких сітках, показано на рис. 4.1б–4.1е.



Кристалічні системи (Сингонія)	14 ґраток Браве			
Триклінна (паралелепіпед)				
Моноклінна (призма з паралелограмом в основі)	примітивна 	базоцентрована 		
	Ромбічна (прямокутний паралелепіпед) 	базоцентрована 	об'ємноцентрована 	гранецентрована 
Гексагональна (призма з основою правильного шестикутника)	$\gamma = 120^\circ$ 			
тригональна 				
Тетрагональна (прямокутний паралелепіпед з квадратом в основі)	примітивна 	об'ємноцентрована 		
	Кубічна (куб) 	об'ємноцентрована 	гранецентрована 	

Косокутна сітка з неоднаковими сторонами у комірці відповідає точковим групам 1 і 2 (рис. 4.1б). Наявність осі 4 у точкових групах 4 і 4mm вимагає, щоб ґратка була квадратною, тобто  $a = b$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (рис. 4.1в).

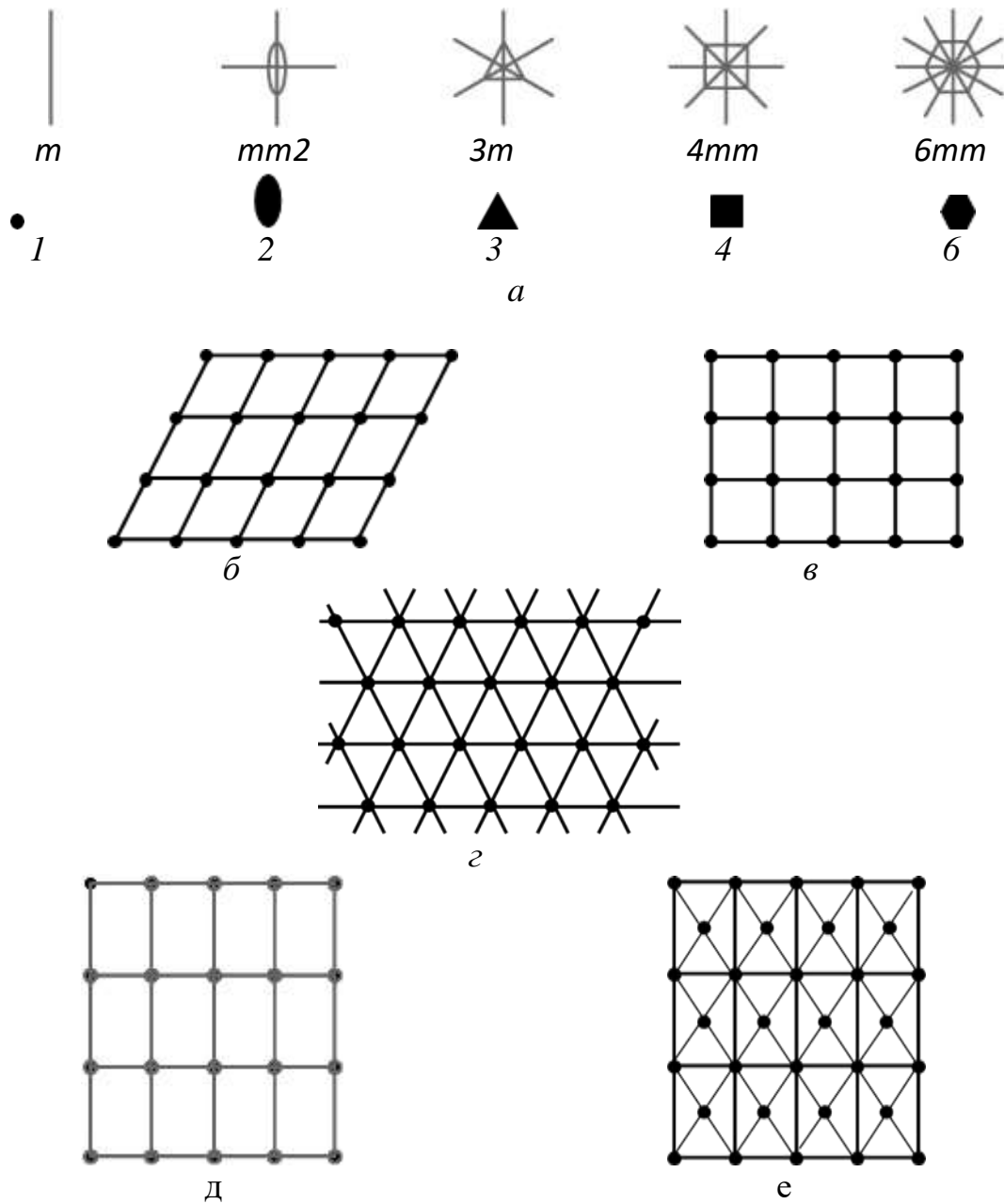


Рисунок 4.1 – Плaskі кристалографічні групи симетрії та плaskі сітки: а - плaskі кристалографічні групи симетрії; б – косокутна сітка; в – квадратна сітка; г – ромбічна сітка; д – прямокутна сітка; е - прямокутна сітка з центрованою коміркою.

Гексагональна ґратка з елементарною коміркою у вигляді ромба ( $a = b$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) відповідає плaskим точковим групам 3, 3m, 6, 6mm (рис. 4.1г).

Прямокутна сітка з прямокутною коміркою ( $a \neq b$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ) відповідає плaskим точковим групам  $m$ ,  $mm2$  (рис. 4.1д).

Цим же групам відповідає ще одна прямокутна сітка, в якій також  $a \neq b$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , але елементарна комірка не примітивна, а центрована (рис. 4.1e): у центрі елементарної комірки є вузол, який визначається додатковими трансляціями  $(a + b) / 2$ . Для такої ґратки можна було б обрати елементарну комірку у вигляді ромбу, але вибір центрованої комірки задовольняє першим двом умовам, а примітивна комірка – тільки третій. У цьому випадку центрована комірка задовольняє правилам вибору краще, ніж примітивна.

Отже, для пласких сіток є усього п'ять комірок Браве. За таким же принципом виводяться 14 комірок Браве для трьохвимірного простору.

В залежності від співвідношення між довжинами трансляцій і кутами між ними ґратки Браве поділяють на 7 сингоній (з грецької – кутова подібність). Кожна сингонія має свою систему координат та характеризується своїм елементарним паралелепіпедом.

## 2. Вибір кристалографічних систем координат.

*Триклінна сингонія* включає всі кристали, що не мають ні осей, ні площин симетрії. У триклінній сингонії ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ) усі осі координат не задані елементами симетрії, тому обираються паралельно ребрам кристала із дотриманням обов'язкової умови  $a < b < c$ .

*Моноклінна сингонія* включає всі кристали, що мають одну подвійну вісь або одну площину симетрії. У моноклінній сингонії ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ) спочатку обирають вісь  $OY$ , спрямовуючи її вздовж осі 2-го порядку або перпендикулярно до площини симетрії, осі  $OX$  і  $OZ$  розташовані в площині перпендикулярній до осі  $OY$ , але їх взаємне розташування і кут між ними не задані симетрією кристала. Вони обираються паралельно ребрам кристала.

*Ромбічна сингонія* включає всі кристали, що мають три взаємно перпендикулярні подвійні осі. Ромбічній сингонії ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) відповідає прямокутна система координат з неоднаковими осьовими відрізками. Осі координат проходять вздовж осей 2-го порядку з урахуванням умови  $a < b < c$ . Якщо ж осей симетрії недостатньо для вибору усіх осей, тоді за вісь  $OZ$  обирають вісь 2-го порядку, а за осі  $OX$  і  $OY$  – нормалі до взаємно перпендикулярних площин симетрії.

*Гексагональна сингонія* включає всі кристали, що мають одну гексагональну вісь (вісь 6-го порядку).

*Тригональна* ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) та *гексагональна* ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) сингонії: для цих сингоній приймають однакову систему координат, до якої додають четверту вісь координат  $OU$ , що лежить в одній площині з  $OX$  і  $OY$  під кутом  $120^\circ$  (рис. 4.2).

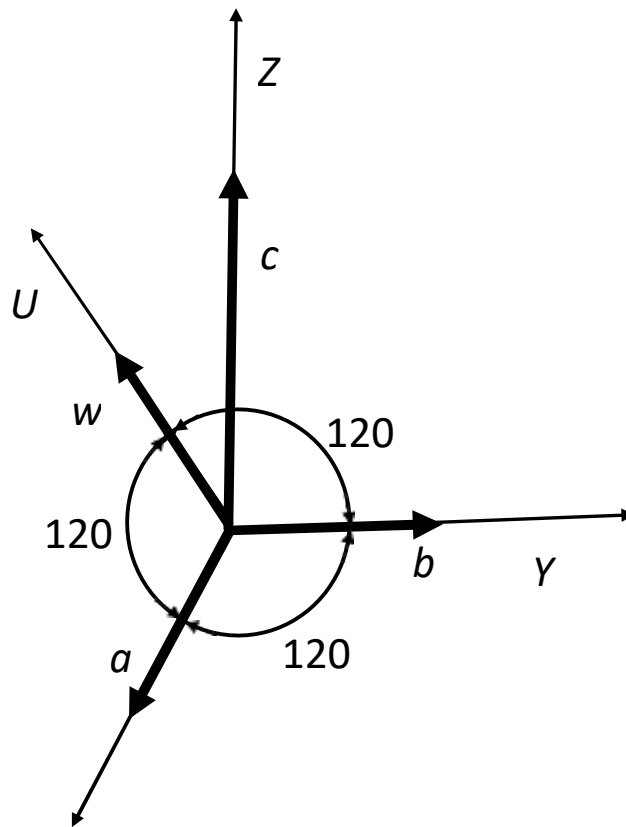


Рисунок 4.2 – Система координат тригональної і гексагональної сингоній

*Тетрагональна сингонія* включає всі кристали, що мають одну четверту (тетрагональну) вісь (вісь 4-го порядку). У випадку тетрагональної сингонії ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) за вісь  $OZ$  обирають поворотну або інверсійну вісь 4-го порядку; за осі  $OX$  і  $OY$  – осі симетрії 2-го порядку, або за їх відсутності нормалі (перпендикуляри) до площин симетрії, або за відсутності осей і площин симетрії напрямки паралельні двом взаємно перпендикулярним ребрам кристала. Якщо в кристалі є дві пари взаємно перпендикулярних осей, то перевагу під час вибору координатних осей надають тій парі, до якої в кристалі будуть паралельні грані (рис. 4.3).

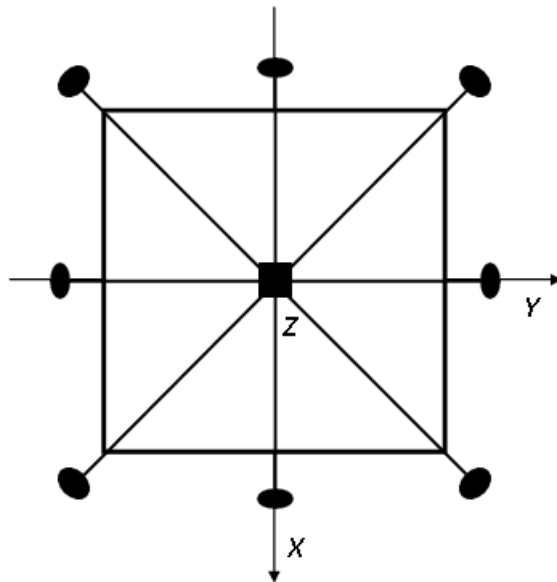


Рисунок 4.3 – Вибір системи координат для кристалів тетрагональної сингонії

*Кубічна сингонія* включає всі кристали, що мають чотири потрійні й три четверні вісі. Потрійні осі паралельні діагоналям куба. Ця сингонія єдина, у якої метрика ( $a, b, c$  та  $\alpha, \beta, \gamma$ ) відповідає звичайній декартовій системі координат ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ); елементарна комірka – куб. За кристалографічні осі координат в кристалах кубічної сингонії приймають три рівні взаємно перпендикулярні напрямки – осі четвертого порядку, а за їх відсутності – осі другого порядку.

Іноді тригональна сингонія вважається частиною гексагональної сингонії, так що в цьому випадку налічується всього шість різних сингоній.

### 3. Кристалографічні параметри Вейса та індекси площин Міллера. Міжплощинні відстані.

Паралельні площини можна представити як відношення цілих взаємно простих чисел  $p:q:r$  – *параметри Вейса*. В кристалографії прийнято характеризувати площини не параметрами Вейса, а *індексами Міллера*. Індеси Міллера – це величини, зворотні параметрам Вейса, приведені до цілих чисел. Рисунок 4.4 ілюструє порядок визначення індексів Міллера для компланарних площин з параметрами Вейса.

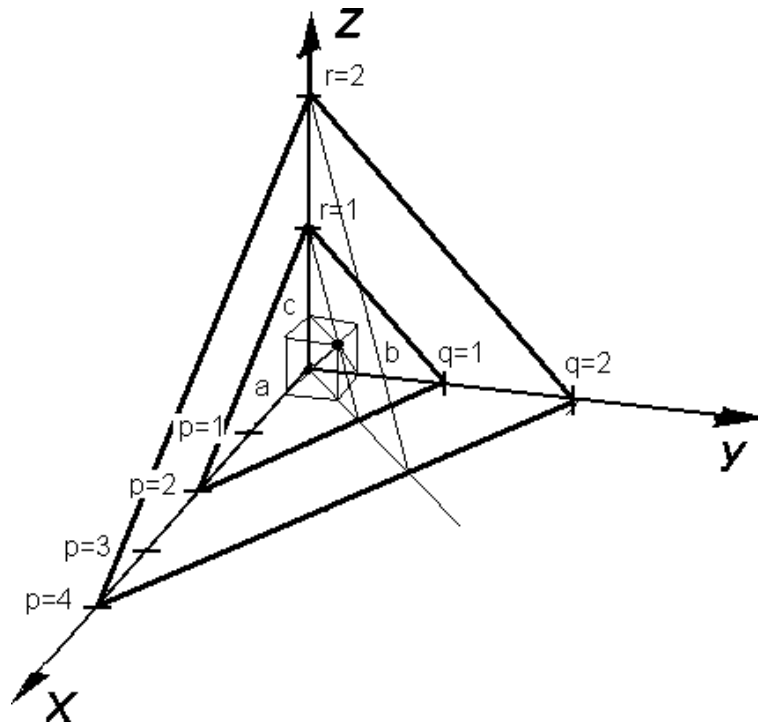


Рисунок 4.4 – Визначення індексів Міллера

Площина № 1:  $p = 2$ ;  $q = 1$ ;  $r = 1$ . Індекси Міллера:  $\frac{1}{2} : \frac{1}{1} : \frac{1}{1} = 1, 2, 2$ .

Площина № 2:  $p = 4$ ;  $q = 2$ ;  $r = 2$ . Індекси Міллера:  $\frac{1}{4} : \frac{1}{2} : \frac{1}{2} = 1, 2, 2$ .

Площина № 3:  $p = 6$ ;  $q = 3$ ;  $r = 3$ . Індекси Міллера:  $\frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{3} = 1, 2, 2$  і т.д.

Тобто, всі площини цієї 1-ої, 2-ої, 3-ої і т.д.  $n$ -ої трансляції завжди будуть мати одні й ті ж самі індекси Міллера, тому вони складають у розглянутому прикладі сімейство площин (122), або в загальному вигляді –  $(hkl)$ .

Приклади кристалографічно ідентичних сімейств площин для кубічної ґратки наведено на рисунку 4.5.

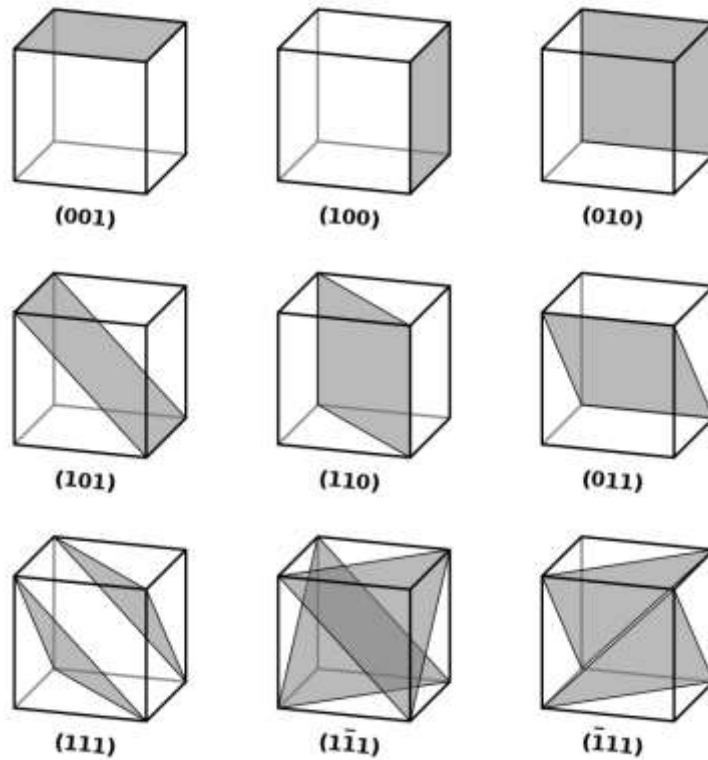


Рисунок 4.5 – Кристалографічні площини в кристалі кубічної сингонії

Кожне сімейство площин з індексами  $(hkl)$  характеризується своєю міжплощинною відстанню « $d$ », тобто, відстанню між двома сусідніми паралельними площинами.

Розрахунок міжплощинної відстані виконується за формулами що пов'язують індекси відповідної площини та параметри (періоди) ґратки. Наприклад, для кубічної ґратки відповідні розрахункові формули такі:

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{1}{d^2}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

## Лекція № 5

### ЗАКОНИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ

1. Закон цілих чисел (закон Гаюї).
2. Закон Браве.
3. Закон сталості кутів.

#### 1. Закон цілих чисел (закон Гаюї).

Відповідно до закону Гаюї, для будь-яких двох граней реального кристала подвійне відношення параметрів дорівнює відношенню цілих чисел. Нехай за осі координат вибрано напрямки трьох непаралельних ребер кристалічного многогранника. Грань многогранника  $A_0B_0C_0$ , яка перетинає усі осі координат обрано за одиничну (рис. 5.1). Відрізки, які вона відсікає на осях – параметри  $OA_0$ ,  $OB_0$ ,  $OC_0$ , називаються одиничними відрізками і вважаються одиницями вимірювання на відповідних осях – осьові одиниці.

У загальному випадку вони можуть бути не однаковими ( $OA_0 \neq OB_0 \neq OC_0$ ).

Отже, положення грані  $A_0B_0C_0$  визначається параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; положення грані  $A_1B_1C_1$  –  $2a$ ,  $2b$ ,  $3c$ ;  $A_2B_2C_2$  –  $3a$ ,  $3b$ ,  $2c$ . Абсолютні значення осьових одиниць визначають за даними рентгеноструктурного аналізу.

Грань  $A_1B_1C_1$  може бути гранню кристала, лише якщо відрізки  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$ , які відсікаються цією гранню на осях координат, і “одиничні” відрізки  $OA_0$ ,  $OB_0$ ,  $OC_0$  пов’язані між собою співвідношенням:

$$\frac{OA_1}{OA_0} : \frac{OB_1}{OB_0} : \frac{OC_1}{OC_0} = p : q : r,$$

є  $p$ ,  $q$ ,  $r$  – цілі, взаємно прості і для реальних кристалів малі числа.

Саме тому на кристалі, що росте, з’являються грані певного нахилу, який є характерним для даної речовини.

Грані, для яких відношення  $p : q : r$  є ірраціональним, неможливі у реальному кристалі. Як правило, числа  $p$ ,  $q$ ,  $r$  – числа, що не перевищують 5. Якщо ці числа будуть цілими, але більшими за 5, то такі грані можливі, але їх поява малоімовірна.

Таким чином, відповідно до закону Гаюї, нахил будь-якої грані кристала можна визначити трьома цілими числами, якщо за осі координат вибрати напрямки трьох ребер кристала, а за одиниці вимірювання – відрізки, які на цих осях відсікає одна з граней кристала.



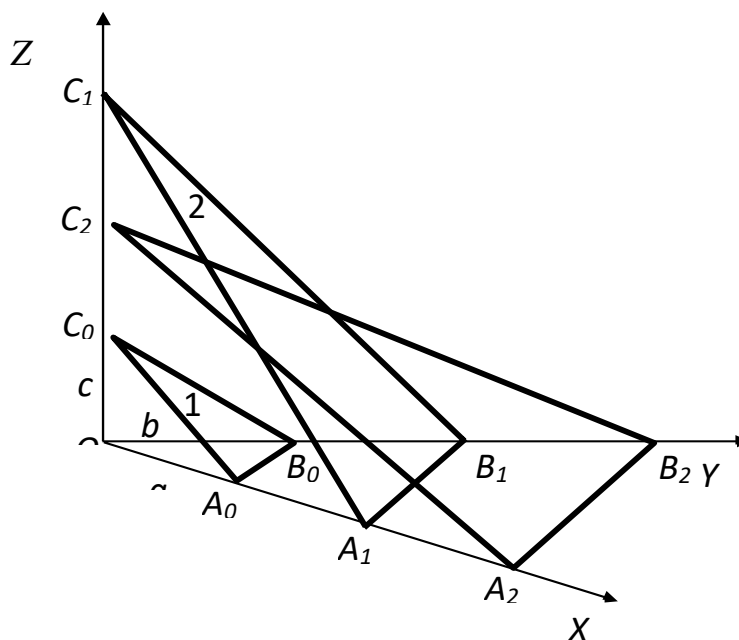


Рисунок 5.1 – Пояснення до закону Гаюї

## 2. Закон Браве.

На рис. 5.2 показано символи деяких площин у пласкій сітці (індекс по осі  $OZ$  дорівнює нулю).

Не важко помітити характерну особливість, яка є загальною для усіх структур: чим простіший символ площини (тобто, чим меншим є значення індексів), тим більшою є ретикулярна щільність цієї площини. Площини з великими індексами мають малу ретикулярну щільність. Оскільки загальне число вузлів на одиницю об'єму для кожної даної структури є величиною сталою, то відстань між паралельними площинами повинна бути тим більшою, чим більшою є ретикулярна щільність цих площин. Таким чином, площини з малими індексами мають більшу ретикулярну щільність і більшу міжплощинну відстань. *Закон Браве* — правило, згідно з яким на поверхні кристалів переважають грані з найбільшою ретикулярною щільністю.

