

Кристали – геометрия на кристалната решетка

В твърдите вещества атомите и молекулите се разполагат в строг порядък или хаотично. Веществата със строго тримерно периодично подредено положение на атомите и молекулите в пространството се наричат кристали, а веществата с неподредено разположение на атомите и молекулите се наричат аморфни.

Кристали се наричат тела, ограничени в пространството от плоски повърхности. Характерна особеност на кристалното състояние е тримерното строго периодично разположение на атомите в пространството, образуващи кристална решетка. Единичните кристали (с размери 10 μm и повече) с визуално различни стени и проявяващи анизотропия на физическите свойства се наричат монокристали. Такива кристали понякога достигат размери до 1 m. Много по-често се срещат твърди тела, състоящи се от множество малки кристали, ориентирани хаотично един спрямо друг. Физичните свойства на такива тела са изотропни и те се наричат поликристални. Физичните свойства на телата са тясно свързани с техния кристален строеж, а някои свойства зависят от кристалографските направления. Зависимостта на физическите свойства на кристалите от кристалографските направления се нарича анизотропия. Към такива свойства се отнасят специфичното електрическо съпротивление, коефициентът на топлинно разширение, модулът на Юнг и др. Затова при създаване на различни сензори се поставят високи изисквания към пространствената ориентация на среза на кристалните пластини и към повърхността на монокристалните подложки.

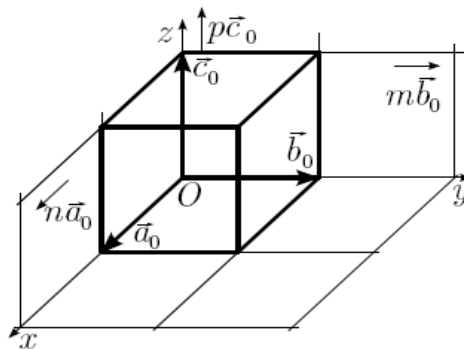


Рис. 1. Елементарна клетка

Закономерностите при разпределението на атомите в идеалната кристална решетка се определят от размерите на атомите и йоните и характера на силите, с които те си взаимодействат.

Точките в пространството, където силите на привличане и на отблъскване се уравнивяват се наричат възли на кристалната решетка. Положението на всяка частица в такава структура се описва с вектора:

$$\vec{r} = n\vec{a}_0 + m\vec{b}_0 + p\vec{c}_0$$

където $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$ са най-кратките разстояния между частиците (основни вектори) в три некомпланарни направления Ox, Oy, Oz , избрани за кристалографски оси; m, n и p са произволни цели числа.

За описване на структурата на кристалните вещества се използва понятието пространствена кристална решетка – безкрайна съвкупност от точки в пространството, наречени възли, чието разположение се подчинява на определен тримерен периодичен закон – математическа абстракция за изразяване периодичността на КР.

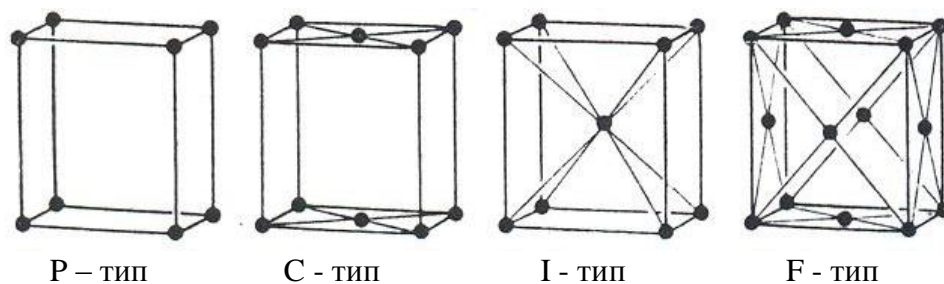
Във възлите на ковалентната (атомна) решетка се намират неутрални атоми, които са свързани помежду си с ковалентни връзки.

Във възлите на йонната решетка се намират редувайки се положителни и отрицателни йони, които са свързани помежду си с йонни връзки.

Във възлите на металната решетка се намират положителни йони, а в междувъзлията се намират свободни електрони. Те са свързани помежду си с метални връзки.

Във възлите на молекулната решетка се намират молекули, които са свързани помежду си с ковалентни и йонни връзки.

Паралелепипедът, образуван от трите основни вектора $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$ и имащ най- малък обем се нарича **елементарна клетка** (фиг.1). Нека да отбележим, че преместването на елементарната клетка паралелно на един от векторите $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$ води до съвпадение на възлите на кристалната решетка и тази операция се нарича **транслация**. Чрез преместването на елементарната клетка в пространството може да се построи безкрайната пространствена решетка на кристала.



