

Структуры кристаллов и их физические константы

В. Г. Кон

Российский научный центр "Курчатовский Институт", 123182 Москва, Россия

(Дата: 19/02/2006, file CrystalData.tex)

Структура алмаза

Структура алмаза – это ГЦК решетка с двумя атомами в элементарной ячейке. Базис представляет собой 8 позиций с координатами $(0, 0, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 0)$ плюс еще 4 позиции, получающиеся из этих сдвигом на $(1/4, 1/4, 1/4)$. В монокристаллах (Si, Ge) имеется центр инверсии и четно-четные отражения с суммой $(4n+2)$, например, (222) , являются случайно запрещенными. Закономерно запрещенными являются все отражения с четно-нечетными индексами. Эта решетка имеется у кристаллов типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, например, GaAs, InSb, CdTe, $In_{0.5}Ga_{0.5}P$.

CdTe: $a = 6.481$, $T_D = 130$ К

Структура гранатов

Гранаты имеют химическую формулу $A_3B_5O_{12}$. Решетка ОЦК, в элементарной ячейке 8 молекул, то есть всего 160 атомов. Атомы А занимают c -позиции (24), атомы В занимают a -позиции (16) и d -позиции (24). Базис можно описать, используя сокращения. Обозначим группу $S(\bar{abc})$ из 6 членов. Для этой группы достаточно указать первый член, то есть координаты атома \bar{abc} . Вторым и третьим членами получаются циклической перестановкой координат без переноса знака, три последние получаются из трех первых инверсией знака, то есть $\bar{c}\bar{a}\bar{b}$, $\bar{b}\bar{c}\bar{a}$, $\bar{a}\bar{b}\bar{c}$, $\bar{c}\bar{a}\bar{b}$, $\bar{b}\bar{c}\bar{a}$. Группа $X(abc)$ обозначает группу, получающуюся из группы X добавлением постоянного вектора (abc) . С учетом этих определений имеем

- . a -позиции = $A = A_1 + A_1(1/2, 1/2, 1/2)$, $A_1 = A_2 + A_2(1/4, 1/4, 1/4)$,
 $A_2 = (0, 0, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 0)$
- . c -позиции = $C = C_1 + C_1(1/2, 1/2, 1/2)$, $C_1 = S(1/8, 0, 1/4) + S(0, 1/4, 5/8)$
- . d -позиции = $D = D_1 + D_1(1/2, 1/2, 1/2)$, $D_1 = S(1/8, 0, 3/4) + S(0, 1/4, 3/8)$

Позиции кислорода = $O = O_1 + O_1(1/2, 1/2, 1/2)$,

$$O_1 = S(x, y, z) + S(x, \bar{y}, z)(0, 1/2, 1/2) + S(x, y, \bar{z})(1/2, 0, 1/2) + S(\bar{x}, y, z)(1/2, 1/2, 0) \\ + S(x, z, y)(1/4, 1/4, 1/4) + S(x, z, \bar{y})(1/4, 3/4, 3/4) + S(\bar{x}, z, y)(3/4, 1/4, 3/4) \\ + S(x, \bar{z}, y)(3/4, 3/4, 1/4)$$

Координаты x, y, z зависят от конкретной структуры. Для отражений типа hhh структурный фактор для кислорода определяется формулой

$$S_h^O = (1/4)[\cos(a + b + c) + \cos(a + b - c) + \cos(a - b + c) + \cos(-a + b + c)],$$

где $a = 2\pi hx$, $b = 2\pi hy$, $c = 2\pi hz$

$Gd_3Ga_5O_{12}$ (галлий-гадолиниевый гранат)

Имеется статья – S. Sasvari, P. E. Werner, Structure studies of Gadolinium Garnet, A. Ch. Sc., A37, N.3, 203-206 (1983), из которой получены следующие данные

$$a = 12.382, x = -0.028, y = 0.0539, z = 0.1502,$$

$$\langle u^2 \rangle = 0.0047 \text{ (Gd)}, 0.0019 \text{ (Ga[a])}, 0.0036 \text{ (Ga[d])}, 0.005 \text{ (O)}.$$

Таким образом в этом случае можно вычислить тепловые факторы непосредственно по смещению индивидуально для каждого атома.

$Nd_3Ga_5O_{12}$

$$a = 12.508$$

$Y_3Fe_5O_{12}$ (железо-итриевый гранат)

$a = 12.374, x = -0.0274, y = 0.0572, z = 0.1492$, плотность 5.2 г/см^3 . В этом случае известен коэффициент $B(T) = 0.66 \pm 0.13 \text{ A}^2$ в формуле $F_T = \exp(-B(T)s^2)$.

Из него можно вычислить температуру Дебая. Я раньше получал для (888) $F_T = 0.813$. Это значение можно использовать для контроля.