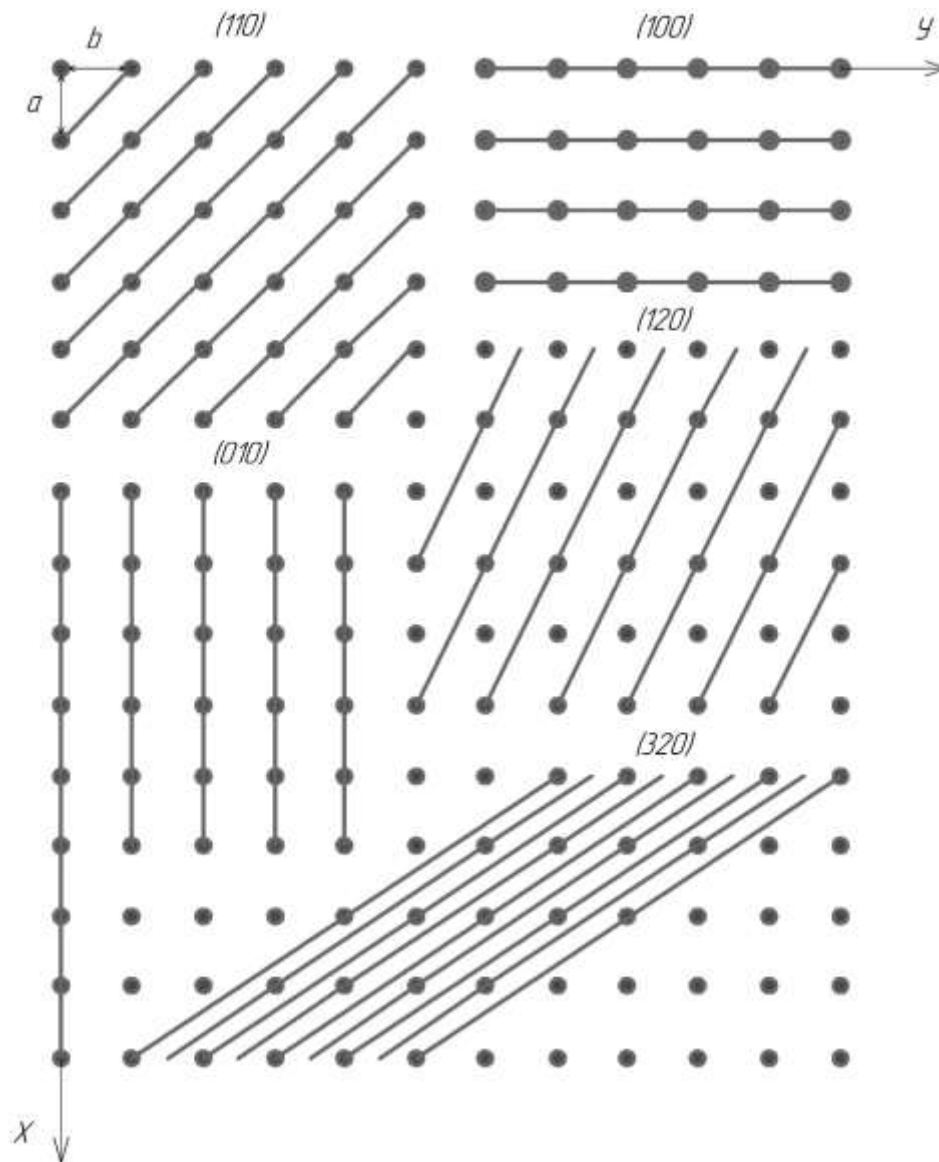


Рисунок 5.2 – Сліди площин з різними символами у простій кубічній гратці

### 3. Закон сталості кутів.

Під час росту кристала на гранях відкладаються паралельні шари, і грані переміщуються паралельно самим собі. Швидкість наростання навіть однакових за будовою граней унаслідок нерівномірного живлення з різних боків може змінюватись. Залежно від цього змінюється відносний розмір граней, їх форма і навіть число. Якісь грані виклинюються, а якісь розростаються. Як наслідок, змінюється (спотворюється) зовнішній вигляд (обрис) самого кристала. Але при всіх цих змінах взаємний нахил граней залишається незмінним. Завдяки паралельному переміщенню граней кути між двома відповідними гранями є постійними.

Різні кристали однієї речовини з однаковою структурою неоднакові як за розміром, так і за зовнішньою формою. На рис. 5.3 показані деякі форми

кристалів природного кварцу. Ми бачимо, які вони різноманітні. Але в різних кристалах однієї речовини й однієї ж будови, незважаючи на розмаїття зовнішніх форм і розмірів, міжгранні кути між відповідними гранями залишаються сталими. Відповідними гранями у різних кристалах називають грані, що відповідають однаково орієнтованими плоскими сітками кристалічної структури. Кут між вертикальними сусідніми гранями  $m$  і  $m$  (рис. 5.3) у всіх кристалах кварцу однаковий (дорівнює  $120^\circ$ ). Також постійними є кути між гранями  $m$  і  $r$ ,  $r$  і  $z$  і т.д.

Залишаються постійними також кути між відповідними ребрами кристалів.

У цьому й полягає закон сталості гранних і реберних кутів. Він формулюється таким чином: *у всіх кристалах даної речовини і даної будови (структурної модифікації) кути між відповідними гранями (і ребрами) за даних умов постійні.*

Закон сталості гранних і реберних кутів є наслідком кристалічної будови речовини. Оскільки грані кристалів паралельні плоским сіткам просторових ґраток і просторові ґратки у всіх кристалах однієї і тієї ж будови однакові, то мають бути однаковими, постійними й кути між гранями, що відповідають однаковим плоским сіткам у різних кристалах. Ребра кристала паралельні рядам просторових ґраток, а тому і кути між однаковими ребрами також постійні для всіх кристалів даної речовини з даною структурою.

Необхідність говорити про дану будову кристалічної речовини впливає з того, що одна й та сама речовина може кристалізуватись не в одній, а у двох або кількох структурних (поліморфних) модифікаціях, які утворюються в різних термодинамічних умовах. Зрозуміло, що форма і кутові співвідношення між гранями будуть різними у різних мінералах вуглецю (графіту й алмазу) або у кварца, триміту й кристобаліту ( $\text{SiO}_2$ ).

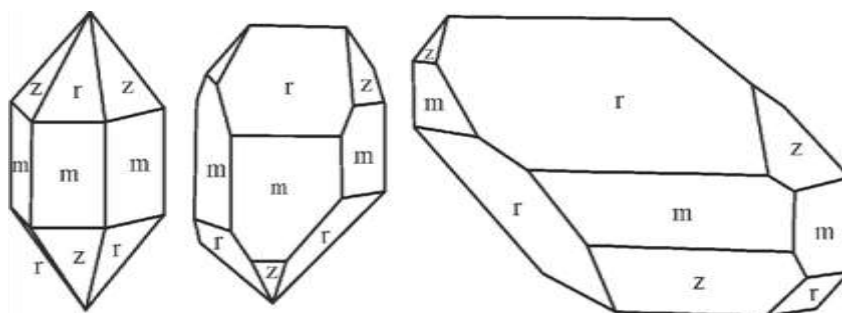


Рисунок 5.3 – Три кристали кварцу з різним розвитком відповідних граней

Для кристалів різної будови рівність кутів можлива лише в деяких випадках (наприклад, у різних кристалах кубічної сингонії).

Під час зміни температури і тиску кристали проявляють анізотропію коефіцієнтів розширення та стискування. Тому відстань між частинками в непаралельних рядах просторових ґраток може змінюватися неоднаково.

Це викликає деякі коливання в кутах між відповідними гранями залежно від температури й тиску. Такі коливання є дуже незначними. Наприклад, у кристалах кварцу кут між гранями позитивного та негативного ромбоєдрів зменшується лише на 13' внаслідок підвищення температури від  $-166$  до  $+575$  °С. Наявність цих коливань зобов'язує вказувати на сталість кутів лише за однакових температур і тиску.

Закон сталості міжреберних (і, відповідно, міжгранних) кутів був встановлений вперше у 1669 р. датським вченим Н.Стено (Nicolaus Steno, 1638–1687), який вивчав форму кристалів двох мінералів – кварцу  $\text{SiO}_2$  і гематиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У 1783 р. французький мінералог Роме де Ліль (Romé de L'Isle, 1736–1790) на прикладі багатьох інших кристалів різних речовин довів справедливість цього закону. При цьому Роме де Ліль встановлював рівність кутів не на око, як це робив Стено, а за допомогою особливого приладу для вимірювання кутів – дотичного гоніометра, який винайшов його помічник механік М. Каранжо. Роме де Ліль назвав закон сталості гранних кутів законом Стено. Ця назва й залишилась у науці.

Закон сталості кутів є першим законом геометричної кристалографії. Він відіграв видатну роль в історії розвитку кристалографії. Цей закон і пов'язане з ним вимірювання кутів кристалів дали змогу застосовувати до кристалів закони геометрії, котрі лягли в основу всієї геометричної кристалографії. Відкриття такої характерної особливості кристалічних багатогранників, спільної для всіх кристалів даної речовини, спрямувало думку дослідників на пошук внутрішніх факторів утворення кристалічних багатогранників, на залежність їх форми та властивостей від внутрішньої будови кристалів. У цьому зв'язку закон сталості гранних кутів відіграв видатну роль, що сприяло подальшому розвитку науки про кристали.

## Лекція № 6

### ОПИС ПРОСТИХ ФОРМ КРИСТАЛІВ

1. Опис простих форм кристалів нижчої та середньої категорій.
2. Опис простих форм кристалів вищої категорії.

#### 1. Опис простих форм кристалів нижчої та середньої категорій

Назви більшої частини простих форм *нижчої* і *середньої категорій* утворюються за простою схемою – вказуються дві ознаки: форма основи відповідної фігури і її загальна назва, як то *призма*, *піраміда* або *діпіраміда*. Зовнішній вигляд цих простих форм наведено на рис. 6.1 та 6.2.

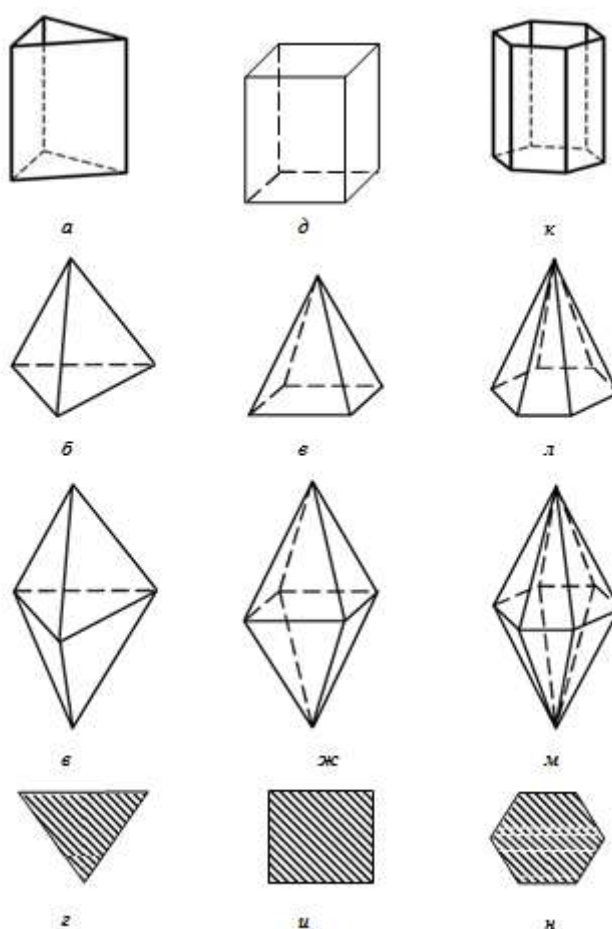
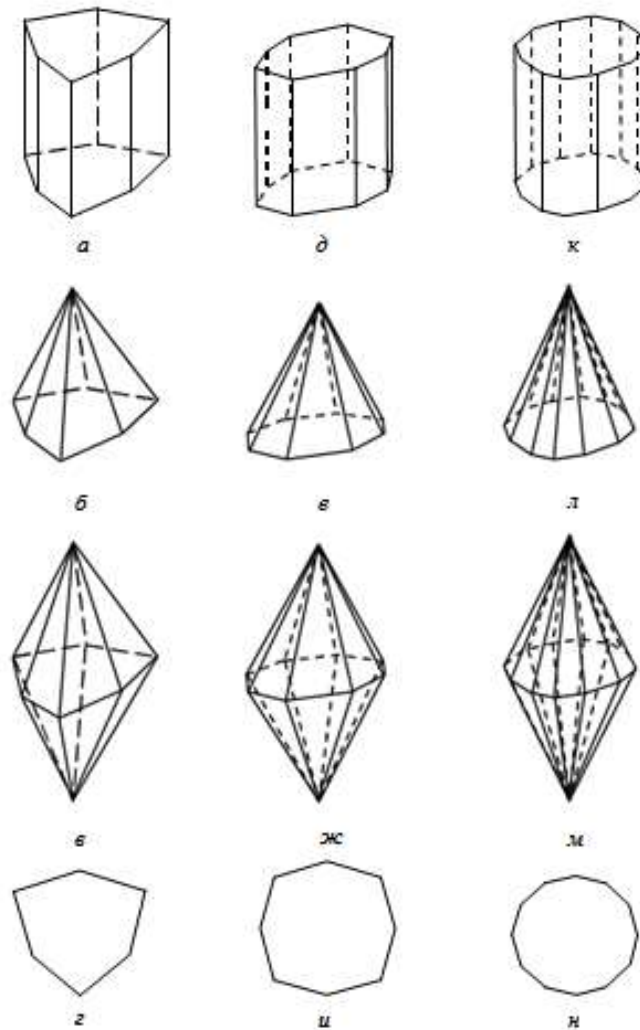


Рисунок 6.1 – Призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи:  
*a* –призма тригональна; *б* – піраміда тригональна; *в* – діпіраміда тригональна;

*г* – тригон; *д* – призма тетрагональна; *е* – піраміда тетрагональна; *ж* – діпіраміда тетрагональна; *и* – тетрагон; *к* – призма гексагональна; *л* – піраміда гексагональна; *м* – діпіраміда гексагональна; *н* – гексагон



2

Рисунок 6.2 – Подвоєні призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи:  
*a* –призма дітригональна; *б* – піраміда дітригональна; *в* – діпіраміда дітригональна; *г* – дітригон; *д* – призма дітетрагональна; *е* – піраміда дітетрагональна; *жс* – діпіраміда дітетрагональна; *и* – дітетрагон; *к* – призма дігексагональна; *л* – піраміда дігексагональна; *м* – діпіраміда дігексагональна; *н* – дігексагон

Основою призми, піраміди і діпіраміди може служити один із правильних пласких багатокутників: ромб, рівносторонній трикутник – тригон (рис. 6.1 *г*), дітригон – подвоєний трикутник, одержаний із рівностороннього трикутника зарахунок подвоєння його сторін (рис. 6.2 *г*), тетрагон – квадрат (рис. 6.1 *и*), дітетрагон – подвоєний квадрат (рис. 6.2 *и*), гексагон – правильний шестикутник (рис. 6.1 *н*), дігексагон – подвоєний гексагон (рис. 6.2 *н*).

Сполучення обох ознак визначає повну назву простої форми. Наприклад, тригональна призма, ромбічна піраміда, дігексагональна діпіраміда, дітетрагональна піраміда.

Особливе положення займає сімейство *трапецоєдрів* (від грецького

слова “τραπέζιο” – чотирикутник). На рис. 6.3 показано трапезоедри трьох сингоній. Кожний з них утворений чотирикутними гранями у формі не рівнобедреної трапеції.

Серед простих форм нижчої і середньої категорій варто відмітити *ромбічний* (рис. 6.4 *а*) і *тетрагональний* (рис. 6.4 *б*) *тетраедри*. Ромбічний тетраедр утворений чотирма гранями у формі косокутних трикутників. Тетрагональний – чотирма гранями у формі рівнобедрених трикутників.

Ще одна проста форма нижчої та середньої сингоній – ромбоедр (рис. 6.4 *в*). Ромбоедр можна зобразити як стиснутий (або розтягнутий) по одній з об’ємних діагоналей куб. Він складається з шести граней у вигляді правильних ромбів, які можуть утворювати трьохгранну вершину, сполучаючись або гострими кутами, і тоді утворюється витягнутий ромбоедр, або тупими кутами, тоді ромбоедр буде стиснутий. Через цю трьохгранну вершину проходить інверсійна вісь симетрії третього порядку.

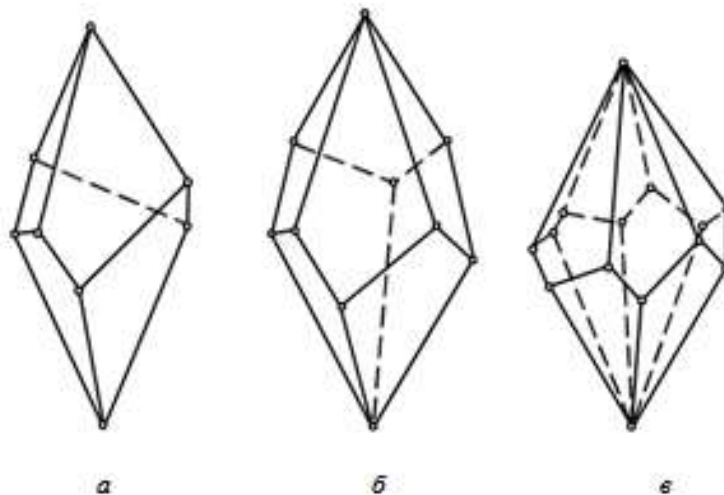


Рисунок 6.3 – Трапезоедри:  
*а* – тригональний; *б* – тетрагональний; *в* – гексагональний

Оригінальною зовнішньою огранкою виділяються *скаленоедри* (рис. 6.5). Скаленоедри бувають тригональні (рис. 6.5 *а*) та тетрагональні (рис. 6.5 *б*). Тригональний скаленоедр зображують як ромбоедр із подвоєною кількістю граней (число граней тригонального скаленоедра вдвічі більше числа граней ромбоедра). Тетрагональний скаленоедр зображують як тетрагональний тетраедр із подвоєними гранями.

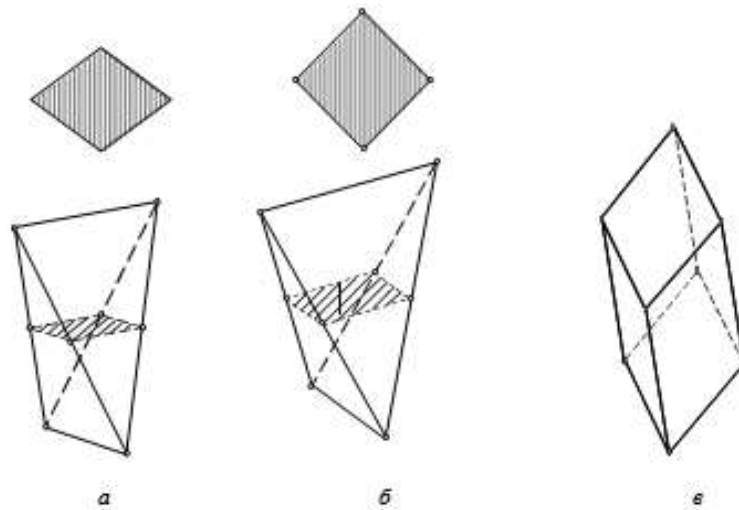


Рисунок 6.4 – Тетраедри і ромбоєдр:  
*a* – ромбічний тетраєдр; *б* – тетрагональний тетраєдр; *в* – ромбоєдр

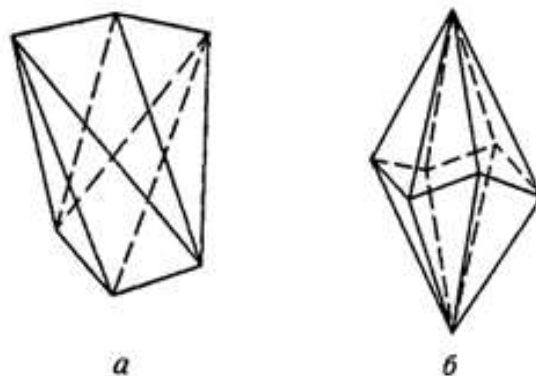


Рисунок 6.5 – Скаленоедри: *a* – тетрагональний; *б* – тригональний

## 2. Опис простих форм кристалів вищої категорії.

Прості форми вищої категорії умовно можна розбити на три групи по п'ять простих форм у кожній: *група тетраедра*, *група гексаедра (куба)*, *група октаедра*.

Назви цих п'ятнадцяти простих форм вищої категорії на перший погляд здаються складними. Хоча по суті більшість цих назв формуються з трьох частин: а) в першій частині вказана форма грані (тригон, тетрагон, пентагон); б) в другій – число цих граней, утворених в результаті поділу однієї грані вихідної простої форми (тетраедра, октаедра або куба) – три, чотири (тетра) або шість (гекса); в) в останній – назва вихідної простої форми (тетраєдр, октаєдр або гексаєдр).



До групи тетраедра (рис. 6.6) входять такі похідні форми як тригонритетраedr, тетрагонритетраedr, пентагонритетраedr та гексатетраedr.

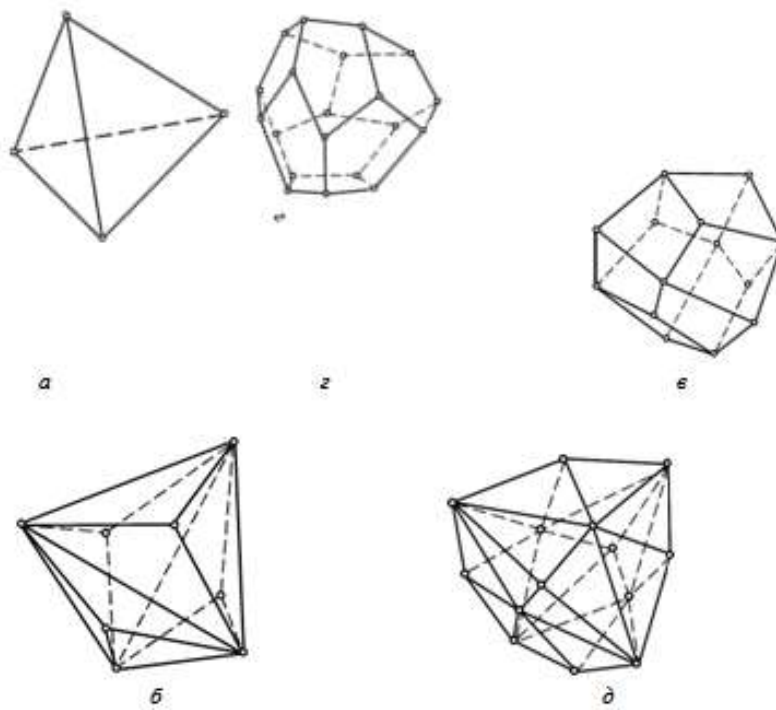


Рисунок 6.6 – Група тетраедра: *a* – тетраedr кубічний; *б* – тригонритетраedr; *в* – тетрагонритетраedr; *г* – пентагонритетраedr; *д* – гексатетраedr

До групи октаедра (рис. 6.7) – тригонтриоктаedr, тетрагонтриоктаedr, пентагонтриоктаedr та гексаоктаedr.

