



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 548.1

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

Кристаллографическая классификация специальных межкусталлитных границ

Б. М. Даринский, Н. Д. Ефанова, А. С. Прижимов✉, А. А. Суркова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Объект исследования: Специальные межкусталлитные границы в центросимметричных кристаллах.

Цель работы: Классификация специальных межкусталлитных границ в центросимметричных кристаллах всех сингоний на основе симметричных свойств плоских решеток, являющихся кристаллографическими плоскостями этих кристаллов.

Выводы: Показано, что совокупность геометрических параметров, идентифицирующих специальные границы, состоит из элементов симметрии плоскости, образованной совпадающими атомами, сохраняющими атомную структуру этой плоскости. Найдены возможные разориентации контактирующих кристаллов в зависимости от симметрии кристаллографической плоскости для разных кристаллографических сингоний.

Ключевые слова: решетка совпадающих узлов, межфазные границы, кристалл, специальные межкусталлитные границы

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-12-20010.

Для цитирования: Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С., Суркова А. А. Кристаллографическая классификация специальных межкусталлитных границ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 363–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

For citation: Darinsky B. M., Efanova N. D., Prizhimov A. S., Surkova A. A. Crystallographic classification of special inter-crystalline boundaries. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 363–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

✉ Прижимов Андрей Сергеевич, e-mail: rnileme@mail.ru

© Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С., Суркова А. А., 2025



1. Введение

Специальными межкусталлитными границами называются такие плоские границы, которые имеют двухпериодическую атомную структуру. В отличие от межкусталлитных границ общего типа, не имеющих периодическое атомное строение, их энергия относительно мала, что приводит к их термодинамической устойчивости по отношению к различным перестройкам [1–4]. Поэтому, несмотря на дискретность множества геометрических параметров этих границ, они могут занимать большую долю в поликристаллических образцах [3]. Важным свойством границ этого класса является относительно простое атомное строение, что упрощает построение теоретических моделей для интерпретации различных свойств и явлений в поликристаллических образцах, связанных с наличием межкусталлитных границ в кристаллах [5–11]. Продвижение в области экспериментальных исследований межкусталлитных границ в значительной мере связано с развитием методов целенаправленного приготовления зернограницных структур образцов (Grain Boundary Engineering, [12–18]). Исследования межкусталлитных границ в металлах проводились, в основном, с целью изучения их влияния на механические характеристики материалов [19]. Аналогичные исследования в ионных кристаллах, содержащих два или более химических элементов, проводятся с целью понимания влияния их строения на доменную структуру, электронную и ионную электрическую проводимость [19], характеристики барьера Шоттки [20], солнечных батарей [21]. Исследование границ и их совокупности в поликристаллических образцах в этих аспектах является актуальным в настоящее время.

Методы расчета возможных геометрических параметров и атомных структур специальных межкусталлитных границ сначала были основаны на представлениях решеток совпадающих узлов [22] и предназначались для границ различных кристаллографических сингоний: кубической [23], тетрагональной [24], ромбоэдрической [25] и гексагональной [26]. В работах [27, 28] был разработан метод классификации межкусталлитных границ, основанный на рассмотрении координационных многогранников, и применен для однокомпонентных и ионных кристаллов кубической структуры.

В настоящей работе предложен единый метод, позволяющий указать возможные специальные границы для кристаллов любой синго-

нии. В основу этого метода положена кристаллографическая классификация плоских периодических структур.

2. Результаты и обсуждение

Поскольку атомная структура плоской специальной границы имеет периодическую структуру, ее примитивная ячейка имеет пять возможных форм: параллелограмм общего вида, имеющий стороны разной длины и не прямой угол между ними, прямоугольник, ромб, ромб с углом 60° и квадрат. Далее в качестве операций симметрии ячейки границы будут рассмотрены различные вращения, обобщение на случай отражений от возможных плоскостей симметрии не представляет сложности.

Кристаллографические плоскости, имеющие ячейки в виде параллелограмма, можно найти в кристаллах любой кристаллографической сингонии. Их семейство образует бесконечное дискретное множество на сфере направлений. Назовем эти плоскости плоскостями общего типа. В кристаллах триклинной сингонии присутствуют только такие плоскости. Единственным нетривиальным вращением для такой границы будет поворот на 180° вокруг нормали. Поскольку этот поворот не является симметрией для всего кристалла, совершая поворот половины кристалла и приводя полученные половинки в контакт, получим 180° -ную границу кручения. Поэтому все границы общего типа во всех кристаллографических сингониях будут 180° -ными границами кручения. Отметим, что, если учесть наличие других элементов симметрии кристаллографической плоскости, а именно, отражение от плоскости, совпадающей с этой плоскостью, и центр инверсии, расположенный в точке пересечения диагоналей параллелограмма, то в общем случае получают другие атомные конфигурации атомов межкусталлитной границы. В первом случае получается граница зеркального отражения, во втором случае – инверсная граница. При этом, если кристалл в целом является центросимметричным, то преобразование инверсии не порождает межкусталлитной границы. Примером инверсной границы может служить любая плоскость в поляризованном сегнетоэлектрике, являющаяся 180° -ной междоменной границей.