Фиг. 2. Видове решетки

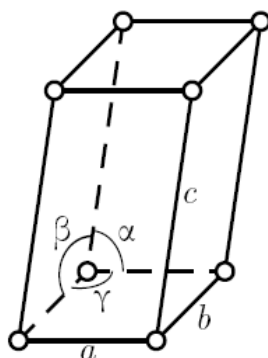
Ако на елементарната клетка се пада един възел, то тя се нарича **примитивна елементарната клетка** или P-тип решетка. Възлите за нея се намират само във върховете на решетката. С всеки **възел** са свързани една или повече основни градивни частици на кристала – йони, атоми или молекули.

Ако на елементарната клетка се пада повече от един възел, то тя се нарича сложна (фиг. 2). Различават се следните видове сложни решетки:

Базоцентрирана или C – тип решетка: Освен възлите във върховете на решетката има и по един възел в центъра на двете основи (бази).

Обемноцентрирана или I – тип решетка: Освен възлите във върховете на решетката има и един възел в центъра на решетката.

Стенноцентрирана или F – тип решетка: Освен възлите във върховете на решетката има и по един възел в центъра на всяка стена.



Фиг. 3. Параметри на кристалната решетка.

Структурата на кристала се определя от ъглите между стените на елементарната клетка и размерите на страните им (фиг.3). В общия случай ъглите не са прави и страните не са равни.

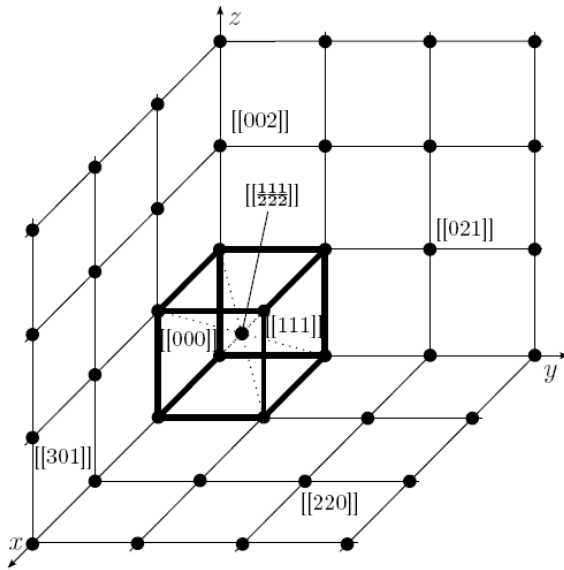
Огюст Браве е показал, че всички известни кристали в зависимост от големината и взаимната ориентация на трите основни вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} на елементарната клетка, могат да се разделят на 14 вида транслационни решетки, образуващи седем сингонии (Табл.1).

Таблица 1. Сингонии

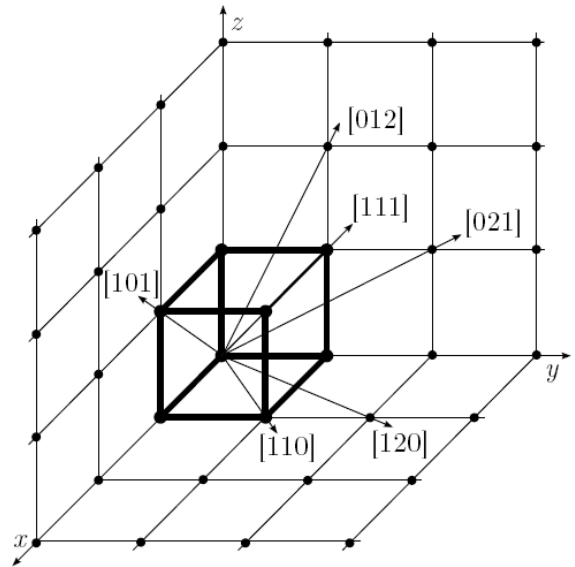
Сингония	Характеристика на решетката
Триклинна	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинна	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ромбическа	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тригонална	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Тетрагонална	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Хексагонална	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическа	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Простите решетки на Браве се образуват от съвкупността от възли, които при транслация се припокриват. При сложните структури на кристалите решетката се разглежда като съставена от няколко решетки на Браве отместени една спрямо друга.

За описание на положението на атомите на кристалната решетка, определянето на кристалографските равнини и направлението на кристалографските оси се дават чрез кристалографски символи.



Фиг. 4. Координати на възли.

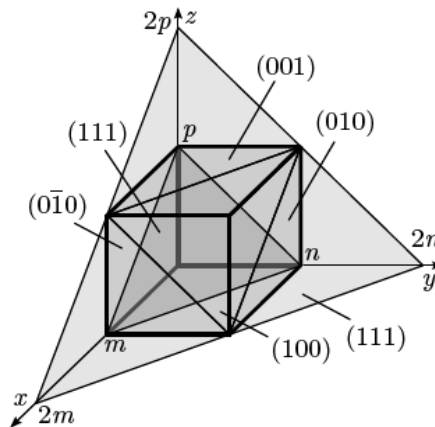


Фиг. 5. Кристалографски направления.