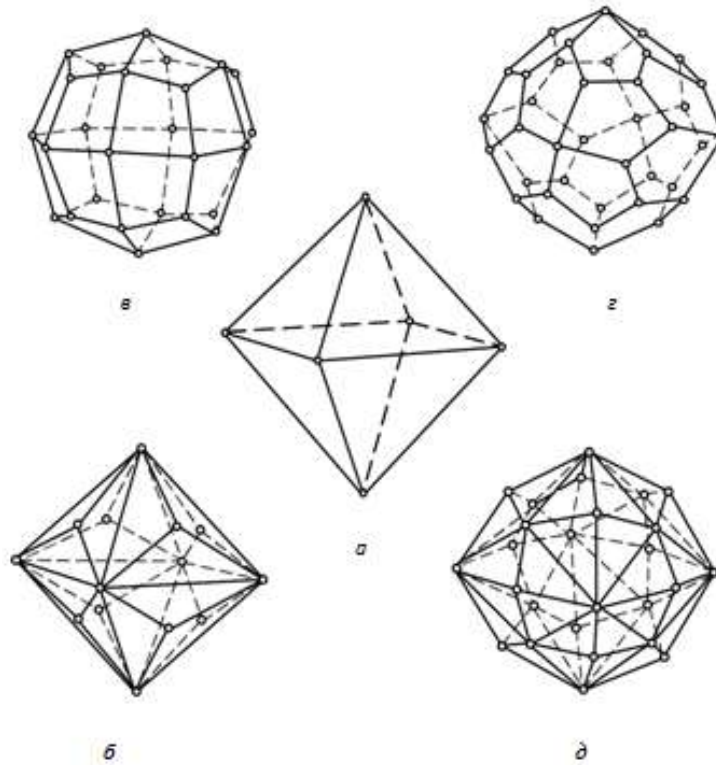


Рисунок. 6.7 Група октаедра.

*a* – октаедр; *б*- – тригонтриоктаедр; *в* – тетрагонтриоктаедр;  
*г* – пентагонтриоктаедр; *д* – гексаоктаедр

До групи гексаедра (куба) (рис. 1.43) – ромбододекаедр, який має 12 граней у формі ромбів, пентагондодекаедр (12 граней у формі п'ятикутників), діододекаедр (подвоєний додекаедр) та тетрагексаедр.

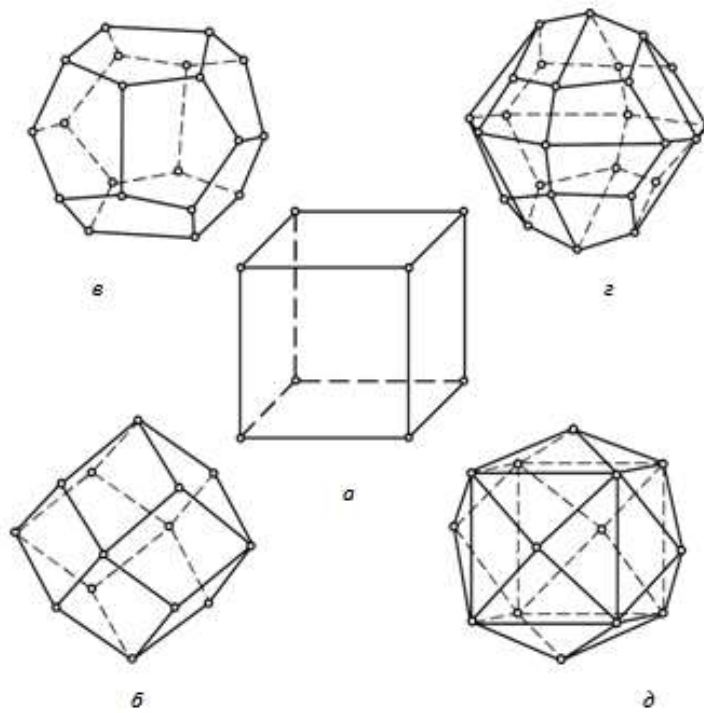


Рисунок 6.8 – Група гексаедра (куба).  
*а* – гексаedr (куб); *б* – ромбододекаedr; *в* – пентагондодекаedr;  
*г* – дідодекаedr; *д* – тетрагексаedr

## МОДУЛЬ 2. КРИСТАЛОХІМІЯ

### Лекція №7

#### МІЖАТОМНИЙ ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

1. Поняття ефективного атомного (іонного) радіусу.
2. Металевий зв'язок.
3. Ван-дер-ваальсовий зв'язок.
4. Іонний зв'язок.
5. Ковалентний зв'язок.

#### 1. Поняття ефективного атомного (іонного) радіусу.

Однією з найважливіших характеристик хімічних елементів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, є розмір атома (іона): з його збільшенням міцність міжатомних зв'язків знижується. Розмір атома (іона) прийнято визначати величиною його радіуса або діаметра.

Так як, відповідно до планетарної моделі атома, його уявляють як ядро, навколо якого на орбітах обертаються електрони, то внаслідок взаємодії атомів (іонів) в кристалічній структурі навколо кожного з них існує певна сфера дії. В цю сферу, як правило, не можуть проникнути інші атоми або іони. Така сфера дії називається *атомною* або *іонною сферою*, а її радіус – *атомним* або *іонним радіусом*. Отже, *ефективним атомним* або *іонним радіусом* називається відстань від центру сфери атома (іона) до поверхні сфери сусіднього атома (іона).

Про іонні радіуси корисно знати наступне:

1. Іонний радіус одного і того ж елемента змінюється в залежності від його заряду, а для одного і того ж іона залежить від координації оточення.

2. Всередині одного вертикального ряду, точніше всередині однієї групи, періодичної системи радіуси іонів з однаковим зарядом зростають із збільшенням атомного номера елемента, оскільки зростає число зайнятих електронами оболонки, а значить і розмір іона.

Іон	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Атомний номер	3	11	19	37	55
Радіус, Å	070	100	133	152	170

3. Іонні радіуси позитивно заряджених іонів з одного періоду швидко зменшуються зі збільшенням заряду. Швидке зменшення пояснюється дією двох основних факторів: сильним притягуванням “своїх” електронів катіоном, заряд якого збільшується зі збільшенням атомного номера; збільшення сили взаємодії між катіоном і оточуючими його аніонами із збільшенням заряду катіона. Наприклад:

Іон	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>
Радіус, Å	137	112	105	076

4. Іонні радіуси негативно заряджених іонів з одного періоду збільшуються із збільшенням негативного заряду. Два фактори, про які йшла мова в попередньому пункті, в цьому випадку діють у протилежному напрямку, причому переважає перший чинник (збільшення негативного заряду аніона супроводжується зростанням його іонного радіуса), тому збільшення іонних радіусів із зростанням негативного заряду відбувається значно повільніше, ніж зменшення у попередньому випадку. Наприклад:

Іон	F <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
Радіус, Å	133	136	181	182

5. Для одного і того ж елемента, тобто за однакової вихідної електронної конфігурації, радіус катіона менше, ніж радіус аніону. Це обумовлено зменшенням сили притягання зовнішніх “додаткових” електронів до ядра аніону і збільшенням ефекту екранування за рахунок внутрішніх електронів (у катіона нестача електронів, а в аніона надлишок).

6. Розміри іонів з однаковим зарядом відповідають періодичності системи Менделєєва. Однак величина іонного радіуса не пропорційна заряду ядра, що обумовлено сильним притяганням електронів до ядра. Крім того, виключенням періодичної залежності є лантаноїди і актиноїди, в рядах яких радіуси атомів і іонів з однаковим зарядом не збільшуються, а зменшуються зі збільшенням атомного номера (так зване лантаноїдне стиснення і актиноїдне стиснення).

## 2. Металевий зв'язок.

*Металевий зв'язок* здійснюється (наприклад, у міді) взаємодією вільних електронів і позитивно заряджених атомних ядер. Металевий кристал можна представити як ґратку, що складається із позитивно заряджених атомних ядер, занурену у негативно заряджений “газ” із вільних електронів (рис. 7.1).

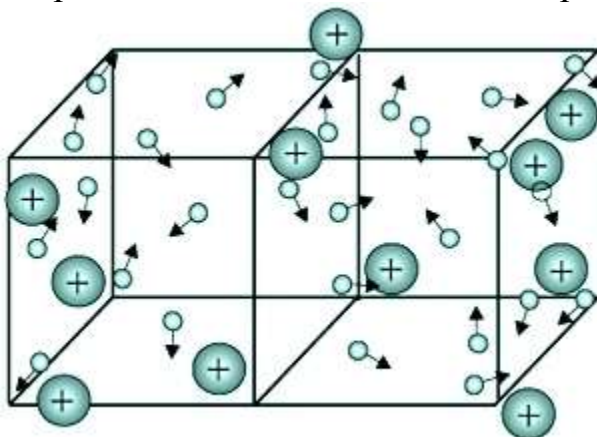


Рисунок 7.1 – Металева ґратка

Завдяки незначній енергії іонізації від кожного атома можуть легко відщеплюватись електрони, які узагальнюються кристалом. Металевий зв'язок є сферично симетричним. Для металевих кристалів характерні великі координаційні числа, щільні упаковки частинок, високі електро- і теплопровідність (обумовлені наявністю вільних електронів), мала ширина

забороненої зони, малі коефіцієнти стиснення і теплового розширення. Електроопір металів зростає із підвищенням температури. Метали непрозорі для електромагнітних хвиль від найнижчих частот і до дальньої ультразвукової області та мають високу відбивну здатність.

Переважає більшість металів утворюють структури типу міді (елементарна комірка гранецентрована кубічна, найщільніша упаковка), магнію (елементарна комірка гексагональна, найщільніша упаковка) або вольфраму (об'ємноцентрована кубічна комірка).

### 3. Ван-дер-ваальсовий зв'язок.

*Ван-дер-ваальсовий зв'язок* (наприклад, в аргоні) характерний для молекулярних кристалів (рис. 7.2). Це рихлі структури з малими координаційними числами, з низькою температурою плавлення, з малою теплою плавлення і випаровування, із великою стисливістю. За електричними властивостями молекулярні кристали – діелектрики. Зазвичай вони прозорі для електромагнітних хвиль аж до дальньої ультрафіолетової області. Молекулярні кристали утворюють у твердому стані благородні газы, газы  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$  і органічні кристали.

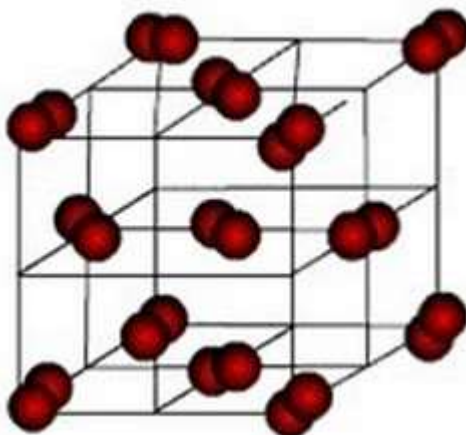


Рисунок 7.2 – Молекулярна гратка

### 4. Іонний зв'язок

*Іонний зв'язок* (наприклад, у хлористого натрію) здійснюється силами електростатичної взаємодії між позитивними і негативними іонами, що утворюються через нестачу чи надлишок електронів у атомів. Прагнення атома набути стійкої оболонки із заповненими зовнішніми рівнями, як у благородних газів, призводить до утворення іонного зв'язку.

Наприклад, атом  $Na$  (№ 11 у періодичній таблиці) має дві заповнені оболонки з числом електронів  $2+8$  і один електрон на зовнішньому рівні, який він прагне віддати, а атом  $Cl$  має 7 електронів на зовнішній оболонці – йому не вистачає одного електрона, щоб придбати конфігурацію, як у аргона. Тому в

іонному кристалі відбувається об'єднання ( $Na + Cl = Na^+ + Cl^-$ ) і утворюється іонний кристал  $NaCl$  (рис. 7.3).

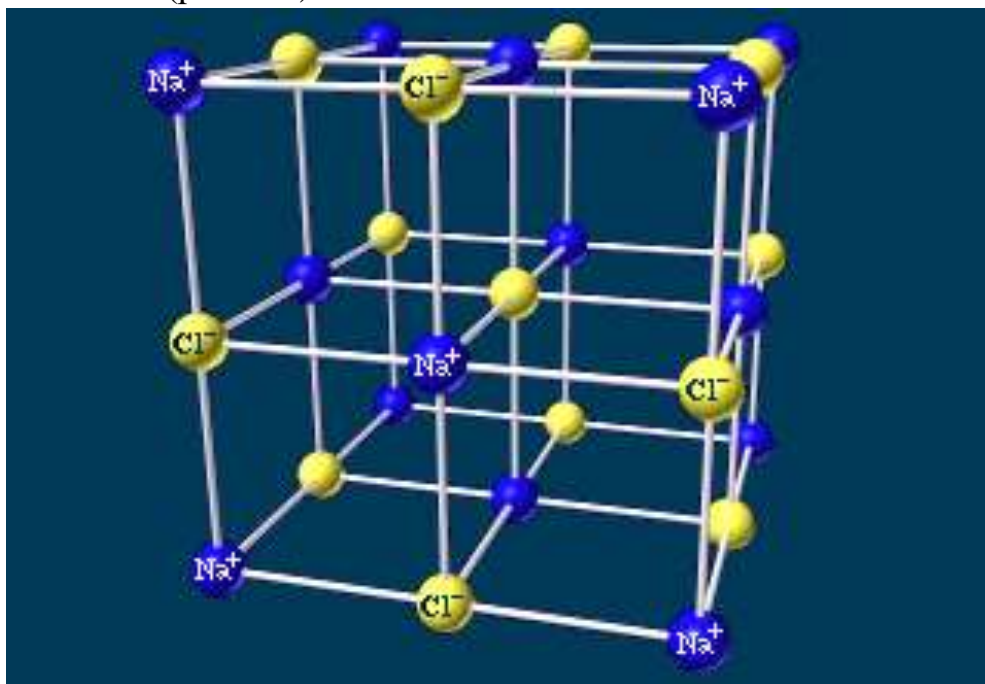


Рисунок 7.3 – Іонна гратка

Цей зв'язок малонаправлений, хоча направленість його помітніша, ніж у металевому зв'язку. Для нього характерні великі координаційні числа, прагнення до утворення найщільніших упаковок. Більшість діелектриків є іонними кристалами. Електропровідність іонних кристалів за кімнатної температури на 20 порядків менша, ніж електропровідність металів. Із підвищенням температури електропровідність їх зростає. На відміну від металів електропровідність іонних кристалів здійснюється в основному рухом іонів, що зв'язано із переносом маси, тоді як за електронної провідності переносу маси немає.

Іонні кристали прозорі для електромагнітних хвиль у широкій області частот, аж до деякої граничної частоти – так званої основної, чи граничної частоти поглинання, що відповідає власній частоті коливань іонів у гратках.

Так як протилежно заряджені іони притягаються один до одного незалежно від їх відносних положень, то структури кристалів з чисто іонними зв'язками визначаються геометричними факторами, тобто відносним числом різних іонів і їхніх радіусів.

Іонні структури є стійкими, якщо кожен іон дотикається тільки до протилежно заряджених іонів (рис. 7.4 а).

Схема на рис. 7.4 б показує границю стійкості структури: аніони дотикаються один до одного і до катіона. Якщо ж розмір катіона буде ще меншим (рис. 7.4 в), то структура стає нестійкою, сили відштовхування однойменно заряджених іонів призведуть до перебудови структури у стійкішу (рис. 7.4 д) з іншим координаційним числом.

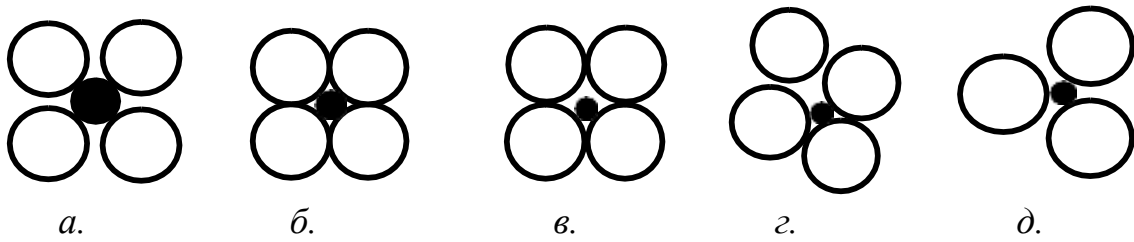


Рисунок 7.4 – Схема, що ілюструє ступінь стійкості іонних структур

На підставі такої простої геометричної схеми можна розрахувати границі співвідношень  $r_A/r_X$  ( $A$  – катіон,  $X$  – аніон), за яких структури з відомим координаційним числом будуть стійкими. Рис. 7.5 є ілюстрацією такого розрахунку для структури з к. ч. = 6. З рисунка видно, що нижня границя стійкості структури буде:  $2r_A + 2r_X = 2r_X\sqrt{2}$ , звідки  $\frac{r_A}{r_X} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$ .

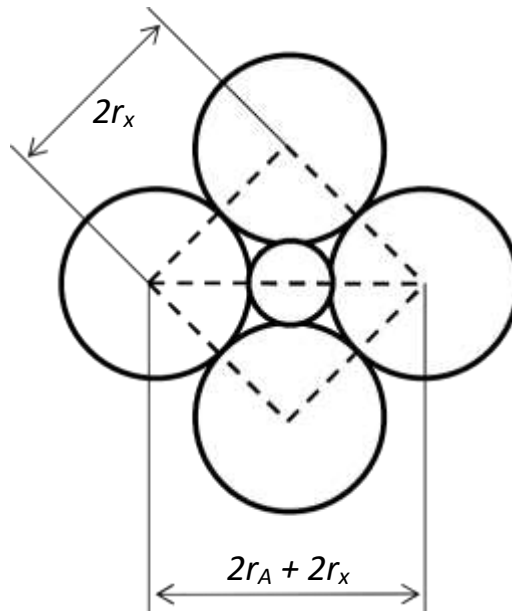


Рисунок 7.5 – Схема для визначення границі стійкості структури з к. ч. = 6

Границі стійкості, які наведені у таблиці 1 для інших типів іонних структур, отримані подібними розрахунками.



Таблиця 1 – Границі стійкості іонних структур

$r_A/r_X$	К. ч.	Координаційний многогранник
0–0,15	2	Гантель
0,15–0,22	3	Трикутник
0,22–0,41	4	Тетраедр
0,41–0,73	6	Октаедр
0,73–1	8	Куб (гексаедр)

## 5. Ковалентний зв'язок.

*Ковалентний зв'язок* (наприклад, в алмазі, рис.) здійснюється за допомогою спарених (узагальнених) електронів: два зовнішніх електрони із протилежними спінами належать одночасно двом атомам. Зв'язок є строго направленим (рис. 7.6).

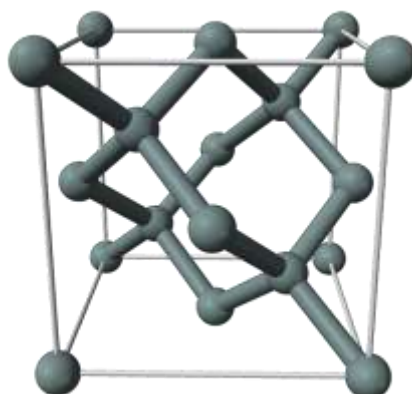


Рисунок 7.6 – Елементарна кристалічна комірка германію типу алмаза

Для ковалентних кристалів характерні малі координаційні числа, відсутність щільних упаковок, суттєва залежність ширини забороненої зони від температури, істотний вплив домішок і температури на провідність, високі значення твердості, температури плавлення і теплоти плавлення. Ковалентний зв'язок – ознака напівпровідникових кристалів. Електропровідність ковалентних кристалів змінюється в дуже широких межах: від хороших ізоляторів до хороших провідників.

Усі ковалентні кристали відповідають “*правилу 8 – N*”: кожен атом пов’язаний з  $(8 - N)$  найближчими сусідами, де  $N$  – порядковий номер групи в періодичній таблиці, до якої належить даний атом. Так, карбон, силіцій, германій і сіре олово належать до 4-ї групи періодичної системи і утворюють ковалентні кристали типу алмаза, в яких кожен атом пов’язаний чотирма  $(8 -$

4) зв'язками із сусідніми атомами. Усі ці зв'язки направлені уздовж напрямку  $\langle 111 \rangle$  кубічної ґратки, тобто уздовж напрямку ребер тетраедра. Такі ж локалізовані парні зв'язки існують у кристалі карборунду SiC між атомами силіцію і карбону.

Здатність атома віддавати зовнішні електрони характеризується потенціалом іонізації  $I$  – енергією, яку треба надати атому, щоб відірвати зовнішній електрон. Здатність приєднувати електрон вимірюється спорідненістю до електрона  $E$ , тобто енергією приєднання. Під час взаємодії різнорідних атомів важливою є їх здатність приєднувати чи віддавати електрони, яка характеризується величиною *електронегативності*  $x$  і дорівнює

$$x = \frac{1}{2}(I + E).$$

Якщо електронегативності атомів рівні чи дуже близькі, то між ними утворюються ковалентні зв'язки, а якщо електронегативності атомів істотно розрізняються, то зв'язки будуть сильно полярні, тобто переважно іонні.

Ступінь іоності чи ковалентності зв'язку характеризується електронною густиною. У чисто іонних кристалах максимуми електронних густин збігаються із центрами іонів. В чисто ковалентних кристалах електронна густина розподілена симетрично між атомами у відповідності до імовірності перебування двох “узагальнених” електронів у будь-якому положенні вздовж зв'язку між атомами.

## Лекція №8

# ОПИС ВЗАЄМНОГО РОЗТАШУВАННЯ АТОМІВ У КРИСТАЛІ

1. Координаційні числа та координаційні многогранники.
2. Близній порядок і дальній порядок.
3. Число структурних та формульних одиниць.

### 1. Координаційні числа та координаційні многогранники.

Одним із понять, що відноситься до аналітичного опису кристалічних структур, є поняття координаційного числа.

*Координаційним числом* (к. ч.) даного атома (іона) називають кількість найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) в кристалічній структурі. Якщо центри цих найближчих атомів або іонів подумки сполучити один з одним прямими лініями, то отримаємо *координаційний многогранник* (к. м.). Атом, для якого будують координаційний многогранник, знаходиться у центрі цього многогранника.

Координаційним числам у більшості кристалічних структур відповідають конкретні координаційні многогранники: 2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр або тригональна піраміда; 6 – октаедр, тетрагональна діпіраміда або тригональна призма; 8 – куб; 12 – кубооктаедр.

Так, наприклад, в іонних кристалах розташування аніонів зазвичай визначено найщільнішим упакуванням аніонних сфер, а уся різноманітність структур залежить від способів розміщення катіонів у порожнинах між сферами. Американський хімік і кристалограф Лайнус Полінг запропонував зображувати такі структури не сферами, а координаційними многогранниками, які утворюються в результаті сполучення центрів аніонів, що оточують катіон прямими лініями. Кількість вершин многогранника дорівнює координаційному числу (к. ч.) катіона, а просторове розподілення многогранників наочно показує узор розташування катіонів.

Структуру кристалів можна будувати із шарів таких многогранників. Так для найщільніших упаковок гексагональної і кубічної сингоній многогранниками із к. ч. рівними 6 і 4 є октаедр (рис. 8.1 *а*) і тетраедр (рис. 8.2 *б*).

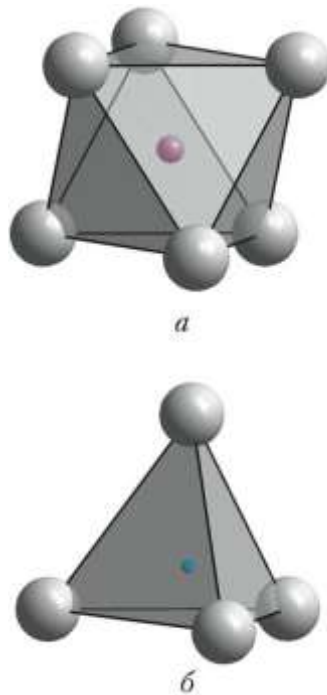


Рисунок 8.1 – Катіонні октаедри (а) і тетраедри (б)

## 2. Близній порядок і дальній порядок.

Упорядкованість у взаємному розташування атомів на відстанях, які можна порівняти із міжатомними, називається *близнім порядком*.