Кристаллографические границы, имеющие прямоугольные ячейки, присутствуют во всех остальных сингониях. В моноклинной сингонии они образуют дискретное одномерное множество поворотов вокруг оси z . Группа сим-

метрии прямоугольника, порождаемая вращениями на 180° вокруг нормали и ребер ячейки кристаллографической плоскости, состоит из трех нетривиальных операций, которые не являются элементами симметрии кристалла. Поэтому они приводят к трем различным атомным конфигурациям междокристаллитной границы. В ромбической сингонии имеются три одномерных семейства границ с прямоугольными ячейками, в ромбоэдрической имеются аналогичные плоскости, проходящие через ось третьего порядка и залегающие перпендикулярно этой оси.

Кристаллографические плоскости, имеющие ромбические ячейки, присутствуют в кристаллах ромбоэдрической сингонии, в частности, в базисных плоскостях ячейки кристалла и подрешетках, перпендикулярных оси третьего порядка. Группа симметрии включает 180° -ные повороты вокруг нормали к плоскости ромба и вокруг его диагоналей. Поэтому в кристаллах, принадлежащих орторомбической сингонии, возможны три атомные конфигурации на междокристаллитных границах, имеющих ромбическую структуру решетки совпадающих атомов.

В кристаллах тетрагональной сингонии кристаллографические плоскости, имеющие прямоугольные ячейки, определяются нормалью, лежащими в двух плоскостях, проходящих через стороны квадрата основания и ось четвертого порядка z . Нормали к плоскостям с ромбическими ячейками располагаются в вертикальных плоскостях, проходящих через диагонали квадрата. Кроме того, в кристаллах этой сингонии могут реализоваться междокристаллитные границы, полученные поворотами на углы, отличные от 180° вокруг оси четвертого порядка. Совокупность этих углов поворота получается из рассмотрения квадратных подрешеток в плоскости (xy). При условии, что длина ребра квадрата принята за единицу, и начало координат расположено в одном из узлов решетки, стороны квадратных подрешеток имеют координаты $(m, n, 0)$, где m, n - положительные и отрицательные взаимно простые целые числа. В частных случаях при $m = 0, n = 1$ и $m = 1, n = 1$ получаются квадраты. В типичном случае они порождают координационный восьмиугольник, который можно представить, как сумму квадратов, развернутых по отношению друг к другу на угол φ , определяемый соотношением:

$$\operatorname{tg}(\varphi/2) = m/n, \quad (1)$$

или дополнительный угол. Поворот верхней части кристалла на этот угол и последующее приведение в контакт порождает в плоскости $z = 0$ специальную границу кручения. В объеме бикристалла возникает трехмерная решетка совпадающих узлов. Любая кристаллографическая плоскость в этой решетке может служить основой для построения междокристаллитной границы. При этом сохраняются варианты размножения атомных структур междокристаллитной границы в зависимости от формы ячейки, рассмотренные выше.

В некоторых частных случаях координационный многоугольник может иметь число вершин, превосходящее восемь. Для этого должно выполняться условие равенства удаленности атомов, положения которых задаются разными наборами $(m_1, n_1, 0)$, $(m_2, n_2, 0)$. В качестве примера приведем координационный двенадцатиугольник, определяемый вершинами типа $(3, 4, 0)$ и $(5, 0, 0)$. Две квадратные подрешетки, определяемые указанными векторами, совмещаются друг с другом поворотом, определяемым формулой:

$$\cos \varphi = 3/5, \quad (2)$$

или дополнительным углом.

Для кристаллов гексагональной сингонии в целом выполняются те же закономерности, что и для тетрагональной, с тем лишь отличием, что вместо квадратной ячейки в базисной плоскости нужно рассматривать шестиугольную.

В кристаллах кубической сингонии выполняется особенность, отличающая эту сингонию от остальных, а именно, что любая кристаллографическая плоскость порождает пространственную решетку совпадающих атомов, имеющую в общем случае моноклинную структуру. Этот вывод следует из очевидной закономерности, что координаты векторного произведения двух векторов с целочисленными координатами также являются целочисленными. В частных случаях решетки совпадающих атомов может иметь тетрагональную и кубическую симметрию.

Все закономерности для характеристик возможных междокристаллитных границ, возникающие вследствие наличия осей симметрии высокого порядка, реализуются в кристаллах кубической сингонии. Кроме того, в этих кристаллах существуют нетривиальные плоскости, имеющие квадратные и гексагональные подрешетки. В качестве примера рассмотрим кристаллографическую плоскость с базисными векторами ячейки $(-1, 2, 2)$ и $(2, -1, 2)$. Нормаль к этой пло-

скости имеет координаты $(2, 2, -1)$, поэтому решетка совпадающих атомов является простой кубической. Повороты кристалла вокруг нормали оставляют инвариантной решетку на плоскости, но меняют положения атомов в кристалле, так как эти повороты не являются элементами симметрии кристалла. Таким образом, эти повороты порождают разные атомные конфигурации на межкусталлитной границе. Другие атомные конфигурации получаются действием операций 180° -ного вращения вокруг ребер квадрата и одной из его диагоналей $(1, 1, 4)$. Другая диагональ $(-1, 1, 0)$ является осью второго порядка кристалла, поэтому поворот вокруг нее не приведет к новой атомной конфигурации межкусталлитной границы.