Координатите (x, y, z) на всеки възел еднозначно се определят от три числа: m, n, p ($x = ma_0, y = nb_0, z = pc_0$), които се наричат координати на възела и се записват във вида: $[[m \ n \ p]]$. В сложните кристални решетки тези числа могат да бъдат дробни и отрицателни (фиг. 4). Чертичката над числото означава отрицателна стойност на координатата, например $[[1 \ \bar{1} \ 3]]$. Отчитането на координатите става от произволно избран възел, приет за начало на координатната система.

Кристалографските направления се означават с прави, минаващи през две точки: възела в началото на координатната система и най-близкия възел на съответното направление (фиг. 5). При това координатите на най-близкия възел до началото на координатната система са индексите на разглежданото възлово направление. Възловата права, минаваща през възела $[[m \ n \ p]]$ се означава с индекси като $[m \ n \ p]$. Те могат да бъдат положителни или отрицателни числа например $[1 \ \bar{1} \ 1]$. Означението „ $\langle \rangle$ “ се отнася за система еквивалентни кристалографски направления.

Кристалографските възлови равнини се означават с индексите на Мюлер (фиг. 6).



Фиг. 6. Индекси на Мюлер.

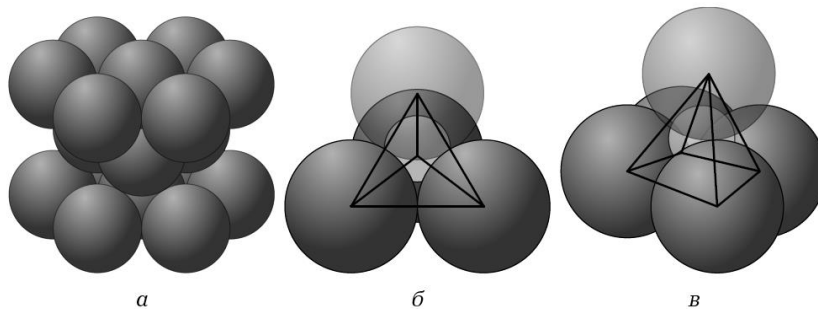
Нека възлова равнина да отрязва от кристалографските оси отрезки $x = ma_0$, $y = nb_0$, $z = pc_0$, където m , и p са цели числа.

- Записваме реципрочните стойности на отрезите в мерни единици основен вектор:

$$a_0/x, b_0/y, c_0/z = 1/m, 1/n, 1/p.$$

- Привеждаме към общ знаменател D и означаваме числителите с h , k и l .
 Числата h , k и l се наричат индекси на Мюлер, които характеризират семейство възлови равнини и се записват така $(h\ k\ l)$. Числата h , k и l могат да са положителни или отрицателни. Следователно между целите числа m , n и p има следната връзка:

$$h : k : l = 1/m : 1/n : 1/p .$$



Фиг. 7. Модели на структури на кристалите.

a – плътна опаковка, $б$ – тетраедрични междини, $в$ – октаедрични междини.

За описване на свойствата на кристала използваме представата за равномерно разположение на допиращи се сфери, които моделират йони или атоми. Радиусът на сферата е равен на половината от разстоянието между два най-близки съседни. Относителната плътност на веществото или опаковката се изразява като отношението на общия обем на сферите към обема на кристалната структура. Максималната плътност на опаковката е 74%, което съответства на координационно число 12 (рис. 7, а). Повечето полупроводници имат структурата на диаманта. Неговата елементарна клетка е образувана от две стенноцентрирани F-тип решетки. В тези структури могат да се отделят йони заобиколени от четири или шест други сфери. Такива съвкупности се наричат съответно тетраедрични (фиг. 7, б) или октаедрични (фиг. 7, в), а междувъзлията - тетраедрични или октаедрични междини. Във върховете на тетраедъра или октаедъра са разположени едноименни йони, например кислород с йонен радиус R_0 . Тогава метален йон с радиус r_m може да се разположи в тетраедричната междина, ако

$$0,226 r_m \leq R_0 < 0,41$$

или в октаедричната междина, ако

$$0,416 r_m \leq R_0 \leq 0,73.$$

Всички разглеждания дотук се отнасят за идеални кристали, без нарушения на периодичната структура, които са химически еднородни.

Всички кристални вещества при нагряване запазват твърдото състояние до определена температура. Атомите, молекулите и йоните намиращи се във възлите на кристалната решетка, извършват непрекъснати трептеливи движения. Колкото е по-висока температурата на веществото, толкова по-голяма е амплитудата на трептенията. При достигане на определена температура амплитудата на трептене на частиците става толкова голяма, че настъпва разрушаване на кристалната решетка. Частиците

преминават в хаотично състояние, а веществото се превръща от твърдо в течно. Температурата, при която настъпва това фазово превръщане се нарича температура на топене.

Обратният преход на кристалното вещество от течно състояние в твърдо се нарича кристализация. Температурата, при която настъпва това фазово превръщане се нарича температура на кристализация.