Упорядкованість у взаємному розташування атомів, яка повторюється на необмежено великих відстанях, називається *дальнім порядком*.

В ідеальному газі розташування атомів у будь-якій точці простору не залежить від розташування інших атомів, а отже, в ідеальному газі відсутні як ближній, так і дальній порядки.

У рідинах і аморфних тілах вже спостерігається деяка закономірність у розташування сусідніх атомів, тому тут є ближній порядок і координаційне число можна визначити статистично як середнє число найближчих сусідів будь-якого атома. За ступенем наближення к. ч. рідини до к. ч. кристалла визначають квазікристалічність рідини. На великих відстанях порядок “розмивається” і поступово переходить у “безлад”. Дальнього порядку в рідинах і аморфних тілах немає, а ближній обмежується першою, зрідка другою координаційною сферами.

В кристалах атоми розташовані правильними рядами, сітками, які складають просторові ґратки, і правильне чергування атомів повторюється для атомів віддалених на будь-яку відстань, тобто існує ближній і дальній порядок.

Іонні, ковалентні і металеві ґратки утворюють дуже важливий клас *координаційних ґраток*, в яких сили зв'язку між центральним атомом і усіма його сусідами в координаційній сфері однакові і молекули в ґратці відсутні.

Якщо в кристалі NaCl будь-який іон, наприклад  $\text{Na}^+$ , обрати за нульовий, то першу координаційну сферу навколо нього утворюють 6 іонів  $\text{Cl}^-$ , що знаходяться у центрах граней елементарної комірки (к. ч. = 6); координаційний многогранник – октаедр (рис. 8.2 а). Другу координаційну сферу утворюють 12 іонів  $\text{Na}^+$  в центрах ребер (к. ч. = 12), координаційний многогранник – кубооктаедр (рис. 8.2 б). Третю координаційну сферу утворюють 8 іонів  $\text{Cl}^-$  у вершинах кубу (к. ч. = 8), координаційний многогранник – куб (рис. 8.2 в). В четвертій координаційній сфері 6 іонів  $\text{Na}^+$  (к. ч. = 6), в 5-й – 24 іони  $\text{Cl}^-$  (к. ч. = 24) тощо. Утворюється шарувата сфера, яка складається з множини концентричних шарів чергування іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ .

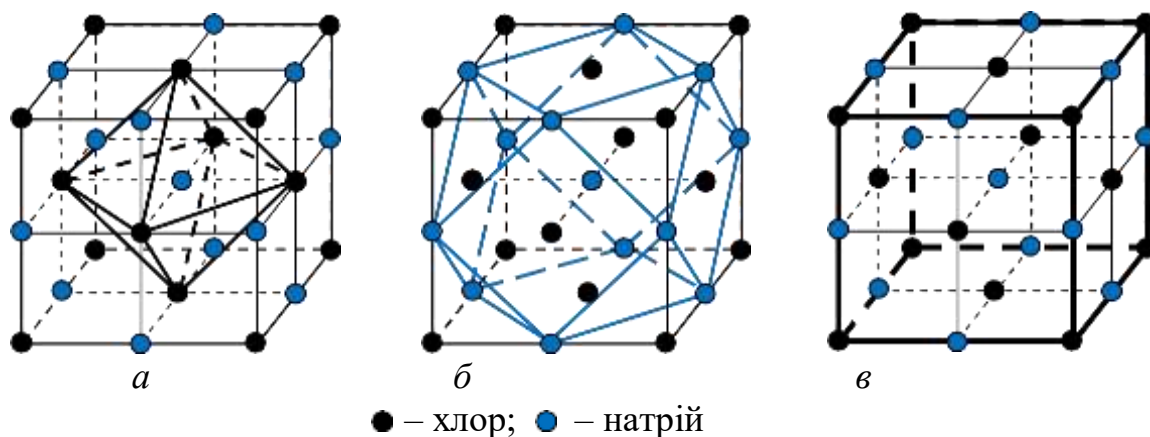


Рисунок 8.2 – Координаційні сфери в структурі NaCl:  
*a* – перша; *б* – друга; *в* – третя

### 3. Число структурних та формульних одиниць.

Важливою характеристикою елементарної комірки речовини є *число структурних одиниць* (ч. с. о.), тобто кількість атомів, що припадає на одну комірку. Відношення чисел структурних одиниць атомів різного виду визначає стехіометричну формулу хімічної сполуки.

Під поняттям “*число формульних одиниць*” (ч. ф. о.) мають на увазі кількість формул (молекул) даної сполуки, що припадають на одну елементарну комірку. *Формула* – це сукупність атомів в формулі, яка показує загальне число атомів в молекулі даної речовини.

Розглянемо визначення числа структурних одиниць на прикладі структури кам’яної солі NaCl, яка має кубічну гранецентровану елементарну комірку. У побудові елементарної комірки приймають участь 14 атомів хлору, які займають положення у вершинах комірки і у центрі кожної грані і 12 атомів натрію, які знаходяться на ребрах і у центрі комірки. Визначаючи число структурних одиниць треба пам’ятати, що в залежності від положення, яке атом займає в комірці, він належить декільком сусіднім коміркам і лише атом у центрі комірки цілковито належить їй.

Атоми у вершинах належать восьми коміркам і поділяються на 8 частин.

Таких атомів вісім, тому їх внесок  $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ ; атоми в центрі грані належать двом коміркам і їх шість, а отже  $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ . Тому

$$\text{ч. с. о. (Cl)} = 1 + 3 = 4.$$

Відповідно атоми натрію, що знаходяться на ребрах належать чотирьом коміркам і їх 12, то  $\frac{1}{4} \times 12 = 3$ . Тоді

$$\text{ч. с. о. (Na)} = 3 + 1 = 4.$$

Отже, щоб побудувати одну елементарну комірку кам'яної солі потрібно не 14 атомів хлору і 13 атомів натрію, а по чотири кожного.

Знаючи формулу сполуки і число структурних одиниць кожного з компонентів сполуки, наприклад, сполуки NaCl, визначити число формульних одиниць можна зрівнявши ліву і праву частини рівняння, в якому в лівій частині компоненти сполуки знаходяться у атомарному стані, а в правій – у молекулярному стані:

$$4\text{Cl} + 4\text{Na} = 4\text{NaCl}, \text{ отже ч. ф. о.} = 4.$$

Числа структурних і формульних одиниць завжди більші за одиницю і приймають цілочисельні значення.

На прикладі елементарної комірки гексагональної сингонії розглянемо як знайти число структурних одиниць для комірки, в якій двогранні кути не прямі (рис. 8.3).

В цій комірці є два типи двогранних кутів:  $60^\circ$  і  $120^\circ$ . Атоми, що лежать в вершинах із двограним кутом  $60^\circ$ , належать 12 коміркам, а отже до однієї комірки від такого атома потрапляє лише  $1/12$  частина. Атоми, що лежать у вершинах із двограним кутом  $120^\circ$ , належать 6 коміркам, а отже до однієї комірки від такого атома потрапляє  $1/6$  частина. Тоді

$$\text{ч. с. о.} = \frac{1}{12} \times 4 + \frac{1}{6} \times 4 = 1.$$

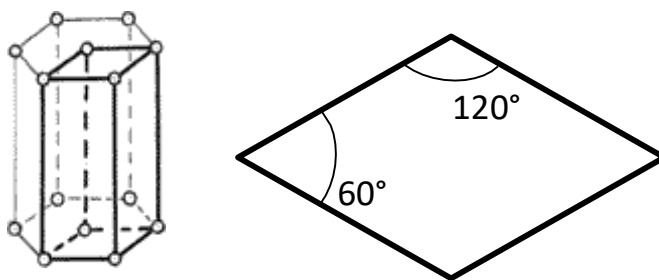


Рисунок 8.3 – Елементарна комірка гексагональної сингонії і її проекція на площину (0001)

## Лекція № 9

### ЩІЛЬНІСТЬ УПАКОВКИ ЧАСТИНОК В СТРУКТУРАХ

1. Щільно упакований шар частинок.
2. Типи порожнин в одно- і двошаровій щільній упаковці.
3. Багатошарові упаковки.

#### 1. Щільно упакований шар частинок.

Рівень вільної енергії речовини у твердій фазі за даної температури є найменшим у порівнянні із рідкою або газоподібною фазами. Необхідною умовою стійкості кристалічної структури є мінімум її потенціальної енергії. Одним з факторів зменшення потенціальної енергії є максимальне зближення структурних одиниць, їх найщільніша упаковка. Тенденція до утворення найщільнішої упаковки властива усім типам кристалічних структур, але набагато сильніше вона виражена в металевих та іонних структурах, де зв'язки не направлені і атоми чи іони можна вважати сферичними.

Якщо такі атоми (іони) одного сорту представити як рівновеликі нестисненні сфери, що притягуються одна до одної, то, дотикаючись, вони будуть заповнюватимуть більшу частину простору. Щонайбільша кількість контактів, тобто максимально можливе координаційне число, забезпечить такій системі мінімум потенціальної енергії. А отже, відповідно до рис. 9.1, у пласкому шарі кожна сфера максимально може бути оточена шістьма подібними сферами (к. ч. = 6) і шістьма порожнинами (лунками), у яких можуть розташовуватись менші за розміром сфери інших сортів.

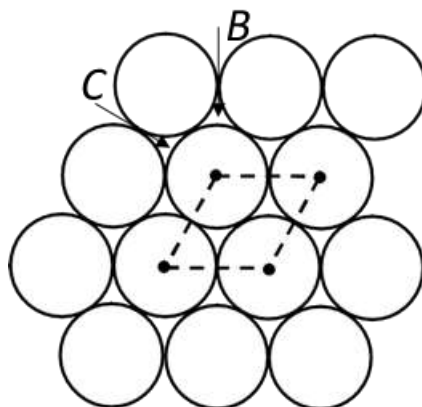


Рисунок 9.1 – Плаский шар щільно укладених сфер

Чим більше координаційне число, тим більше *коефіцієнт компактності* в структурі, який визначається відношенням:

$$K = \frac{\text{об'єм сфер}}{\text{загальний об'єм (сфери + порожнини)}}$$

Перпендикулярно до площини шару проходять: через центр кожної сфери площина симетрії –  $bt$ ; через кожну порожнину –  $3t$ . Елементарна комірка шару – ромб зі стороною, яка дорівнює діаметру сфери. Таке розташування атомів характерне для площин  $\{111\}$  гранецентрованої кубічної структури і площині базису  $(0001)$  гексагональної щільно упакованої структури. Кількість лунок в шарі вдвічі більше кількості сфер. Позначимо сфери літерами „ $A$ ”, лунки – літерами „ $B$ ” і „ $C$ ”; лунки „ $B$ ” – трикутники напрямлені вершинами догори, „ $C$ ” – донизу.

## 2. Типи порожнин в одно- і двошаровій щільній упаковці.

Немає сенсу накладати наступний щільно упакований шар на попередній сфера на сферу ( $A-A$ ), бо упаковка шарів при цьому не буде щільною. Сфери  $A$  другого шару треба покласти або в лунки  $B$ , або в лунки  $C$  (рис. 9.2).

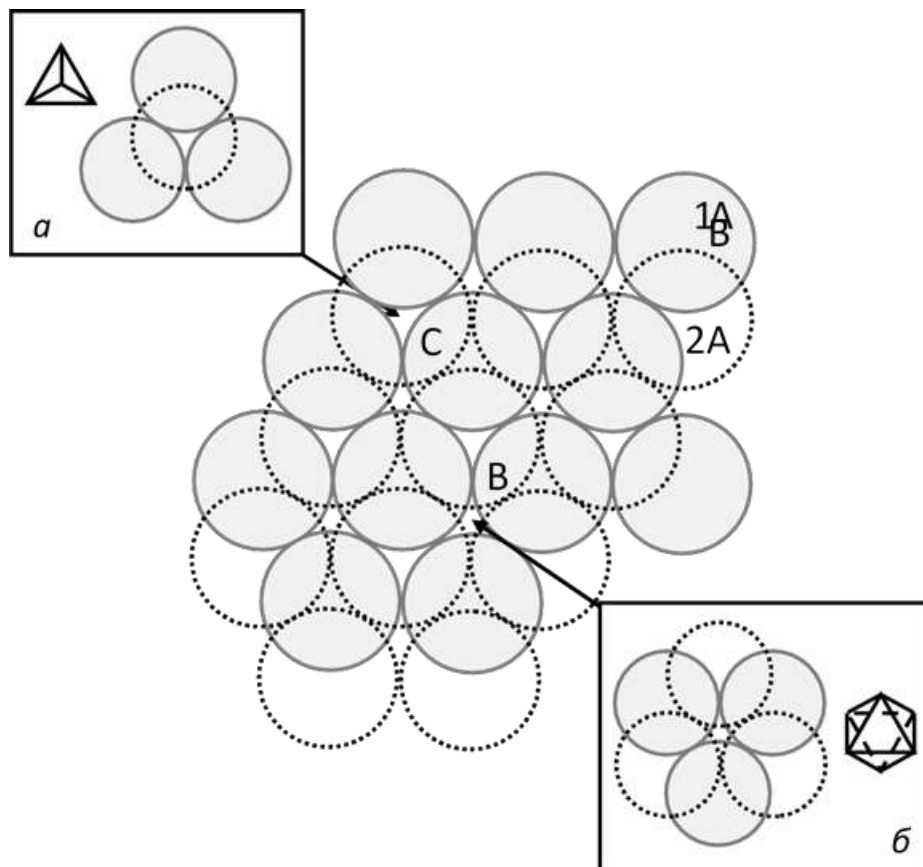


Рис. 9.2. Найщільніше упакування двох шарів зі сфер:  
 $a$  – тетраедричні порожнини  $T$ ;  $b$  – октаедричні порожнини  $O$ .

І якщо лунки першого шару мають однакове координаційне оточення і відрізняються тільки поворотом у площині шару, то в результаті накладання другого щільно упакованого шару утворюються лунки двох типів, які відрізняються координаційним оточенням (рис. 9.2):



- *тетраедричні порожнини T* (рис. 9.2 а), коли над лункою першого шару знаходиться сфера другого шару (або лунка другого шару над сферою першого шару). Порожнина в обох випадках оточена чотирма сферами, центри яких утворюють правильний тетраедр;

- *октаедричні порожнини O* (рис. 9.2 б), коли порожнина другого шару знаходиться над порожниною першого шару і порожнина оточена шістьма сферами, які розташовані у вершинах октаедра.

Накладання другого шару змінює симетрію упаковки: зникають осі *b*, через сфери та порожнини проходять тільки осі *z* і три площини *m*.

### 3. Багат шарові упаковки.

Оскільки в другому шарі є два типи порожнин, то сфери третього шару можна накладати двома методами: або в лунки *T*, або в лунки *O*.

Якщо сфери третього шару покласти в лунки *T*, то кожна сфера шару III буде знаходитись над сферою шару I, і третій шар повторить перший. Відповідно отримуємо упаковку ...*ABABAB*... .

Якщо сферу третього шару накласти на лунки *S*, тобто шар III не повторює шар I, то отримуємо упаковку ...*ABCABCABC*... .

Подальші шари можна накладати за тими ж правилами, отримуючи будь-яке чергування (окрім повторення двох літер). Однак *найщільнішими упаковками* виявляються лише дві:

- двошарові ...*ABABAB*... (рис. 9.3 а) і

- трьохшарові ...*ABCABCABC*... (рис. 9.3 б).

Для обох упаковок коефіцієнт компактності *K* дорівнює 74,05%, тобто сфери займають приблизно 3/4 об'єму.

У двошаровій, або в гексагональній найщільнішій упаковці (ГЦУ) ...*ABABAB*... сфери парного шару розташовані над сферами парного шару, а сфери непарного шару – над сферами непарного. Кожна сфера оточена 12 сферами: шістьма у тій самій площині, трьома знизу та трьома зверху, тобто  $k. ч. = 12$ . Такі упаковки мають наскрізні порожнини типу *O*, які тягнуться із шару у шар як суцільні канали. Цими каналами може проходити дифузія домішок в кристалі.

ГЦУ характерна для таких металів як Mg, Be, Zn, Cd, Te, Ti, Zr, Hf, Sr, Os, для інтерметалідів AgCd, AgCd<sub>3</sub>, AuCd, CuZn<sub>3</sub> тощо. Відношення параметрів комірки *c/a* для такої упаковки дорівнює 1,633.

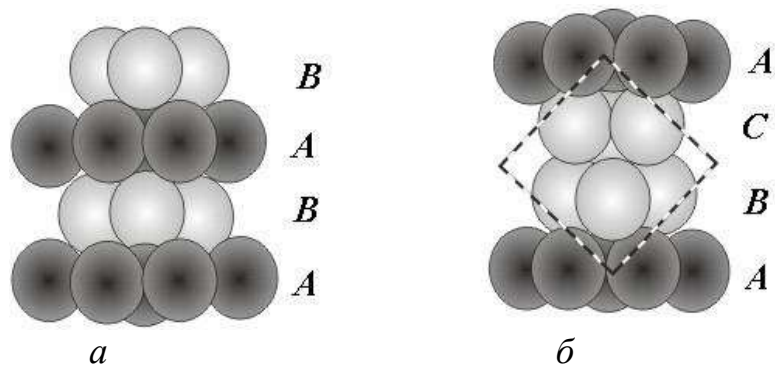


Рисунок 9.3 – Найщільніші упаковки: *a* – двошарова; *б* – трьохшарова.

У трьохшаровій, або кубічній найщільнішій упаковці  $\dots ABCABCABC\dots$  перпендикулярно до шарів найщільнішої упаковки розташована вісь 3. В таких упаковках над порожнинами  $O$  розташовуються порожнини  $T$  і навпаки; суцільні канали з порожнин не утворюються. Лише четвертий шар повторює розташування першого. В результаті сфери розташовуються по вузлам гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК).

Щільно упаковані шари перпендикулярні чотирьом об'ємним діагоналям куба, тобто напрямкам  $\langle 111 \rangle$ . У цій структурі усі площини  $\{111\}$  – найбільш щільно упаковані: атоми дотикаються один до одного вздовж діагоналей граней. Тому в кубічній найщільнішій упаковці не один, а чотири напрямки  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярно яким розташовані шари з найщільнішими упаковками. Координаційне число також дорівнює 12. Щільно упаковану кубічну структуру мають такі метали як Cu, Au, Al, Pb,  $\gamma$ -Fe, Ca, Sr, Th, Nb,  $\alpha$ -Co, Ni.

В порожнинах між найщільніше упакованими сферами металів можуть розташовуватися атоми неметалів Si, C, O, H, N, утворюючи силіциди, карбіди, оксиди, гідриди та нітриди. Найщільніші упаковки справедливі і для іонних сполук: аніони утворюють найщільнішу упаковку, а катіони розміщуються у порожнинах, які вони утворюють.

Двошарова та трьохшарова упаковки є найщільнішими. В усіх інших структурах коефіцієнт компактності  $K < 74,05\%$ . Усі інші щільні упаковки це різні поєднання гексагональної  $\dots ABABAB\dots$  або кубічної  $\dots ABCABCABC\dots$  упаковок.

Існують чотирьохшарові упаковки, п'ятишарові тощо. Відомі структури з багатошаровими упаковками, які складаються з десятків та сотень шарів.

Зі збільшенням кількості шарів збільшується і кількість варіантів кожної  $n$ -шарової упаковки. Так чотирьох- та п'ятишарових упаковок є по одній, шестишарових – дві, семишарових – три, восьмишарових – шість, десятишарових – 16, дванадцятишарових – 43. Для опису упаковки, що складається з будь-якої кількості шарів необхідно всього три літери.

Наприклад, чотирьохшарова упаковка  $\dots ABCABCABC\dots$ , п'ятишарова  $\dots ABCABABCABABCAB\dots$  тощо. Символи з двома однаковими

сусідніми літерами неможливі тому, що таке сполучення значило б, що кулі у сусідніх шарах розташовуються одна над одною, а не в лунках, тобто укладаються не найщільнішим чином.

Координаційне число 12 – обов'язкова ознака найщільнішої упаковки. Сфери кубічної упаковки утворюють координаційний многогранник – кубооктаедр, а сфери гексагональної щільнішої упаковки – гексагональний кубооктаедр.

Об'ємноцентрована кубічна структура (ОЦК) не відповідає найщільнішій упаковці, але близька до неї. Коефіцієнт компактності для ОЦК  $K = 0,68$ , к. ч. = 8. Усі порожнини в ОЦК структурі тетраедричні.

Дослідження тонкої структури кристалів показало, що найщільніші упаковки структурних одиниць (атомів, іонів, молекул) характерні більшості кристалічних структур. А отже, прагнення до здійснення найщільніших упаковок – один з основних принципів структурної кристалографії.

## Лекція №10

### ПЕРЕТВОРЕННЯ В КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ

1. Політипія і політипи.
2. Ізоморфізм і ізоморфні структури.
3. Поліморфізм і види поліморфних перетворень.

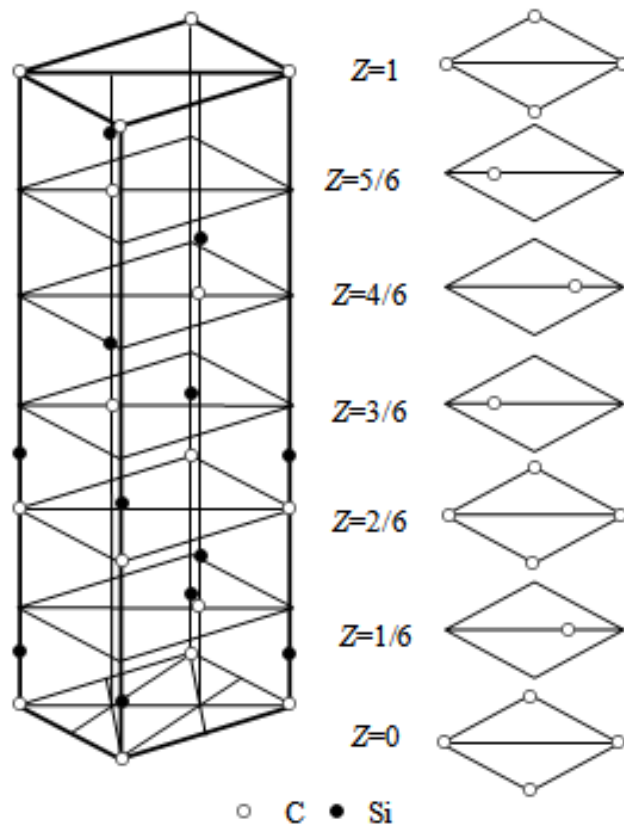
#### 1. Політипія і політипи.

Структури, побудовані з однакових або схожих шарів із різною послідовністю їх чергування, називаються *політипними модифікаціями*, або *політипами*. Симетрія кристалічної структури політипу визначається способом упаковки шарів. Параметри ґраток політипів у площині шару однакові, а в напрямі, перпендикулярному шарам, різні і завжди кратні відстані між сусідніми шарами. Відмінності політипів проявляються не лише у геометрії ґратки, а й у деяких їх фізичних властивостях, особливо оптичних.