Структура парателлурита

Парателлурит имеет химическую формулу TeO_2 . Решетка тетрагональная, в одной элементарной ячейке находятся 4 химические формулы, то есть 4 атома Те и 8 атомов О. Достаточно знать координаты только одного атома Те и одного атома О. Так как остальные атомы получаются применением элементов симметрии.

$$(1) x, y, z \quad (2) y, x, -z \quad (3) 1/2 - y, 1/2 + x, 1/4 + z \quad (4) 1/2 - x, 1/2 + y, 1/4 - z \\ (5) -x, -y, 1/2 + z \quad (6) -y, -x, 1/2 - z \quad (7) 1/2 + y, 1/2 - x, 3/4 + z \quad (8) \\ 1/2 + x, 1/2 - y, 3/4 - z$$

Элементарная ячейка представляет собой прямоугольный параллелепипед, все углы прямые, параметры $a = b \neq c$.

В базе данных по минералам "<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>" приводятся следующие данные

$$a = 4.805, c = 7.609$$

$$Te : 0.03, 0.03, 0.00$$

$$O : 0.177, 0.227, 0.217$$

В статье Acta Chem. Scand.22 (1968) 977 приводятся следующие данные

$$a = 4.812, c = 7.615$$

$$Te : 0.0279, 0.0279, 0.00, \quad B = 0.6 A^2$$

$$O : 0.145, 0.262, 0.187 \quad B = 1.09 A^2$$

где B – параметр фактора Дебая-Валлера. Есть также данные по анизотропии фактора Д-В.

В статье J. Phys. C:, 21 (1988) 4611 приводятся следующие данные

$$a = 4.8082, c = 7.612$$

$$Te : 0.0268, 0.0268, 0.00,$$

$$U_{11} = U_{22} = 0.0069, U_{33} = 0.0086, U_{23} = -U_{31} = -0.0001, U_{12} = -0.0013, A^2$$

$$O : 0.1386, 0.2576, 0.1862,$$

$$U_{11} = 0.0113, U_{22} = 0.0129, U_{33} = 0.0119, U_{23} = -0.0053, U_{31} = -0.0017, U_{12} = -0.0043, A^2$$

При этом фактор Дебая Валлера записывается в виде

$$F_T = \exp(-h^2U_{11} - k^2U_{22} - l^2U_{33} - hkU_{12} - klU_{23} - lhU_{31})$$

где h, k, l – размерные индексы, включающие в себя трансляцию обратной решетки по соответствующему направлению.

В статье Кристаллография, 32 (1987) 609 есть другие данные

$$a = 4.810, c = 7.613$$

$$Te : 0.02689, 0.02689, 0.00,$$

$$U_{11} = U_{22} = 0.00644, U_{33} = 0.00214, U_{23} = -U_{31} = 0.00008, U_{12} = -0.00129, A^2$$

$$O : 0.2579, 0.1386, 0.1862,$$

$$B = 1.02 A^2$$

Интересно, что последние две работы вышли почти одновременно и их данные близки. Только у атомов кислорода меняются местами координаты x и y , хотя z не меняет знак. Вероятно это не должно отразиться на структурных факторах, это как раз можно было бы проверить.

Температуры Дебая T_D для монокристаллов, полученные из низкотемпературной теплоемкости в К

из книги Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М. Наука, 1978 г., стр. 229. (Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4-th ed. John Wiley and Sons, Inc. N.Y.),

$$Li = 344, \quad Be = 1440, \quad C = 2230, \quad Ne = 75,$$

$$Na = 158, \quad Mg = 400, \quad Al = 428, \quad Si = 645, \quad Ar = 92,$$

$$K = 91, \quad Ca = 230, \quad Sc = 360, \quad Ti = 420, \quad V = 380, \quad Cr = 630, \quad Mn = 410,$$

$$Fe = 470, \quad Co = 445, \quad Ni = 450, \quad Cu = 343, \quad Zn = 327, \quad Ga = 320, \quad Ge = 374,$$

$$As = 282, \quad Se = 90, \quad Kr = 72, \quad Rb = 56, \quad Sr = 147, \quad Y = 280, \quad Zr = 291,$$

Nb = 275, Mo = 450, Ru = 600, Rh = 480, Pd = 274, Ag = 225, Cd = 209,
In = 108, Sn = 200, Sb = 211, Te = 153, Xe = 64, Cs = 38, Ba = 110,
La = 142, Hf = 252, Ta = 240, W = 400, Re = 430, Os = 500, Ir = 420,
Pt = 240, Au = 165, Hg = 71.9, Tl = 78.5, Pb = 105, Bi = 119, Gd = 200,
Dy = 210, Yb = 120, Lu = 210, Th = 163, U = 207.