Найбільшу кількість політипів виявлено у карбіда силіцію SiC, тобто хімічної сполуки силіцію і карбону ( $A_4B_4$ ) з високою температурою плавлення (більше 2000 °C). Ці кристали мають цінні напівпровідникові властивості. А завдяки виключно високій твердості карбід кремнію широко застосовують в абразивній промисловості. Карбід кремнію має дві модифікації: кубічну типу сфалериту – так званий  $\beta$ -SiC і гексагональну  $\alpha$ -SiC. Саме гексагональна модифікація карбіду кремнію утворює політипи, для неї знайдено більш ніж 50 політипних модифікацій.

На рис. 10.1 представлено структуру  $\alpha$ -SiC. Структура гексагональної модифікації карбіду кремнію складається із паралельних щільно упакованих (к. ч. = 12) шарів атомів силіцію і атомів карбона, які розташовуються на однакових відстанях один від одного перпендикулярно до осі  $b_3$ . Координаційне число карбону за силіцієм і силіцію за карбоном дорівнює 4, координаційний многогранник – тетраedr.

Рисунок  
Елементарна  
комірка структури  
гексагонального  
карбіду кремнію зі  
схемою розподілу  
карбону у шарах



10.1 –

іонов

Упаковка шестишарова із чергуванням шарів ...*B ABCACB ABCACB ABCACB A*... є найрозповсюдженішою упаковкою карбіду кремнію. Окрім неї у цієї речовини зустрічаються політипні модифікації, що представляють собою упаковку з таких же шарів, але з іншим їх чергуванням. Таким чином, параметри  $a$  і  $b$  залишаються незмінними, а параметр  $c$  приймає значення  $nc$ , де  $n$  – період ідентичності чергування шарів у структурі. Для карбіду кремнію відомі політипи, для яких  $n = 4, 6, 15, 21, 33, 51 \dots 192, 270, 400, 594, 1200$ . Для політипа  $594 R$  параметр ґратки  $c = 1500 \text{ \AA}$ .

Політипи характеризують цифрою, яка вказує кількість шарів в елементарній комірці, і літерою, яка вказує на тип комірки:  $nH$  означає структуру з  $n$ -шаровим періодом повторюваності вздовж осі  $c$  і примітивну гексагональну комірку, а  $nR$  – структуру з  $n$ -шаровим періодом повторюваності вздовж осі  $c$  і примітивною ромбоедричною коміркою. Шестишарова комірка карбіду кремнію позначається як  $6H$ .

У кристалів політипних модифікацій дещо відрізняються і фізичні властивості, в основному ті, що залежать від параметра по осі  $c$ . Так величина подвійного заломлення світла прямо пропорційна ступеню ускладнення політипу, тобто параметра  $nc$ .

Політипні модифікації мають і інші речовини, так, наприклад, у монокристалів сульфїду цинку  $ZnS$  їх виявлено більше десятка. Мають політипи і кристали графіту, молибденїту  $MoS_2$ , йодиду і бромїду кадмію ( $CdI_2$ ,  $CdBr_2$ ) тощо. Переважно це кристали із шаруватою структурою.

## 2. Ізоморфізм і ізоморфні структури.

*Ізоморфізм* – це властивість хімічно і геометрично близьких атомів (іонів) заміщувати один одного в кристалічній ґратці, утворюючи кристали змінного складу. *Хімічно близькими* вважаються атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією, *геометрично близькими* – атоми (іони), радіуси або об'єми яких відрізняються не більш ніж на 5–7 %.

Прикладом ізоморфізму може служити випадок ізоморфізму магнезиту  $\text{MgCO}_3$  і сідериту  $\text{FeCO}_3$ . Ці мінерали мають кристали однакової форми. А речовини, що утворюються між  $\text{MgCO}_3$  і  $\text{FeCO}_3$  мають усі проміжні за складом різновиди. Як кажуть, вони утворюють між собою неперервний ряд *твердих (кристалічних) розчинів*. Записують формули таких мінералів, об'єднуючи елементи, які ізоморфно заміщують один одного, дужками і між елементами ставлять кому –  $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{CO}_3$ . Якщо відомі точні кількісні співвідношення цих елементів, то у формулі записують коефіцієнти –  $(\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{1,0}\text{CO}_3$  тощо. У цьому прикладі сума коефіцієнтів за дужками дорівнює сумі коефіцієнтів всередині дужок:  $0,8 + 0,2 = 1,0$ .

У парі магнезит-сідерит радіуси  $\text{Mg}^{2+}$  (0,078 нм) і  $\text{Fe}^{2+}$  (0,082 нм), близькі, хімічні властивості також подібні, обидва метали є двовалентними, тобто нейтральність кристалічної ґратки зберігається.

Типи ізоморфізму розрізняються між собою за характером збереження електронейтральності кристалічної ґратки (за типом компенсації валентностей), за кількістю атомів, що беруть участь в ізоморфних обмінах, за структурним положенням ізоморфних домішок, за ступенем досконалості.

За характером компенсації валентності розрізняють *ізовалентний* і *гетеровалентний* ізоморфізм:

а) за *ізовалентного* ізоморфізму відбувається заміна одного елемента іншим елементом із такою ж валентністю, наприклад, у парі магнезит  $\text{MgCO}_3$  – сідерит  $\text{FeCO}_3$  відбувається заміна  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$ ;

б) у *гетеровалентному* ізоморфізмі беруть участь іони різної валентності. Існує три різновиди гетеровалентного ізоморфізму.

1. *Поява діркових вакансій*. Наприклад, сфалерит  $\text{ZnS}$  з домішками індію ( $\text{In}^{3+}$ ). Місця  $\text{Zn}^{2+}$  у трьох вузлах кристалічної ґратки поступаються місцем двом іонам індію і одній вакансії за схемою  $3\text{Zn}^{2+} \leftarrow 2\text{In}^{3+}$ . Структура мінералу стає дефектною. З'являється діркова вакансія. У фізичній хімії речовини з такими ізоморфними домішками називаються *твердими розчинами віднімання*.

2. *Впровадження додаткового атома у міжвузловий простір*. Прикладом такого ізоморфізму може служити кварц. Наприклад, в аметисті присутні незначні домішки (0,01 %) заліза і лугів. Вважається, що залізо в кристалічній ґратці кварцу займає позиції силіцію, замінюючи його за схемою  $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$ . Катіони лужних металів  $\text{R}^+$  розташовуються у міжвузловому просторі кристалічної ґратки кварцу, компенсуючи валентність. Загальна схема ізоморфізму така:  $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}\text{R}^+$ .

3. *Гетеровалентне заміщення*. Прикладом цього виду ізоморфізму

можуть бути кристали плагіоклазу. Плагіоклаз – це кальціє-натрієві польові шпати змінного складу. Між мінералами  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  і  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  є усі проміжні різновиди складу. Ізоморфізм відбувається за схемою  $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$ , при цьому кількість атомів залишається сталою і електронейтральність кристалічної ґратки зберігається. Атоми натрію і кальцію розташовуються в одних і тих же вузлах ґратки, замінюючи один одного, так само як і атоми силіцію і алюмінію. Цей тип серед гетеровалентного ізоморфізму вважається основним.

Ізоморфізм можна класифікувати також за ступенем досконалості як *досконалий (необмежений)* і *недосконалий (обмежений)*.

*Необмежений* ізоморфізм спостерігається, коли можлива повна заміна одних атомів іншими, тобто можуть існувати два граничних і усі проміжні за складом мінерали, як в ряду магнезит - сідерит.

*Обмежений* ізоморфізм спостерігається, коли кількість ізоморфної домішки не може перевищувати якоїсь границі. Наприклад, корунд і рубін, в якому кількість хрому не може перевищувати 1,5–2 %.

### 3. Поліморфізм і види поліморфних перетворень.

Кристаличний стан відповідає мінімуму енергії речовини. Процес кристалізації, тобто перехід від неупорядкованого стану ( газ, рідина) в упорядкований ( кристал) є фазовим переходом першого роду. При цих переходах відбувається виділення чи поглинання теплоти і змінюються структура та фізичні властивості, які залежать від розміщення атомів у структурі: густина, питома теплоємність, теплопровідність, електропровідність і ін.

Рівноважна кристалічна структура відповідає мінімуму вільної енергії. Але у широкому інтервалі температур і тисків таких мінімумів може бути декілька. Кожному з них може відповідати своя кристалічна структура із властивим їй типом хімічного зв'язку; такого роду структури називаються *поліморфними модифікаціями*. А *поліморфізмом* називається властивість деяких речовин існувати у декількох кристалічних фазах (поліморфних модифікація), які відрізняються за симетрією структури, властивостями, а іноді і типом зв'язку. Поліморфізм простих речовин прийнято називати *алотропією*. Для позначення різних поліморфних модифікацій однієї і тієї ж речовини прийнято літерне позначення  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  тощо.

Загальновідомий приклад існування двох модифікацій олова. Так, за атмосферного тиску та температури нижче  $+13,3$  °C стійкою є кубічна (ГЦК) модифікація  $\alpha$ -олова (сіре олово), яка має структуру типу алмаза. Вище  $+13,3$  °C стійкою є інша модифікація олова –  $\beta$ -олово (біле олово), яка має об'ємноцентровану тетрагональну комірку. Сіре  $\alpha$ -олово крихке і є напівпровідником, біле  $\beta$ -олово пластичне і є типовим металом.

Кожна поліморфна модифікація речовини стабільна лише в своїй області температур і тисків, але в метастабільному, нестійкому стані – в «чужій»

області вона може існувати достатньо довго. Поліморфізм олова є тут хорошим прикладом. Біле олово може переохолоджуватися нижче температури переходу і існувати у вигляді білого металу достатньо довго. Проте його стан буде нестійким, тому зовнішній механічний вплив чи контакт із сірим оловом викликають різкий скачкоподібний фазовий перехід який отримав назву «олов'яної чуми». Перехід з  $\beta$ - в  $\alpha$ -модифікацію олова супроводжується не лише зміною типу хімічного зв'язку з металевого на ковалентний, а і різкою зміною об'єма. Сіре  $\alpha$ -олово розсипається у порошок, так як його лінійне розширення у чотири рази більше за біле  $\beta$ -олово. Це явище отримало назву «олов'яної чуми».

Відомі також поліморфні кристалічні модифікації вуглецю: алмаз та графіт. Поліморфний перехід графіт  $\leftrightarrow$  алмаз теж супроводжується зміною типу зв'язку: в алмазі зв'язки чисто ковалентні, в слоїстій структурі графіта зв'язки між слоями ван-дер-ваальсові, а всередині слоїв – ковалентні.

Алмаз - кубічний, прозорий, найбільш твердий із всіх природніх кристалів, діелектрик.

Графіт – гексагональний, чорний, непрозорий, один із самих м'яких мінералів, добрий провідник електрики.

Густина алмазу більша ніж у графіта: коли алмаз перетворюється в графіт, об'єм матеріалу збільшується на 36%.

При кімнатній температурі і атмосферному тиску стабільною модифікацією є графіт, а алмаз – нестабільна модифікація. Область стабільності алмаза лежить при високих температурах і тисках. Проте швидкість перетворення алмаза в графіт надзвичайно мала і алмаз існує при звичайних умовах у вигляді стійкої модифікації.

При температурі вище 1000 °C алмаз легко і швидко переходить в графіт. В той же час перетворити графіт в алмаз можливо лиш при температурах більших за 3000 °C і тисках до 10<sup>8</sup> Па. Тому намагання синтезувати кристал алмазу завершилися успіхом лише тоді, коли навчилися створювати достатньо високі тиски.

Поліморфне перетворення може бути зворотним – *енантіотропним* (грец. «енантіос» – протилежний, «тропос» – зміна), як наприклад, у заліза.

Для чистого заліза за атмосферного тиску відомо три модифікації:



А може бути одностороннім – *монотропним*: перехід від нестійкої модифікації до стійкої. Так, ромбічна модифікація CaCO<sub>3</sub> (арагоніт) за температури 400 °C не зворотно перетворюється в тригональну (кальцит).

Якщо речовина має декілька поліморфних модифікацій, то останні можуть бути або енантіотропними, або монотропними, або одні енантіотропними, інші монотропними по відношенню до перших.

Так поліморфне перетворення карбону є енантіотропним. За температури 1000 °C алмаз легко переходить у графіт. У той же час перехід графіту в алмаз



може відбутись лише при температурі вище 3000 °С і тиску  $10^8$  Па.

Суттєвий вплив на поліморфні перетворення мають домішки, вони можуть або прискорювати, або затримувати, або перешкоджати проходженню перетворення. Так добавка 0,001 % вісмуту перешкоджає за низьких температур переходу білого  $\beta$ -олова в сіре  $\alpha$ -олово; прискорює цей процес добавка 0,1% алюмінію; у той же час добавка 0,75% германію стабілізує сіре  $\alpha$ -олово до температури +60 °С.

М. Бюргер (1951 р.) поділив поліморфні структурні перетворення на чотири групи.

1. Перетворення в першій координаційній сфері – змінюється координаційне число. Це призводить до порушень у розташуванні найближчих сусідів і створенню нового типу ґратки.

2. Перетворення в другій координаційній сфері – змінюється число дальніх сусідів, а число ближніх – зберігається, тобто координаційне число першої сфери лишається незмінним.

3. Перетворення з розупорядкуванням (перехід порядок  $\rightarrow$  безлад). Так, у гранецентрованій ґратці сплаву CuAu вище 408 °С позиції у центрах граней займають атоми Cu і Au статистично (змішані кристали), у той час як нижче цієї температури настає упорядкування (рис. 10.2), ґратка стає простою із чергуванням шарів із атомів кожного сорту. При цьому утворюється, так звана, надструктура із суттєво іншими тепловими, електричними і механічними властивостями у порівнянні із неупорядкованою структурою.

4. Перетворення зі зміною типу зв'язку, наприклад, алмаз  $\rightarrow$  графіт, або  $\alpha$ -олово і  $\beta$ -олово.

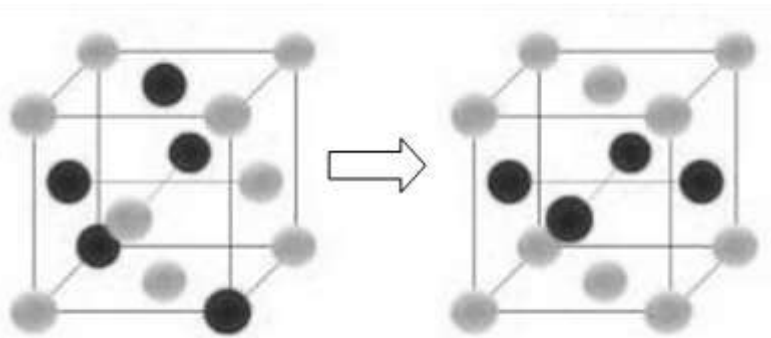


Рисунок 10.2 – Перехід безлад  $\rightarrow$  порядок на прикладі CuAu

## МОДУЛЬ 3. ФІЗИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ

### Лекція №11

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ

1. Рентгенографія.
2. Електронографія.

##### 1. Рентгенографія.

Для дослідження структури кристалів використовують явище дифракції електромагнітних хвиль. Зокрема, це методи рентгенографії та електронографії.

Так як грані кристалічних многогранників відповідають площинам складеним з матеріальних частинок (сіткам), то кути між гранями відповідають кутам між пласкими сітками в структурі кристала. Якщо раніше, до відкриття дифракції рентгенівських променів і розробки методів рентгеноструктурного аналізу кристалічні речовини характеризували і відрізняли одну від одної за кутами між їх гранями, визначеними за допомогою приладу гоніометра, то тепер ці кути вимірюють за допомогою рентгенограм, для чого не обов'язково мати великий кристал з правильним зовнішнім огранюванням, а досить крупинки кристалічної речовини.

Оскільки довжини хвиль рентгенівського випромінювання співмірні міжатомним відстаням (відстаням між пласкими сітками) у кристалічних структурах, то кристали представляють собою природні дифракційні ґратки для цих променів.

Коли пучок монохроматичних рентгенівських променів  $S_0$  падає на сімейство паралельних атомних площин під кутом  $\theta$ , то він відбивається від системи площин як пучок дифракційних променів  $S$  (рис. 11.1).

Відбиті промені підсилюють один одного, якщо відповідно до умови інтерференції різниця ходу  $\Delta$  між ними буде дорівнювати цілому числу довжин хвиль, тобто

$$\Delta = n\lambda,$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$  і  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів.

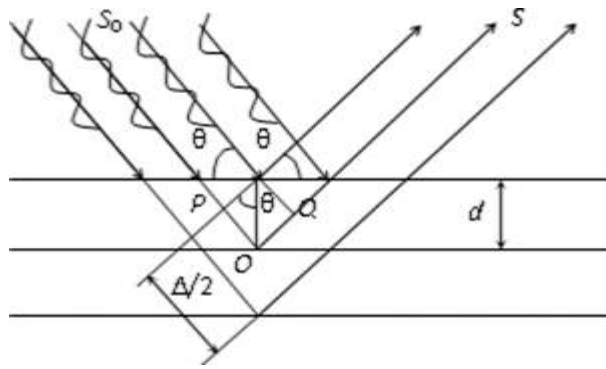


Рисунок 11.1 – Схема падіння і відбиття рентгенівських променів атомними площинами

З креслення видно, що різниця ходу між променями, що падають і що відбиваються дорівнює

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

Щоб хвилі, які розсіяні двома сусідніми плоскими сітками (а отже, і всім сімейством плоских паралельних сіток), дали максимум інтенсивності, необхідно виконання умови Вульфа – Бреґга:

$$2d\sin\theta = n\lambda.$$

Інакше кажучи, якщо промінь з довжиною хвилі  $\lambda$  падає на сукупність паралельних атомних площин, які відстоять одна від одної на відстані  $d$ , то він породжує дифракційний промінь, що йде так, як ішов би промінь, відбитий під кутом  $\theta$ . Таким чином, за певних кутів падіння плоскі сітки в структурі кристала можуть “відбивати” рентгенівські промені. Ці відбиття (точніше, максимуми інтенсивності дифракційних променів) можна зареєструвати на рентгенівській плівці або за допомогою лічильників квантів.

Симетричний, закономірний візерунок на рентгенограмі відображає симетрію і закономірність структури кристала і дає можливість вимірювати відстані між атомними площинами і кути між ними, які для кристалів є кутами між його гранями. За рентгенограмами на підставі умови Вульфа – Бреґга можна вивчати структури кристалів, знаходити міжплощинні відстані  $d$ .

Існує декілька методів рентгеноструктурних досліджень: *метод Лауе*; *рентгенодифрактометричний метод*; *метод Дебая-Шерера*.

У *методі Лауе* використовується нерухомий монокристал і безперервний (суцільний) спектр рентгенівського випромінювання, тобто варіюється довжина хвилі рентгенівського випромінювання. Монокристал працює як спектральний прилад: з усього безперервного спектру рентгенівського випромінювання вибираються тільки ті довжини хвилі, для яких при заданій орієнтації монокристала виконується умова Вульфа-Бреґга.

Кутовий розподіл дифрагованого випромінювання на екрані (рис. 11.2) має вигляд окремих дифракційних плям (лауєграма).

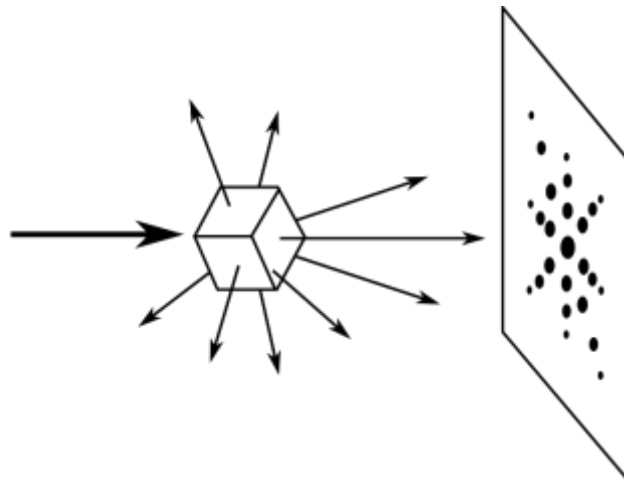


Рисунок 11.2 – Метод Лауе

У рентгенодифрактометричному методі використовують рентгенівський дифрактометр (рис. 11.3). Рентгенівський дифрактометр – це прилад для одночасної реєстрації інтенсивності і напрямку (кута розсіяння) дифрагованих рентгенівських променів. Рентгенівський дифрактометр складається з джерела рентгенівського випромінювання, рентгенівського гоніометра, в який поміщують досліджуваний зразок, детектора випромінювання і електронного вимірювально-реєструвального пристрою.

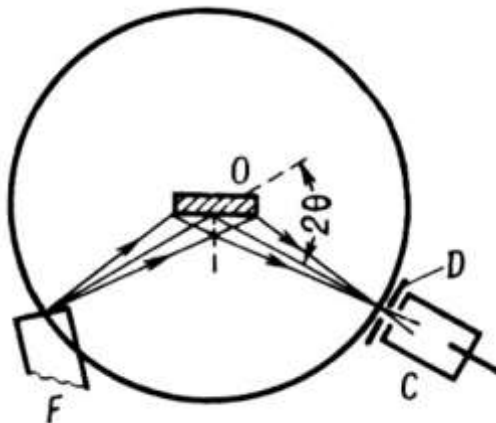


Рисунок 11.3 – Рентгенівський дифрактометр

Детектором випромінювання служить лічильник квантів (іонізаційна камера, пропорційні лічильники і сцинтиляційні лічильники). На лічильник виводиться послідовно кожен дифракційний промінь, що досягається переміщенням лічильника навколо зразка в процесі виміру. Рентгенівський дифрактометр дозволяє вимірювати інтенсивності дифрагованого в заданому напрямі рентгенівського пучка і кути дифракції  $2\theta$ .

*Метод Дебая-Шеррера* – метод дослідження структури дрібнокристалічних матеріалів за допомогою дифракції рентгенівських променів (метод полікристала). Названий на ім'я П. Дебая і німецького фізика П. Шеррера, що запропонували цей метод в 1916. Вузький паралельний пучок монохроматичних рентгенівських променів, падаючи на полікристалічний

зразок і відбиваючись від кристалів, з яких він складається, дає ряд коаксіальних дифракційних конусів (рис. 11.4).

Віссю конусів служить напрям первинного пучка рентгенівських променів. Вершини їх лежать усередині досліджуваного об'єкту, а кути розкриття конусів визначаються згідно з умовою Вульфа-Брегга.

Інтенсивність і положення дифракційних конусів фіксуються на фотоплівці або одним із іонізаційних методів. При попаданні дифрагуючих променів на фотоплівку вони залишають слід у вигляді ряду дифракційних ліній, форма яких залежить від геометрії рентгенозйомки: взаємного розташування зразка, фотоплівки і пучка рентгенівських променів, що падає.

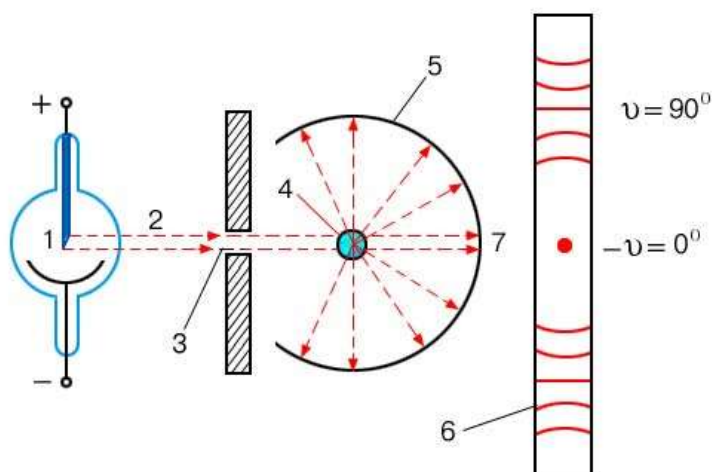


Рис. 11.4. Схема зйомки рентгенограми по методу Дебая - Шеррера:

1 – рентгенівська трубка; 2 – пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання; 3 – діафрагма (щілина); 4 - кристал; 5 - фотоплівка; 6 - рентгенограма; 7 - слід, що залишається променями, що проходять кристал наскрізь.

## 2. Електронографія.

Оскільки рентгенівські промені мають велику проникаючу здатність за їх допомогою досліджують масивні кристали, а електронні промені використовують для дослідження тонких кристалічних плівок.

Тонкі плівки ( $d = 10^{-9} - 10^{-6}$  м) знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Їх роль в науково-технічному прогресі надзвичайно велика. Найважливіші завдання, які вирішуються плівковим матеріалознавством це отримання плівкових матеріалів з широким спектром властивостей (електрофізичних, механічних, оптичних) та розвиток методів синтезування плівкових систем з наперед заданими властивостями.

З тонкими плівками пов'язані такі галузі промисловості, як:

- металообробка – на робочий інструмент наносять покриття, яке забезпечує його зносостійкість;
- нанесення декоративних і захисних покриттів;

- мікротехнологія і виробництво мікроелектронних пристроїв – виготовлення функціональних шарів;

- оптика – отримання просвітлюючих і відбиваючих покриттів.

Тонкі плівки – це особливий вид стану конденсованої речовини. За своєю структурою і властивостями плівки можуть істотно відрізнятися від своїх масивних аналогів. Відмінність обумовлена специфікою їх формування: тонкі плівки отримують при конденсації молекулярних потоків речовини на підкладці (на поверхні твердого тіла). Крім того, на властивості тонкоплівкових матеріалів впливають розмірні ефекти. Зміна властивостей пояснюється збільшенням ролі поверхні при зменшенні об'єкта, оскільки об'єм  $V$  тіла змінюється пропорційно кубу лінійних розмірів, а площа  $S$  поверхні – квадрату. Відповідно, відношення  $S/V$  веде себе пропорційно  $1/r$ . Тому, сили поверхневого натягу, які в масивних зразках не відіграють суттєвої ролі, в наноб'єктах стають суттєвими. А, оскільки вони діють в приповерхневому шарі, їх дію можна розглядати, як прикладення зовнішнього тиску, який може змінити, зокрема, температуру плавлення і міжплощинні відстані.

Структурні та фазові дослідження на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) є важливими при вивченні властивостей тонких плівок. ТЕМ дозволяє отримувати пряме зображення об'єкта за допомогою електронного променя. Техніка просвічування електронами тонких об'єктів дозволяє отримувати розділення до 0,08 нм. Це суттєво перевищує можливості оптичного мікроскопа і пояснюється збільшенням роздільної здатності приладу при зменшенні довжини хвилі  $\lambda$  електромагнітного випромінювання. Згідно з гіпотезою де-Бройля електрон має властивості електромагнітної хвилі з  $\lambda = h/mv$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі,  $h$  – стала Планка,  $m$  – маса електрона,  $v$  – швидкість електрона. Прискорюються електрони в сильному електричному полі, тому довжина хвилі електрона залежить від величини прискорюючої напруги  $U$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2E_0})}}, \quad \text{де}$$

$m_0$  – маса спокою електрона,  $e$  – заряд електрона,  $E_0 = m_0c^2$  – енергія спокою електрона. За формулою можна обчислити довжину хвилі електрона для різних значень прискорюючої напруги:

Таблиця 2 – Довжина хвилі електрона при різних значеннях прискорюючої напруги

U (кВ)	v/c	$\lambda$ (пм)
100	0,548	3,70
300	0,776	1,97
1000	0,941	0,87

Дифракційна картина утворюється внаслідок інтерференції електромагнітних хвиль, відбитих від кристалографічних площин кристалу і підлягає закону Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = \lambda,$$

де  $d$  – міжплощинна відстань;  $\theta$  – кут ковзання (рис. 11.5);  $\lambda$  – довжина хвилі.

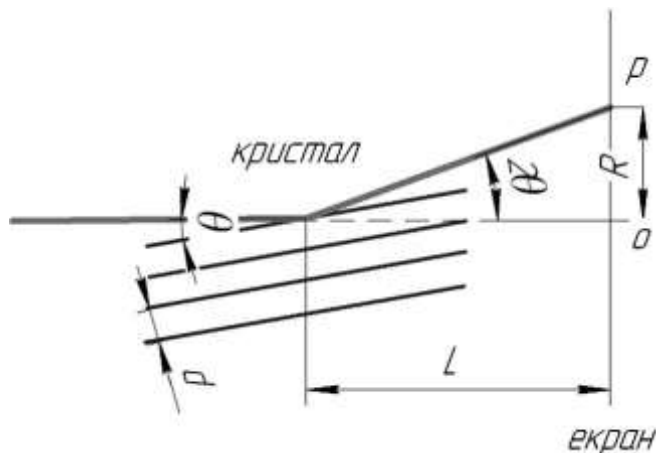


Рисунок 11.5 – Дифракція електронів на кристалі

Враховуючи, що кут  $\theta$  дуже малий можемо наближено вважати, що  $\sin\theta \sim \theta$ , а  $2\theta \sim R/L$  (рис.3). Тоді формула (2) набуде вигляду:

$$d \frac{R}{L} = \lambda,$$

де  $L$  – відстань від кристалу до екрана;  $R$  – відстань максимуму дифракційної картини  $P$  від її центра  $O$ .

У полікристалічному зразку окремі кристали мають різну орієнтацію один відносно одного, тому дифракційна картина, в цьому випадку, матиме вигляд концентричних кілець різного радіуса  $R$  відносно її центра  $O$  (рис.11.6).

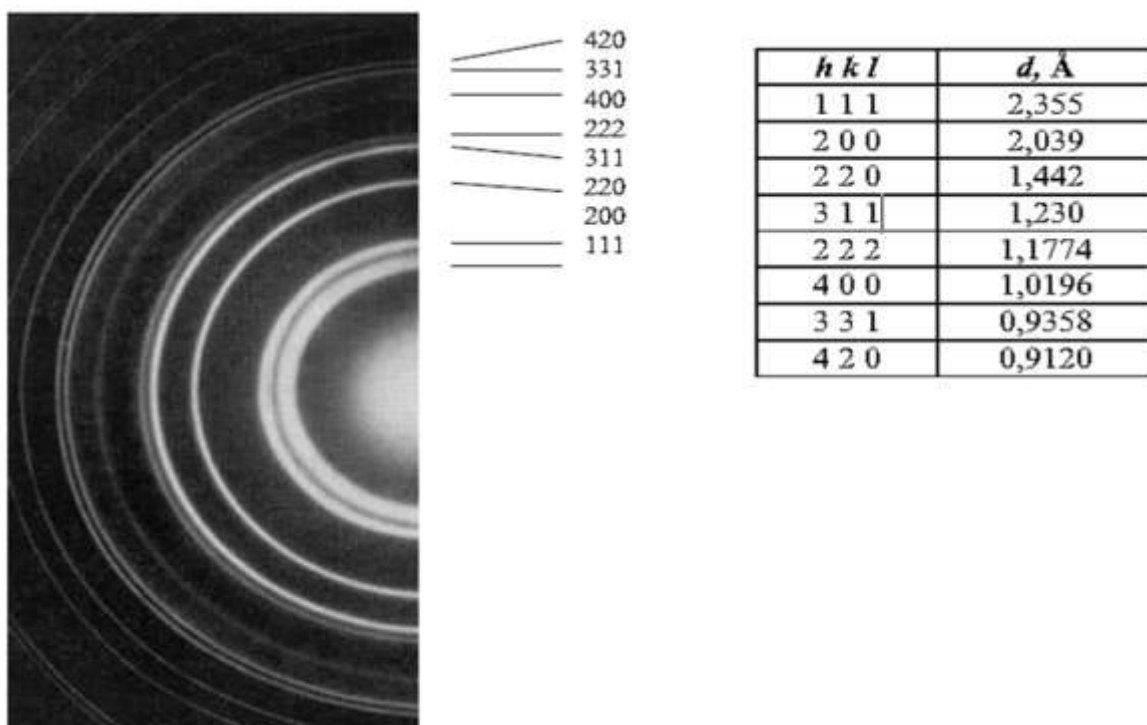


Рисунок 11.6 – Дифракційна картина від полікристалічного зразку



## Лекція №12

### ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ

1. Точкові дефекти.

2. Лінійні дефекти.

*Дефекти у кристалах*— субмікродефекти у вигляді порушення періодичності розміщення атомів або іонів у реальних кристалах. Виникають як під час росту кристалів, так і після їх утворення в результаті теплового, механічного, радіаційного, електричного, магнітного та інших впливів.

#### 1. Точкові дефекти.

*Точкові* дефекти кристалічної ґратки :

– пустий вузол, створений внаслідок випадання з ідеальної ґратки атома або йона;

– власний атом або йон ґратки, розташований між її вузлами;

– чужорідний атом або йон, розташований між вузлами ґратки;

– чужорідний атом, який заміщає власний атом ґратки;

– йон у ґратці в нормальному стані, але з аномальним зарядом.

*Пара Френкеля* — два точкові дефекти кристалічної ґратки: вакансія та міжвузловий атом, які утворюються одночасно, коли один із атомів вибивається з вузла кристалічної ґратки (рис. 12.1). Пари Френкеля здебільшого утворюються при опроміненні кристалів високоенергетичними частинками.

*Дефект Шоткі* — дефект кристалічної ґратки, система вакансій, яка зберігає стехіометричний склад кристалу. Наприклад, у кристалі NaCl дефект Шоткі — відсутність аніона і катіона (рис. 12.2).

Дефекти у кристалах істотно впливають на їхні фізичні, механічні, електричні, магнітні, фотоелектричні та інші властивості. Так, точкові дефекти, які в напівпровідниках можуть бути донорами або акцепторами і генерувати носії струму (електрони і дірки), зумовлюють домішкову електропровідність (рис. 12.3).

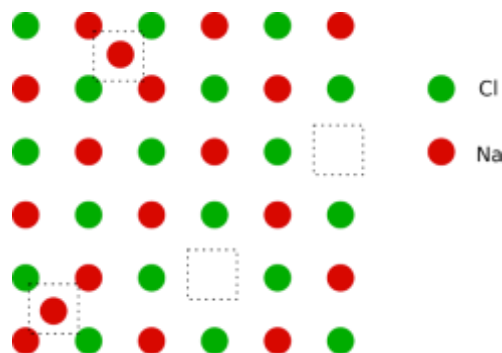


Рисунок 12.1 – Схематичне зображення двох пар Френкеля в кристалічній ґратці типу NaCl

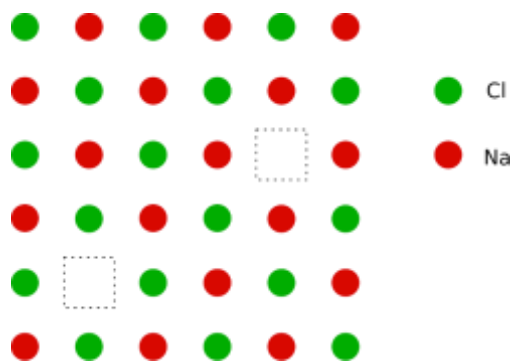


Рисунок 12.2 – Ілюстрація дефекта Шоткі

*Напівпровідник n-типу* — напівпровідник, в якому основні носії заряду електрони провідності. Для того, щоб отримати напівпровідник n-типу, власний напівпровідник легують донорами. Здебільшого це атоми, які мають на валентній оболонці на один електрон більше, ніж атоми напівпровідника, який легується. При не надто низьких температурах електрони зі значною ймовірністю переходять із донорних рівнів у зону провідності, де їхні стани делокалізовані й вони можуть вносити внесок у електричний струм.

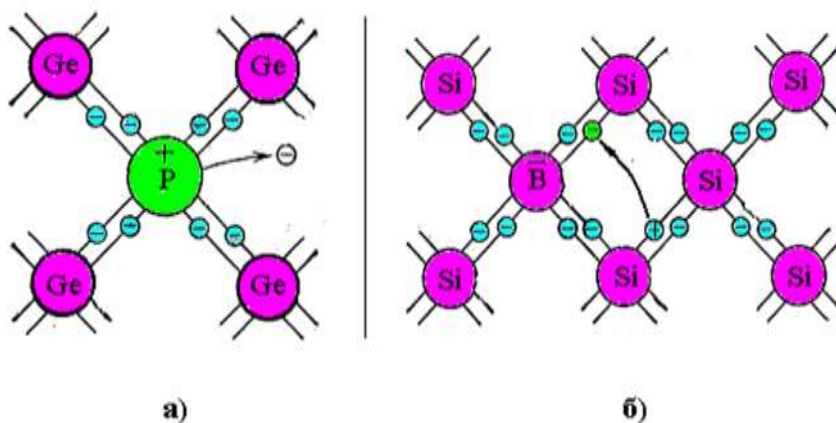


Рисунок 12.3 – Схеми утворення носіїв струму домішками:  
а) донорною; б) акцепторною

Кількість електронів у зоні провідності залежить від концентрації донорів, енергії донорних рівнів, ширини забороненої зони напівпровідника, температури, ефективної густини рівнів у зоні провідності. Здебільшого легування проводиться до рівня  $10^{13}$  —  $10^{19}$  донорів на  $\text{см}^3$ . При високій концентрації донорів напівпровідник стає виродженим.

*Напівпровідник p-типу* - напівпровідник, в якому основними носіями заряду є дірки. Напівпровідники p-типу отримують методом легування власних напівпровідників акцепторами. Для напівпровідників четвертої групи періодичної таблиці, таких як кремній та германій, акцепторами можуть бути домішки хімічних елементів третьої групи.

Наприклад, якщо кремній легувати 3-валентним індієм, то для утворення зв'язків з кремнієм у індію не вистачає одного електрона, тобто утворюється

дірка. Змінюючи концентрацію індію, можна в широких межах змінювати провідність кремнію, створюючи напівпровідник із заданими електричними властивостями. Такий напівпровідник називається напівпровідником р-типу, основними носіями заряду є дірки, а домішка індію, що утворює дірку, називається акцепторною.

Концентрація дірок у валентній зоні визначається температурою, концентрацією акцепторів, положенням акцепторного рівня над верхом валентної зони, ефективною густиною рівнів у валентній зоні.

В іонних кристалах внаслідок взаємодії точкових дефектів з електронами утворюються так звані *F-центри забарвлення* (рис. 12.4), які поглинають світло у видимій ділянці спектра.

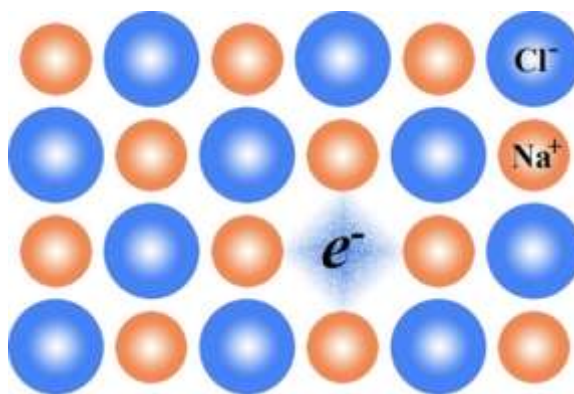


Рисунок 12.4 – F-центр в NaCl

Аніонна вакансія залишає порожнину, оточену додатньо-зарядженими катіонами. Цей надлишок додатнього заряду притягує до себе електрони, створюючи домішковий рівень, енергія якого відповідає оптичному випромінюванню у видимому діапазоні. F-центри зумовлюють появу додаткових смуг в спектрах поглинання іонних кристалів за високих температур, що призводить до їхнього забарвлення. Так, за нагрівання у власній парі кристали NaCl стають жовтими, кристали KCl — синіми. Саме завдяки цьому забарвленню F-центри отримали свою назву. F-центри можуть виникати при опроміненні іонних кристалів високоенергетичними зарядженими частинками.

## 2. Лінійні дефекти.

*Дислокація* — лінійний дефект у кристалі. Розрізняють *крайові* й *гвинтові* дислокації. Кожна дислокація характеризується вектором Бюргера.

*Крайову* дислокацію можна уявити собі як додаткову напівплощину атомів, яку називають екстраплощиною, вставлену в кристалічну ґратку (рис. 12.5).

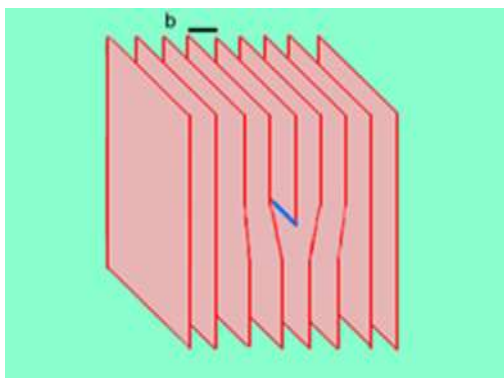


Рисунок 12.5 – Схематичне зображення крайової дислокації

Лінія, що відділяє дефектну область кристала від бездефектної, називається *лінією дислокації*. Проста наочна модель крайової дислокації - книга, у якої від однієї з внутрішніх сторінок відірвана частина. Тоді, якщо сторінки книги уподібнити атомним площинам, то край відірваної частини сторінки моделює лінію дислокації. Крайова дислокація — дислокація, для якої вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації.

*Вектор Бюргерса* - векторна характеристика дислокації. Позначається зазвичай літерою  $b$ . Для визначення вектора Бюргерса потрібно порівняти між собою кристалічну ґратку без дислокації і з нею. Якщо уявити собі замкнутий контур (контур Бюргерса) у ідеальній ґратці, то присутність дислокації розімкне його. Вектором Бюргерса називається вектор, який з'єднує точки розриву.

Знак вектора Бюргерса визначається за правилом правого гвинта. Спочатку вибирають довільний напрям вздовж лінії дислокації. Потім контур Бюргерса будують за правилом правого гвинта, відносно вибраного напрямку. Вектор Бюргерса направлений від кінцевої точки обходу до початкової.

*Гвинтова дислокація* виникає в кристалі при зсуві одної частини кристала відносно іншої. Гвинтову дислокацію можна наочно уявити собі, якщо розрізати кристалічну ґратку по півплощині і зсунути зовнішні края ґратки на відстань, що дорівнює відстані між атомними площинами (рис. 12.6).

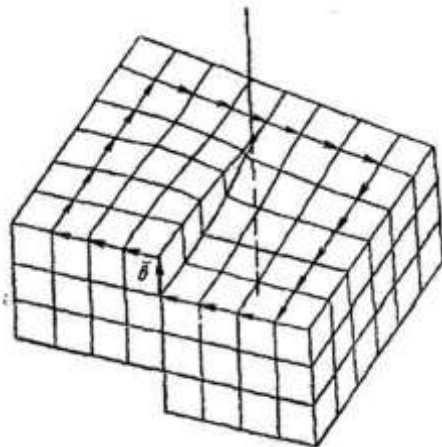


Рисунок 12.6 – Гвинтова дислокація

У випадку гвинтової дислокації жодна атомна площина не закінчується всередині кристалу. Самі атомні площини практично паралельні і з'єднуються між собою таким чином, що фактично кристал складається із єдиної атомної площини, закрученої гвинтом. На кожному обороті площа піднімається на одну міжплощинну відстань. Лінія гвинтової дислокації проходить через вісь гвинта. Для гвинтової дислокації вектор Бюргерса паралельний лінії дислокації.

Так само як і для крайової дислокації, у випадку гвинтової дислокації, викривлення ґратки зосереджені поблизу лінії дислокації у вузькій області діаметром у декілька міжатомних шарів. Величина й напрямок вектора Бюргерса визначають поля напружень навколо дислокації.

Дислокації в матеріалах напівпровідникової електроніки призводять до погіршення властивостей матеріалів, тому кристали намагаються виростити з якомога меншою густиною дислокацій. З іншого боку, дислокації покращують пластичність сталей, тож залізо кують, щоб збільшити густину дислокації у ньому.

## Лекція №13

### МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ

1. Метод Вернейля.
2. Метод Бриджмена.
3. Метод Чохральського.
4. Зонна плавка.
5. Гідротермальний синтез.

#### 1. Метод Вернейля.

*Метод Вернейля* - спосіб вирощування монокристалів з температурою плавлення в межах 1173-2773 К, що використовується для створення штучних коштовних каменів, переважно синтетичних рубінів і сапфірів.

Як рубін, так і сапфір складаються в основному з оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , забарвлення породжується малими домішками інших оксидів металів. По методу Вернейля, суміш оксидів розплавляється у вогні воднево-кисневого пальника (печі Вернейля), краплі, що вийшли, в процесі охолодження утворюють кристал.

Шихта (суміш початкових матеріалів в певній пропорції, що підлягає переробці) подрібнюється до часток розміром 1-20 мкм і засипається у бункер з отворами на дні. З вібруючого бункера порошок потрапляє в піч через отвори, разом з ним в піч подається кисень (рис. 13.1). Порція порошку і кисень йдуть по трубці.

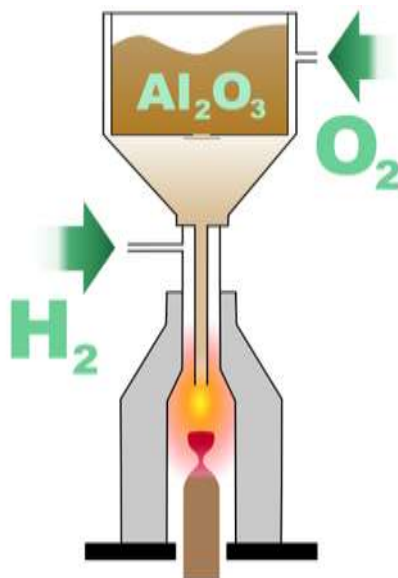


Рисунок 13.1 – Спрощена схема методу Вернейля

З іншої трубки подається водень. У печі водень згорає, розплавляючи шихту. Розплав наращує кристал приманки. У міру зростання кристала приманка опускається вниз, щоб верхня грань кристала завжди залишалася на одному рівні. Кристал обертається, для рівномірного зростання і прогрівання.

Кристал росте у формі конуса, що спочатку розширюється, а потім

набуває форму циліндра. Метод дозволяє отримати довгі кристали зі швидкістю декілька міліметрів в годину, але вимагає узгоджувати витрату шихти, подання газів і швидкість обертання кристала.

## 2. Метод Бриджмена.

*Метод Бриджмена*, або метод спрямованої кристалізації, полягає в тому, що через піч (рис. 13.2), що має нерівномірний розподіл температури по довжині, рухається ампула з матеріалом (можлива нерухома ампула і піч, що рухається). Ампула має загострений кінець для виключення утворення великого числа зародків.

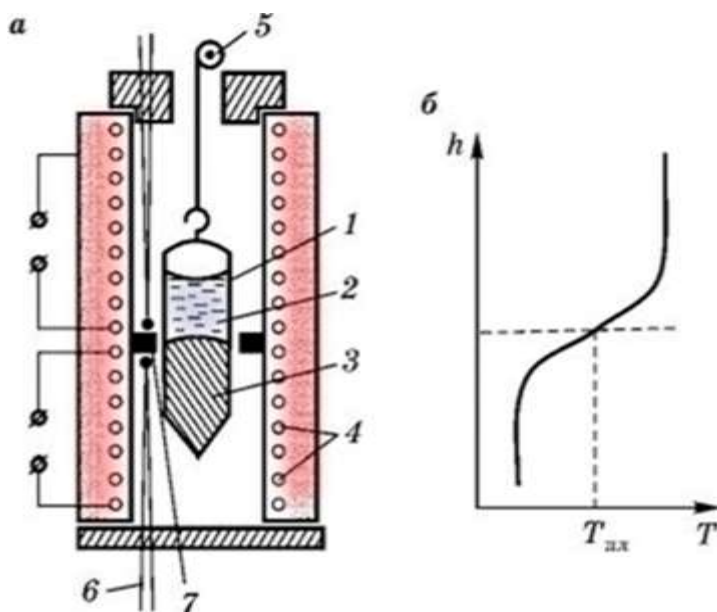


Рисунок 13.2 – Схема методу Бриджмена (а) і розподіл температури по висоті печі (б): 1 - контейнер (ампула); 2 - розплав; 3 - кристал; 4 - нагрівач; 5 - пристрій для переміщення контейнера; 6 - термопара; 7 – екран

Кристалізація цим методом здійснюється в контейнері у двох режимах: або при переміщенні контейнера з речовиною через зону розплавлення, або при плавному зниженні температури в умовах постійного градієнта температурного поля.

При вертикальному переміщенні контейнера монокристали можуть вирости при спонтанному зародженні або на приманку. У разі спонтанного зародження дну контейнера надають конічної форми. Тигель з розплавом переміщається в печі з високотемпературної області в низькотемпературну. В результаті цього на дні конусоподібного тигля починається кристалізація, і завдяки геометричному відбору зростає один монокристал, що має форму посудини. Отже решта розплаву при затвердінні (кристалізації) повністю приймає орієнтацію зародка утворюючи єдиний монокристал.

### 3. Метод Чохральського.

*Метод Чохральського* - метод вирощування монокристалів шляхом витягування їх вгору від вільної поверхні великого об'єму розплаву з ініціацією початку кристалізації шляхом приведення кристала приманки (чи декількох кристалів) заданої структури і кристаліграфічної орієнтації в контакт з вільною поверхнею розплаву (рис. 13.3).

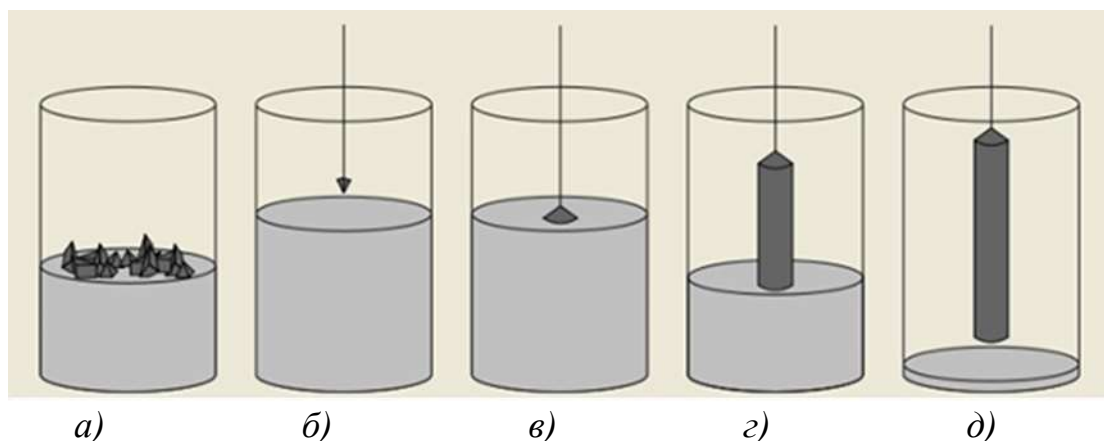


Рисунок 13.3 – Схема методу Чохральського:

а) плавлення; б) введення затравки; в) початок вирощування кристалу; г) витягування кристалу; д) вирощений монокристал і залишок розплаву

У тигель завантажується шихта (наприклад: кремній) і починається процес плавлення до певної температури, яка вища за температуру плавлення (для кремнію - 1415 градусів). Потім в розплав вводиться приманка, витримується деякий час і починає підніматися, обертаючись і витягуючи монокристал. Тигель обертається в протилежному напрямку, оптимізуючи масообмін в розплаві. Після того, як кристалізація на кінці приманки розпочалася, росте циліндр монокристала. Діаметр кристала регулюється зміною швидкості витягування монокристалу, або зміною температури розплаву.

Метод Чохральського має переваги в порівнянні з аналогічними методами зростання монокристалів. Одно з найважливіших переваг цього методу - постійність швидкості зростання. Це сприяє отриманню бездислокаційних монокристалів з правильною орієнтацією, впорядкованою кристалічною структурою, певними оптичними і електричними параметрами, високою чистотою монокристала і іншими властивостями.

Витягування монокристала у вільному просторі дозволяє виключити утворення паразитних зародків на стінках тигля, що призводить до порушення структури кристалічної решітки монокристала і утворення дефектів. Ріст без контакту із стінками тигля не допускає попадання домішок в монокристал.

Обертання приманки і тигля в різні боки дозволяє оптимізувати масообмін в розплаві і трохи скоротити нерегулярну конвекцію і концентраційне переохолодження в розплаві, які впливають на формування



структури монокристалу і адсорбцію домішок.

#### 4. Зонна плавка.

*Зонная плавка* (зонна перекристалізація) - метод очищення твердих речовин, ґрунтований на різній розчинності домішок в твердій і рідкій фазах (рис. 13.4).

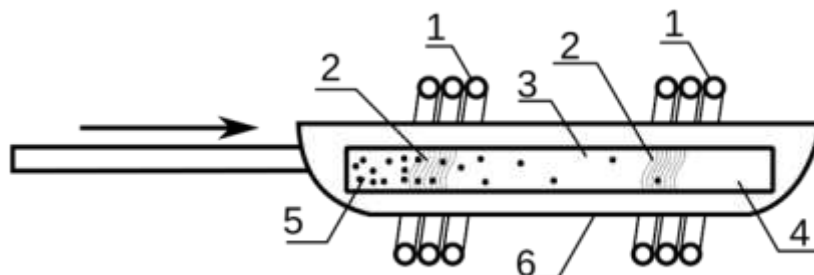


Рисунок 13.4 – Схема пристрою для зонної плавки германію :  
1 - індукційні котушки; 2 - розплавлені зони; 3 - очищений германій; 4 - надчистий германій; 5 - германій з підвищеним вмістом домішок; 6 - графітовий човник

Метод є різновидом спрямованої кристалізації, від якої відрізняється тим, що в кожен момент часу розплавлена лише деяка невелика частина зразка. Така розплавлена зона пересувається за зразком, що призводить до перерозподілу домішок. Якщо домішка краще розчиняється в рідкій фазі, то вона поступово накопичується в розплавленій зоні, рухаючись разом з нею. В результаті домішка скупчується в одній частині початкового зразка.

#### 5. Гідротермальний синтез.

Особливим методом кристалізації з розчинів є *гідротермальний синтез* - отримання кристалів неорганічних речовин в умовах, що моделюють процеси утворення мінералів в земних надрах. Метод заснований на залежності розчинності речовини у водних розчинах кислот і лугів від тиску й температури. Необхідна для утворення монокристалу концентрація речовини в розчині створюється за рахунок високого тиску (до 300 Мн/м<sup>2</sup>).

Вирощування монокристалів здійснюють в автоклавах, в нижній частині яких розміщують вихідну речовину (шихту), у верхній - рамку з затравкою, на якій відбувається зростання кристалів. Розчинниками можуть служити водні розчини NaOH, NH<sub>4</sub>F, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та ін. Нижня частина автоклава нагрівається більше, ніж верхня. Більш нагрітий і, отже, більш концентрований розчин піднімається вгору, де внаслідок охолодження стає пересиченим і з нього виділяються речовини, які осідають на затравку. Охолоджений розчин повертається в нижню зону, де він знову нагрівається, насичується і цикл повторюється.

Гідротермальний метод використовують для вирощування великих монокристалів, зокрема, кварцу, масою до 50 кг з високою оптичною однорідністю. Для більшості промислових технологій умови росту досягаються при температурах понад 300°C і тиску 70-200 МПа. Швидкість вирощування - від часток міліметра до декількох міліметрів на добу. Вирощені монокристали мають характерне кристалографічне огранювання, оскільки ростуть в умовах близьких до рівноважних.

## Лекція №14

### МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

1. Пружна деформація.
2. Пластична деформація.
3. Твердість.

#### 1. Пружна деформація.

Деформація та руйнування кристалів під дією прикладених сил – це основні явища, які визначають їх механічні властивості. Розглянемо деформацію розтягу тіла. Оскільки деформація тіла під дію прикладених до нього сил суттєво залежить від його розміру та форми, то деформацію зручно описувати за допомогою:

- механічної напруги, яка рівна відношенню сили пружності до площі поперечного перерізу тіла -  $\sigma = \frac{F}{S}$ ;

- відносної деформації, яка рівна відношенню видовження стержня  $\Delta l$  до довжини  $l_0$  недеформованого стержня -  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ .

Графічна залежність між деформацією та прикладеною напругою наведена на рис. 14.1.

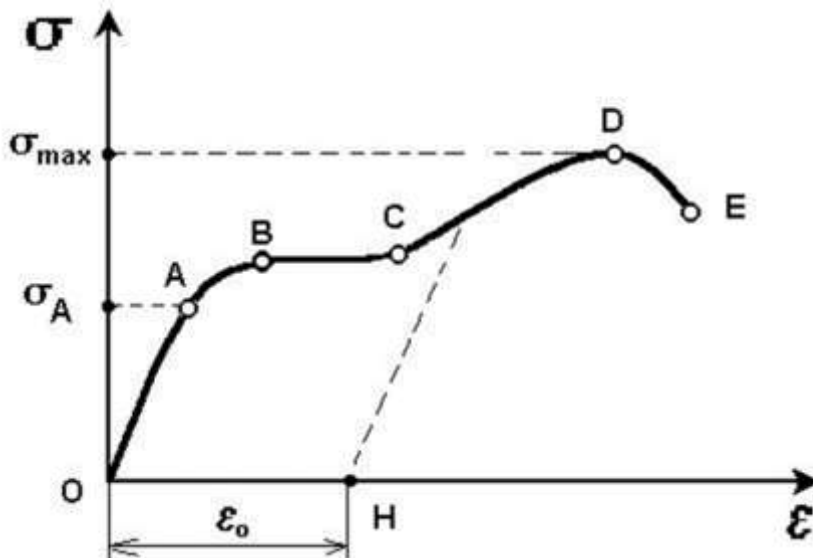


Рисунок 14.1 – Діаграма деформування

На ділянці  $OA$  виконується *закон Гука*, який встановлює лінійну залежність між відносною деформацією та механічною напругою:  $\sigma = E\varepsilon$ , де  $E$  – *модуль Юнга*, що характеризує пружні властивості речовини. Така деформація називається пружною і зникає при знятті напруги, а зразок з точки  $A$  по лінії  $OA$  повертається у початковий стан. Значення  $\sigma_A$  називають межею пропорційності.

На ділянці  $AB$  з'являються і наростають порушення закону Гука, а в точці  $B$  починається текучість речовини. Горизонтальна ділянка  $BC$  – ділянка

текучості: зразок видовжується при незмінній напрузі. Всередині тіла розмножуються дефекти, а в околі точки  $C$  їх стає так багато, що взаємовплив дефектів суттєво зміцнює матеріал зразка.

Ділянка  $CD$ : розтяг зразка продовжується. Зняття напруги у будь-якій точці на ділянці  $BD$  призводить до скорочення зразка по лінії  $CH$ , яка паралельна  $OA$  так, що зразок набуває залишкову деформацію  $\epsilon_0$ .

Значення  $\sigma_{\max}$  у верхній точці кривої називається границею міцності. На ділянці  $DE$  тіло розривається.

Таким чином, крива розтягування у координатах  $\sigma - \epsilon$  характеризує міцність, крихкість та пластичність, які є механічними характеристиками кристала. Ці властивості визначаються не тільки природою кристала, але й залежать від температури, швидкості і типу деформації, наявності домішок у кристалі, його орієнтування, попередньої механічної та термічної обробки.

## 2. Пластична деформація.

*Пластична деформація* - складова залишкової деформації, що не викликає зміни об'єму. Залишкова деформація - деформація, що залишається після усунення навантаження, яке її викликало.

Різниця між пружною та пластичною деформаціями обумовлена різними процесами, які протікають на атомному рівні. Пружна деформація характеризується тим, що під дією зовнішніх невеликих напружень атоми лише трішки зміщуються із положень рівноваги, а після припинення дії сил атоми повертаються у своє вихідне положення (рис. 14.2 а). У однорідному полі напружень пружна деформація усього кристала також однорідна.

Навпаки, пластична деформація надто неоднорідна. Пластична деформація у протилежність пружній настільки значна, що можна говорити про розрив зв'язків між атомами, які до деформації були сусідами, та про утворення нових стійких зв'язків (рис. 14.2 б). Пластична деформація кристала може відбуватися двома шляхами: *ковзанням* і *двійникуванням*.

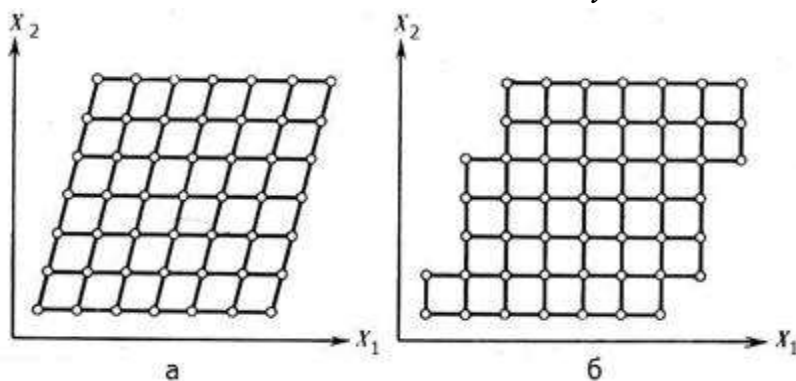


Рисунок 14.2 – Зміщення атомів при пружній (а) та пластичній (б) деформаціях

*Ковзання* – це деформація, при якій відбувається переміщення однієї частини кристала відносно другої без зміни об'єму шляхом зміщення тонких шарів кристала один відносно одного подібно до стопки книжок, що зісковзують (рис. 14.3). Площини, вздовж яких відбувається переміщення шарів кристала, називаються *площинами ковзання*, а напрямки руху шарів, які зсовуються, – *напрямок ковзання*.

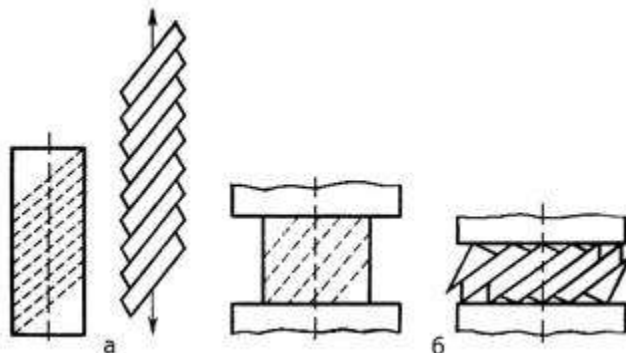


Рисунок 14.3 – Деформація сковзанням при розтягуванні (а) і стисканні (б)

Переважаючими елементами ковзання є щільноспаковані площини, що обумовлено мінімумом роботи, яка витрачається при зсуві на один вектор трансляції: щільноспаковані площини мають більші міжплощинні відстані, отже між ними діють менші сили зчеплення, а вздовж щільноспакованих напрямків вектор трансляції мінімальний.

Проте системи сковзання визначаються не тільки структурними даними, але й специфікою міжатомних зв'язків у цьому кристалі. Наприклад, виходячи зі структури кристалів типу  $NaCl$  найбільш ймовірною площиною ковзання для цих кристалів повинна бути площина  $(100)$ , як найбільш щільноспакована, а не  $(110)$ , котра спостерігається експериментально. Проте при зсуві вздовж площини  $(100)$  потрібні значно більші енергетичні витрати, тому що необхідно повністю подолати електростатичні сили взаємодії між різнойменними іонами.

*Механічне двійникування* – це деформація, у наслідок якої дві частини кристала виявляються у положенні дзеркально-симетричному або повернутих відносно осі другого порядку (рис. 14.4). Процес двійникування здійснюється шляхом послідовних зміщень одна відносно одної атомних площин на відстані, котрі не перевищують параметр ґратки.

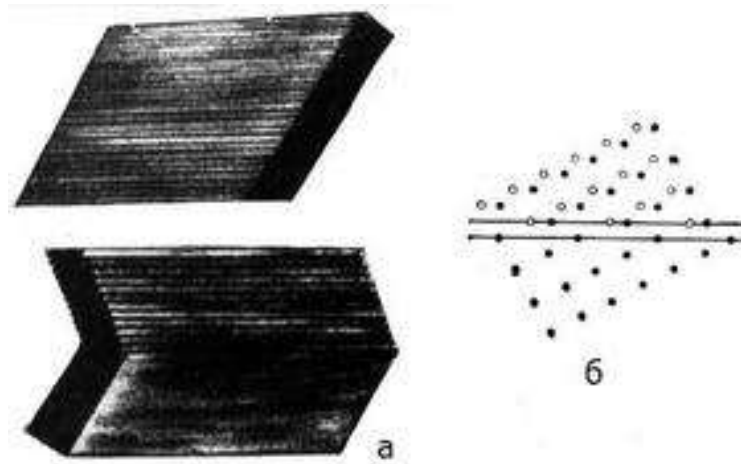


Рисунок 14.4 – Схема двійникування (а) та розташування атомів при двійниковому зсуві (б). Білими кружечками позначені місця атомів до двійникового зсуву

Двійникування, як і ковзання, розвивається тільки по визначених кристалографічних площинах. Цей процес розвивається дуже швидко і супроводжується зазвичай характерним тріском. Двійникування виявляється лише тоді, коли деформація ковзанням утруднена.

Серед кристалів металів двійникування легше усього йде у гексагональних металах, трудніше усього – в ГЦК металах. В одних випадках двійникування викликає зміну форми кристала, в інших – формозміна не відбувається. На відміну від сковзання двійникування спостерігається у випадку, коли деформація здійснюється у одному напрямку. При деформації у протилежному напрямку у здвійникованому кристалі відновлюється форма.

Після досягнення критичної для даного матеріалу і даних умов деформації настає руйнування зразка. *Спаяністю* називається здатність кристалів розколюватися під дією механічних сил по визначених площинах – площинах *спаяності*. В залежності від досконалості поверхні розколу розрізняють наступні види спаяності: вельми досконала (слюда, тальк), досконала (кам'яна сіль, кальцит), середня (ортоклаз, амфіболи), та недосконала (берил, апатит). Кристали можуть розколюватися у одному (слюда, гіпс), двох (ортоклаз, піроксени), трьох (кальцит, галеніт) і більше напрямках (флюорит). Спаяність поєднана зі структурою кристала. Площинами спаяності є площини з малими індексами, тобто з великою ретикулярною щільністю, котрі характеризуються мінімальним зчепленням у напрямку, перпендикулярному площині.

### 3. Твердість.

*Твердість* – опір кристала місцевій пластичній деформації, яка виникає при проникненні в нього більш твердого тіла (індентора). Твердість визначається шляхом утворення контактних, тобто місцевих напружень, які

виникають при натисненні тіл одно на одне по невеликій площині стику їх між собою.

Існує багато різних способів вимірювання твердості. У випадку кристалів для оцінювання твердості використовують дві групи методів: вдавлювання індентора (кульки, конуса, піраміди) та дряпанням вістрям, на яке діє контрольоване навантаження.

Твердість, яка виміряна за методом вдавлювання, визначається відношенням навантаження до площі відбитка на поверхні грані. В залежності від форми індентора розрізняють наступні види випробовувань: по Бринеллю (стальна кулька), по Роквеллу (алмазний конус або стальна кулька), по Віккерсу (алмазна піраміда) тощо. Найбільш широко при вимірюванні твердості кристалів методом вдавлювання використовується пристрій типу ПМТ - 3, в яких індентор – алмазна чотиригранна піраміда. Твердість, яка виміряна за цим методом, має назву мікротвердість, тому що цей прибор дозволяє оцінювати властивості окремих мікрооб'єктів та зерен (кристалітів). За розміром та формою відбитка можливо також визначити анізотропію мікротвердості (рис. 14.5), ступінь крихкості та пластичності.

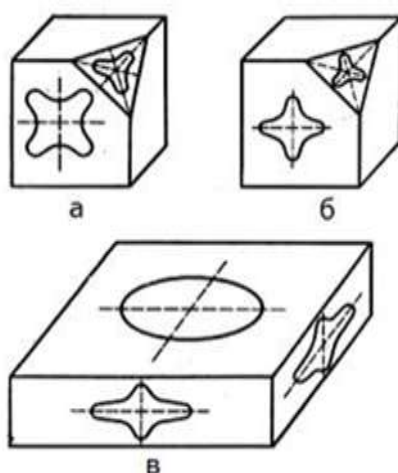


Рисунок 14.5 – Полярні розетки мікротвердості кристалів:  
- кубічної сингонії на гранях  $(001)$  і  $(111)$ : а)  $NaCl$ , б)  $PbS$ ;  
- ромбічної сингонії на гранях  $(010)$ ,  $(100)$ ,  $(001)$ : в)  $Sb_2S_3$

Для визначенні твердості *мінералів* використовують зазвичай метод Мооса (рис 14.6), який полягає в здатності одного тіла дряпатися іншим, більш твердим тілом.

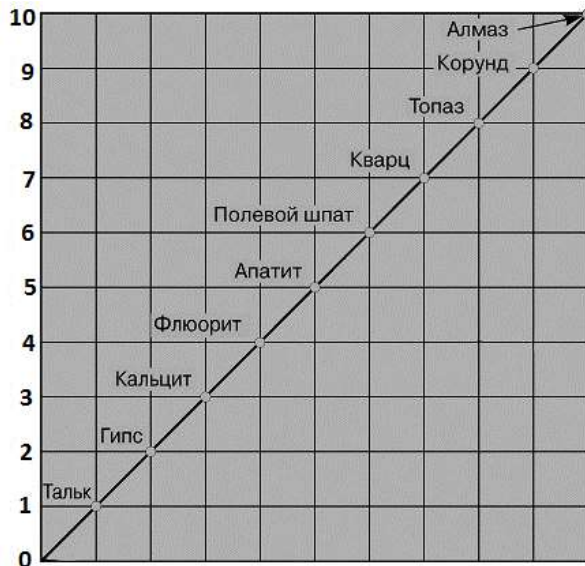


Рисунок 14.6 – Шкала Мооса

Моос запропонував десятибальну шкалу твердості, яка складається із ряду мінералів, розташованих у порядку зростання їх твердості. Для більш точного (кількісного) визначення твердості кристала у різних напрямках користуються спеціальними приладами – склерометрами. Мірою твердості по Мартенсу в цьому випадку служить ширина подряпини, яка нанесена стандартним алмазом – різцем (пірамідкою, конусом).



## Лекція №15

### ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

1. П'єзоефект.
2. Подвійне променезаломлення.

#### 1. П'єзоефект.

В 1880 році брати П'єр і Жак Кюрі виявили, що деякі кристали, які зазнали деформації стиснення або розтягнення в певних напрямках, поляризуються, і на їх гранях з'являються зв'язані заряди. Це явище одержало назву *прямого п'єзоелектричного ефекту*.

Кристали, в яких спостерігається цей ефект, повинні бути іонними. Відносне зміщення підґраток позитивних і негативних іонів при деформації приводить до поляризації кристалів.

Але не всі іонні кристали мають ці властивості. Якщо підґратки деформуються однаково, то їх відносне зміщення не відбувається, і п'єзоелектричний ефект не спостерігається. До таких кристалів належать, наприклад, кристали з кубічною ґраткою типу NaCl або CsCl.

Для існування п'єзоефекту необхідно, щоб іонний кристал не мав центру інверсії, тобто такої точки, відображення в якій суміщає кристал із самим собою. В кристалі, в якому немає центру інверсії, існують так звані полярні осі, тобто такі осі, два напрями яких нерівнозначні. Поворот кристалу на  $180^\circ$  навколо будь якої прямої, перпендикулярної до полярної осі, не суміщає його із самим собою. Деформація іонного кристалу вздовж цих осей приводить до його поляризації.

Як приклад кристалу, який має п'єзоелектричні властивості, розглянемо кварц  $\text{SiO}_2$ . Ця речовина знаходить широке практичне застосування як п'єзоелектрик. Кварц належить до ромбодричної сингонії. В ґратці кварцу є одна вісь 3-ого порядку і три перпендикулярні до неї осі 2-ого порядку під кутом  $120^\circ$  одна до одної. Саме ці осі є полярними.

ґратка кварцу складається з позитивно заряджених іонів кремнію Si і негативно заряджених іонів кисню O. Іони в ґратці кварцу розташовані по спіралі (лівій або правій в залежності від того маємо ми справу з лівою чи правою модифікацією кварцу).

В першому наближенні іони кремнію і кисню розташовані в шестигранних комірках, на кожному з яких приходяться по три молекули  $\text{SiO}_2$ . Вигляд згори на одну таку комірку наведено на рис. 15.1. Фактично атом кремнію знаходиться у центрі тетраедра, у вершинах якого розташовані атоми кисню. При цьому іон кремнію 1 розташований вище іону кремнію 2, а той, в свою чергу, вище іону 3. Комірка електрично нейтральна і не має дипольного моменту.

Три осі  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  є полярними. Якщо стиснути кристал вздовж осі  $x_1$ , то внаслідок асиметрії комірки, іон кремнію 3 і протилежний йому іон кисню зміщуються більше, ніж іони кремнію 1 і 2 та відповідні їм іони кисню. В результаті комірка набуває дипольного моменту, а на площинах кристалу, перпендикулярних до осі  $x_1$ , з'являються зв'язані заряди. Виникає так званий *прямий поздовжній п'єзоэффект* (рис. 15.2).

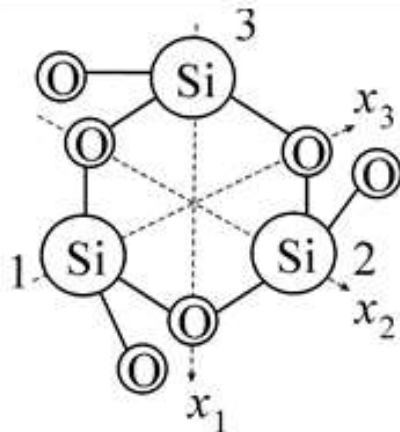


Рисунок 15.1 – Структура кварцу

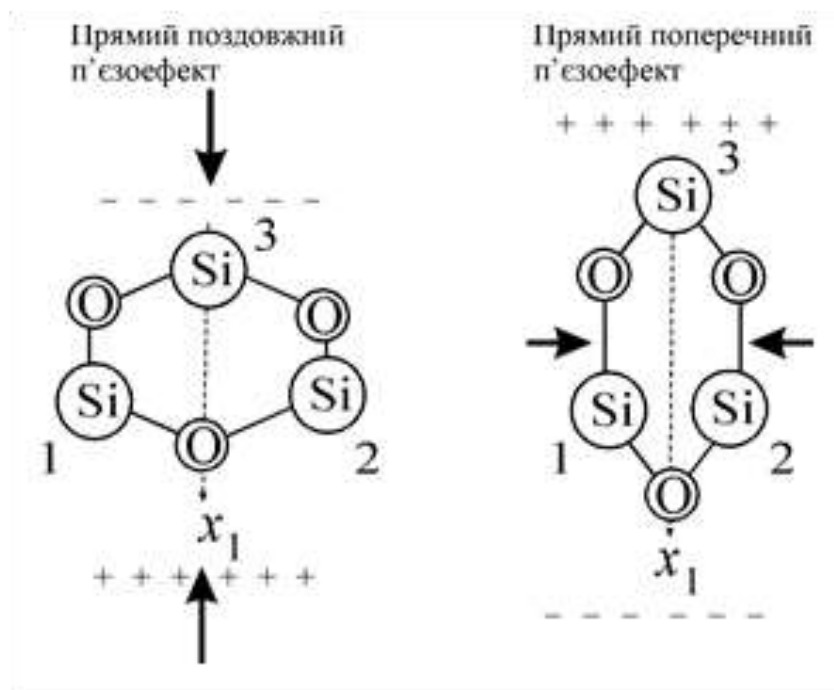


Рисунок 15.2 – Схема виникнення п'єзоэффекту

При стисканні вздовж осі, перпендикулярній до  $x_1$ , відбувається розтягування комірки в напрямку осі  $x_1$ , перпендикулярному до прикладених сил. Виникає *прямий поперечний п'єзоэффект*. При однаковому знакові деформації (на рисунках це стискання) знаки зарядів при поздовжньому і поперечному п'єзоэффектах різні. Зміна знаку деформації (розтягнення замість стиснення) приводить і до зміни знаку поляризаційних зарядів.

При малих деформаціях поляризаційні ефекти пропорційні деформації, а отже, за законом Гука, пропорційні прикладеній силі. Деформація вздовж осі 3-ого порядку, перпендикулярної до площини рисунку, не дає п'єзоефекту.

Для того, щоб використати поляризаційні заряди, пластинки з п'єзоелектрика, вирізані перпендикулярно до однієї з полярних осей, покривають шаром металу, утворюючи плаский конденсатор. При деформації заряди, які з'являються на гранях кристалу, паралельних до пластин, наводять на металі заряди протилежного знаку. Появу заряду на такому конденсаторі можна потім використати. Наприклад, при тиску на кристал приблизно 1атм і товщині пластини 0,5 см виникає різниця потенціалів  $\sim 120$  В.

В 1881 році Ліппман, виходячи з термодинамічних міркувань, передбачив існування оберненого п'єзоелектричного ефекту, який в тому ж році був експериментально виявлений братами Кюрі. *Обернений п'єзоефект* полягає в зміні розмірів кристалу при дії електричного поля, тобто його видовження або скорочення при електризації. Об'єм кристалу при цьому не змінюється. При подачі змінної електричної напруги на металеві обкладки пластинки п'єзоелектрика пластинка буде позмінно розтягуватися і скорочуватися, тобто в ній виникнуть механічні коливання. Ці коливання будуть особливо інтенсивними, коли частота змінної напруги співпаде з власною (резонансною) частотою пластинки. Такі налаштовані на резонанс п'єзоелектричні пластинки використовуються для збудження ультразвукових хвиль, для стабілізації частоти генераторів електричних коливань в радіотехніці.

Зміна товщини пластини  $\Delta l$  не залежить від її лінійного розміру  $l$ , а тільки від прикладеної різниці потенціалів. Дійсно, при збільшенні товщини пластини  $l$  в напрямку поля  $\Delta l$  повинно було б збільшитись, але при заданій різниці потенціалів зменшується поле  $E$ , яке відповідає за деформацію.

Знак оберненого п'єзоефекту визначається правилом: якщо для отримання на поверхні кристалу негативного заряду необхідне стиснення, то для його одержання на металічну пластину треба подати позитивний заряд. Механізм оберненого п'єзоефекту зрозумілий із наведених вище міркувань для прямого ефекту: при подаванні різниці потенціалів на пластини конденсатору поле, що виникає, зміщує позитивні та негативні іони в протилежні боки, комірка і кристал деформуються.

Практичне застосування прямого і оберненого п'єзоефекту дуже широке. Ми лише згадаємо п'єзоелектричні манометри, стабілізатори частоти і фільтри в радіотехніці, п'єзоелектричні датчики в автоматичній і телемеханіці, віброметри, звукознімачі, мікрофони, телефони, тощо. Велике значення має запропонований Ланжевенном п'єзоелектричний випромінювач ультразвукових хвиль та їх приймач, які використовуються у гідролокації.

## 2. Подвійне променезаломлення.

Усі прозорі кристали (крім кристалів кубічної системи, які оптично ізотропні) є оптично анізотропні, їх відносна діелектрична проникність і показник заломлення залежать від напрямку електричного вектора  $\vec{E}$  світлової хвилі. В оптично анізотропних кристалах спостерігається явище подвійного променезаломлення, яке полягає в тому, що промінь світла, падаючи на поверхню кристала, роздвоюється в ньому на два промені, що далі поширюються з різними швидкостями.

Для одного із променів виконується закон заломлення, зокрема заломлений промінь лежить в одній площині з падаючим променем і нормаллю до заломлюючої поверхні. Цей промінь називається *звичайним* ( $o$ ). Для другого променя, який називається *незвичайним* ( $e$ ), закон заломлення світла не виконується. Незвичайний промінь не лежить в одній площині з падаючим променем і нормаллю до поверхні кристала.

На рис.15.3 показане явище подвійного променезаломлення в кристалі, коли пучок світла падає на кристал перпендикулярно до поверхні кристала. Звичайний промінь ( $o$ ) є продовженням падаючого, а незвичайний ( $e$ ) при проникненні в кристал відхиляється на якийсь кут.

Прикладами оптично анізотропних кристалів є ісландський шпат, кварц, турмалін. В кристалах існує єдиний напрямок, вздовж якого подвійне променезаломлення не спостерігається. Напрямок в кристалі, по якому поширюються звичайний і незвичайний промені не розділяючись і з однаковою швидкістю, називається *оптичною віссю кристала*.

Дослідження звичайного і незвичайного променів показує, що обидва промені повністю поляризовані у взаємно перпендикулярних напрямках (рис. 15.3).

Після виходу з кристала, якщо не брати до уваги поляризацію у двох взаємно перпендикулярних напрямках (площинах), ці два промені нічим один від одного не відрізняються.

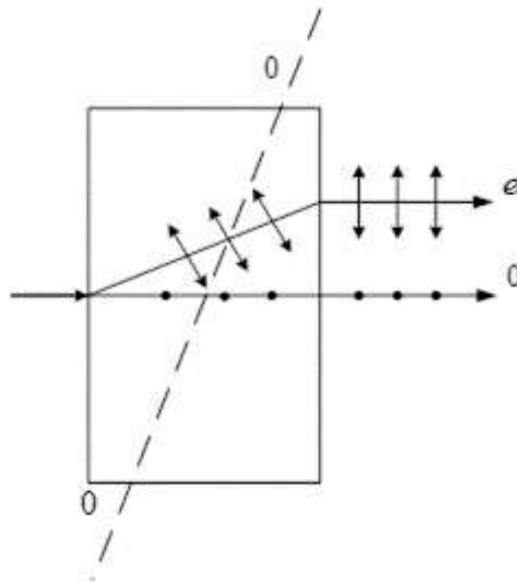


Рисунок 15.3 – Явище подвійного променезаломлення в кристалі

Подвійне променезаломлення пояснюється анізотропією кристалів. У кристалах некубічної системи діелектрична проникність  $\epsilon$  є залежною від напрямку дії електричного поля  $\vec{E}$ . В оптично анізотропних кристалах  $\epsilon$  в напрямку оптичної осі і в напрямку, який перпендикулярний до неї, має різні значення, які називаються поперечною і повздовжньою діелектричними проникностями кристала. В інших напрямках  $\epsilon$  має проміжне значення. А оскільки  $n = \sqrt{\epsilon}$  і  $v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$ , то світловим хвилям з різними напрямками коливання вектора  $\vec{E}$

відповідають різні значення показника заломлення і швидкості світлових хвиль.

Явище подвійного променезаломлення лежить в основі роботи поляризаційних пристроїв, які використовують для отримання поляризованого світла. Найчастіше для цього застосовуються *призми* і *поляроїди*.

Типовий представник поляризаційних призм - *призма Ніколя* (ніколь) – подвійна призма з ісландського шпату, склеєна вздовж лінії  $AB$  канадським бальзамом (живиця канадського кедр) з  $n=1,55$  (рис. 15.4). Оптична вісь  $OO$  спрямована під кутом  $48^\circ$  до вхідної грані  $AC$ . Природний промінь  $L$  при падінні на грань  $AC$  ділиться на звичайний ( $o$ ) і незвичайний промінь ( $e$ ).

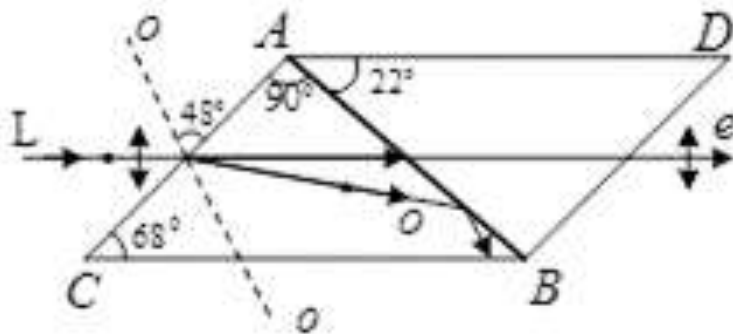


Рисунок 15.4 – Призма Ніколя

Звичайний промінь падає на шар бальзаму під кутом  $76^\circ$ , який більший за граничний, а тому зазнає повного внутрішнього відбивання й поглинається зафарбованою гранню *СВ*. Незвичайний промінь виходить з призми паралельно до грані *СВ*. Площина його поляризації збігається з площиною головного перерізу.

Всі анізотропні кристали тією чи іншою мірою поглинають світло. Коефіцієнт поглинання неоднаковий для звичайного і незвичайного променів і залежить від напрямку поширення світла в кристалі. Це явище називається *дихроїзмом*. Значний дихроїзм у видимій області спектра мають кристали *турмаліну*, в якому коефіцієнт поглинання для звичайного променя в багато разів більший, ніж для незвичайного. Пластинка турмаліну завтовшки *1 мм* практично повністю поглинає звичайний промінь, і світло, яке проходить крізь неї, буде лінійно поляризованим. Плівка завтовшки *0,1 мм*, на яку нанесено кристалики гепатиту, повністю поглинає звичайний промінь видимої області спектра. Поляризатори, для створення яких використане явище дихроїзму, називаються *поляроїдами*.

## СЛОВНИК ОСНОВНИХ ТЕРМІНІВ І ВИЗНАЧЕНЬ

*Кристалічна решітка* – це математична модель, за допомогою якої можна уявити, як розташовані частинки в кристалі.

*Параметр решітки* - відстань між атомами, розташованими у вузлах цієї решітки.

*Полікристали* - дрібні кристалики, безладно зрощені один з одним.

*Центр симетрії* – точка всередині фігури, яка характеризується тим, що будь яка проведена через цю точку пряма по обидві сторони від неї на рівних відстанях зустрічає однакові (відповідні) точки фігури.

*Площина симетрії  $P$*  – уявна площина, яка ділить фігуру на дзеркально рівні частини.

*Вісь симетрії  $L_n$*  – уявна пряма при обертанні навколо якої на деякий кут фігура суміщається з собою.

*Інверсійною віссю симетрії  $L_{ni}$*  називається така пряма, обертання навколо якої на деякий кут  $\alpha$  з наступним відображенням в центральній точці фігури – центрі інверсії, як в центрі симетрії, призводить до самосуміщення фігури.

*Рядом називають* сукупність відповідних точок, що лежать на одній прямій, просторової ґратки.

*Елементарна трансляція* - найкоротша відстань між однаковими точками у ряду.

*Вузли ряду* - однакові точки в нескінченному ряду, пов'язані між собою трансляціями.

*Комірки сітки* - паралелограми, які утворені елементарними трансляціями і вершинами яких є вузли.

*Примітивна елементарна комірка* - елементарна комірка, в середині якої немає вузлів.

*Ретикулярна щільність сітки* - число вузлів, що припадає на одиницю площі.

*Просторова ґратка* – це спосіб представлення періодичності повторення у просторі окремих матеріальних частинок або груп частинок.

*Комірка ґратки* - паралелепіпед, побудований на трьох елементарних трансляціях  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

*Елементарна комірка* - найменша комірка кристалічної ґратки, зсувом якої можна відтворити весь кристал і яка зберігає усі елементи симетрії кристалу.

*Ефективний атомний (іонний) радіус* - відстань від центру сфери атома (іона) до поверхні сфери сусіднього атома (іона).

*Координаційне число (к. ч.) атома (іона)* - кількість найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) в кристалічній структурі.

*Ближній порядок* - упорядкованість у взаємному розташування атомів на відстанях, які можна порівняти із міжатомними.

*Дальній порядок* - упорядкованість у взаємному розташуванні атомів, яка

повторюється на необмежено великих відстанях.

*Число структурних одиниць* (ч. с. о.) - кількість атомів, що припадає на одну комірку.

*Число формульних одиниць* (ч. ф. о.) - кількість формул (молекул) даної сполуки, що припадають на одну елементарну комірку.

*Політипні модифікації* - структури, побудовані з однакових або схожих шарів із різною послідовністю їх чергування.

*Ізоморфізм* – це властивість хімічно і геометрично близьких атомів (іонів) замішувати один одного в кристалічній ґратці, утворюючи кристали змінного складу.

*Хімічно близькі* - атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією,

*Геометрично близькі* – атоми (іони), радіуси або об'єми яких відрізняються не більш ніж на 5–7 %.

*Поліморфізм* - властивість деяких речовин існувати у декількох кристалічних фазах (поліморфних модифікація), які відрізняються за симетрією структури, властивостями, а іноді і типом зв'язку.

*Алотропія* - поліморфізм простих речовин.

*Енантіотропне перетворення* – зворотне поліморфне перетворення.

*Моноотропне перетворення* – одностороннє поліморфне перетворення: перехід від нестійкої модифікації до стійкої.

*Дефекти у кристалах* - субмікродефекти у вигляді порушення періодичності розміщення атомів або іонів у реальних кристалах.

*Пара Френкеля* - два точкові дефекти кристалічної ґратки: вакансія та міжвузловий атом, які утворюються одночасно, коли один із атомів вибивається з вузла кристалічної ґратки.

*Дефект Шоткі* - дефект кристалічної ґратки, система вакансій, яка зберігає стехіометричний склад кристалу.

*Напівпровідник n-типу* — напівпровідник, в якому основні носії заряду електрони провідності.

*Напівпровідник p-типу* - напівпровідник, в якому основними носіями заряду є дірки.

*Дислокація* - лінійний дефект у кристалі.

*Лінія дислокації* - лінія, що відділяє дефектну область кристала від бездефектної.

*Вектор Бюргерса* - векторна характеристика дислокації.

*Гвинтова дислокація* - дислокація, яка виникає в кристалі при зсуві одної частини кристала відносно іншої.

*Механічна напруга* - відношення сили пружності до площі поперечного перерізу тіла ( $\sigma = \frac{F}{S}$ ).

*Відносна деформація* - відношення видовження стержня  $\Delta l$  до довжини  $l_0$  недеформованого стержня ( $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ ).



*Пружна деформація* – деформація, при якій тіло відновлює свою форму і розміри після припинення дії сили.

*Пластична деформація* - складова залишкової деформації, що не викликає зміни об'єму.

*Залишкова деформація* - деформація, що залишається після усунення навантаження, яке її викликало.

*Ковзання* - це деформація, при якій відбувається переміщення однієї частини кристала відносно другої без зміни об'єму шляхом зміщення тонких шарів кристала один відносно одного.

*Площини ковзання* - площини, вздовж яких відбувається переміщення шарів кристала.

*Напрямки ковзання* - напрямки руху шарів, які зсовуються.

*Механічне двійникування* - деформація, унаслідок якої дві частини кристала виявляються у дзеркально-симетричному положенні.

*Спаяність* - здатність кристалів розколюватися під дією механічних сил по визначеним площинам – площинам спайності.

*Твердість* - опір кристала місцевій пластичній деформації, яка виникає при проникненні в нього більш твердого тіла (індентора).

*Прямий п'єзоелектричний ефект* – поляризація кристала при деформації.

*Обернений п'єзоелектричний ефект* - зміна розмірів кристалу при дії електричного поля.

*Оптична вісь кристала* - напрямок в кристалі, по якому поширюються звичайний і незвичайний промені не розділяючись і з однаковою швидкістю.

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Шаскольская М. П. Кристаллографи : учеб. для вузов /М. П. Шаскольская – М. : Высшая школа, 1982. – 375 с.
2. Кристаллографія, кристалохімія та мінералогія [Електронний ресурс]: підручник для студ. спеціальності 132 Матеріалознавство / Л. О. Бірюкович; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 2.832 Кбайт). – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 234 с. – Режим доступу: [https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/25313/3/Biriukovich\\_KKM.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/25313/3/Biriukovich_KKM.pdf)
3. Узлов К.І. Кристаллографія, кристалохімія та мінералогія. Частина І: Конспект лекцій / К.І. Узлов. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. – 36 с.
4. Словотенко Н.О. Геометрична кристаллографія. Ч. 1: навч. посібник / Н.О. Словотенко, І.Т. Бакуменко. – Львівський національний університет імені Івана Франка, 2015. – 96 с.
5. Узлов К.І. Кристаллографія, кристалохімія та мінералогія. Частина ІІ: Конспект лекцій / К.І. Узлов. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. – 52 с.
6. Попов Г. М. Кристаллографія : учеб. для вузов / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. – М. : Высшая школа, 1970. – 368 с.
7. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия: учебник / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. И. Расторгуев. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
8. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия: учеб. для вузов / Ю. К. Егоров-Тисменко. - М.: КДУ, 2005. – 592 с.
9. Розин К. М. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур: учеб. пособие для вузов / К. М. Розин, Э. Б. Гусев. – М. : Металлургия, 1985. – 167 с.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Современная кристаллография : в 4 т. / [под ред. Б. К. Вайнштейна]. – М. : Наука, 1979–1981.
2. Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.
3. Шафрановский И. И. Краткий курс кристаллографии : учеб. для втузов / И. И. Шафрановский, В. Р. Алявдин. – М. : Высшая школа, 1984.
4. Вегман Е. Ф. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография : учеб. пособие для вузов / Е. Ф. Вегман, Ю. Г. Руфанов, И. Н. Федорченко. – М. : Металлургия, 1990. – 262 с.
5. Куровець М. І. Кристаллографія і мінералогія : навч. посіб. для студ. втузів : в 2 ч. / М. І. Куровець. – Львів : Світ, 1996. – 225 с.
6. Сколозdra О. Є. Кристаллографія, кристаллохімія та мінералогія : навч. посіб. / О. Є. Сколозdra. – Луцьк : Вид. центр ЛНТУ, 2010. – 240 с.