Пример гексагональной подрешетки в плоскости, не совпадающей с гранями ячейки кристалла, имеющего кубическую сингонию, дается набором базисных векторов $(4, 1, 1)$, $(1, 4, 1)$, $(3, -3, 0)$. Не сложно проверить, что эти векторы имеют одинаковые длины, лежат в одной плоскости, угол между ними равен 60° . Общая нормаль к этим векторам имеет координаты $(-1, 1, 5)$. Поскольку эта нормаль не является осью симметрии кристалла, повороты вокруг нее при сохранении любой гексагональной подрешетки приведут к новым атомным конфигурациям в области границы кручения. Оси второго порядка, оставляющие инвариантной указанную выше гексагональную структуру, определяются векторами $(4, 1, 1)$, $(1, 4, 1)$, $(7, -2, 1)$, $(5, 5, 2)$, $(-2, 7, 1)$, $(1, -1, 0)$. Повороты вокруг первых пяти осей, не являющихся элементами симметрии кристалла, также приведут к другим атомным конфигурациям на межкусталлитной границе. Последняя ось $(1, -1, 0)$ является осью второго порядка кристалла и поэтому к новой атомной конфигурации не приведет.

3. Заключение

1. На кристаллографической плоскости общего типа в кристаллах всех сингоний может быть построена межкусталлитная граница путем 180° -ного поворота половины кристалла вокруг нормали к этой границе.

2. В кристаллах, имеющих оси второго порядка, межкусталлитные границы, проходящие через эту ось, могут иметь три различные атомные конфигурации.

3. В кристаллах, имеющих оси симметрии высокого порядка, могут реализоваться межкусталлитные границы с различными углами ра-

зориентировки и атомными конфигурациями. В области контактирующих кристаллов возникает решетка совпадающих узлов.

4. В кристаллах кубической сингонии имеются кристаллографические плоскости, не совпадающие с базисными плоскостями, которые содержат плоские подрешетки, имеющие оси симметрии высокого порядка. Такие плоскости позволяют несколько разориентаций контактирующих кристаллов и атомных конфигураций.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Глейтер Г., Чалмерс Б. *Большеугольные границы зерен*. М.: Мир, 1975. 376 с.
2. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. *Границы зерен в металлах*. М.: Металлургия, 1980. 224 с.
3. Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С. Термическая стабильность и области существования специальных границ зерен. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1986;10: 5–14.
4. Wolf D. Structure and energy of grain boundaries. In: *Handbook of Materials Modeling*. Dordrecht: Springer; 2005. p. 1953–1983. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8_102
5. Lindman A., Helgee E. E., Nyman B. J., Wahnström G. Oxygen vacancy segregation in grain boundaries of BaZrO_3 using interatomic potentials. *Solid State Ionics*. 2013;230: 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.07.001>
6. Helgee E. E., Lindman A., Wahnström G. Oxygen vacancy segregation in grain boundaries of BaZrO_3 using interatomic potentials. *Fuel Cells*. 2013;13: 19–28. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200071>
7. Polfus J. M., Toyoura K., Oba F., Tanaka I., Haugrud R. Defect chemistry of a BaZrO_3 $\Sigma 3$ (111) grain boundary by first principles calculations and space-charge theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14: 12339–12346. <https://doi.org/10.1039/c2cp41101f>
8. Fortes M. A. Coincidence site lattices in non-cubic lattices. *Physica Status Solidi (b)*. 1977;82(1): 377–382. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220820143>
9. Mishin Y., Asta M., Li J. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*. 2010;58: 1117–1151. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.049>
10. Bonnet R., Durand F. A general analytical method to find a basis for the DSC lattice. *Scripta Metallurgica*. 1975;9(9): 935–939. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90548-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90548-7)

11. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, pp. 4095–4115.
12. Kobayashia S., Hirataa M., Tsurekawab S., Watanabe T. Grain boundary engineering for control of fatigue crack propagation in austenitic stainless steel. *Procedia Engineering*. 2011;10: 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.021>
13. Randle V. 'Special' boundaries and grain boundary plane engineering. *Scripta Materialia*. 2006;54: 1011–1015. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.050>
14. Geng X., Vega-Paredes M., Wang Z., ... Gault B. Grain boundary engineering for efficient and durable electrocatalysis. *Nature Communications*. 2024;15(1): 8534. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52919-w>
15. Zelinsky J. A. *An evaluation of grain boundary engineering technology and processing scale- up*. Thesis (M. Eng.), Massachusetts Institute of Technology. 2005. pp. 74. Режим доступа: <http://hdl.handle.net/1721.1/33616>
16. De Souza R. A., Munir Z. A., Kim S., Martin M. Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides. *Solid State Ionics*. 2011;196: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.07.001>
17. Nyman B. J., Helgee E. E., Wahnström G. Oxygen vacancy segregation and space-charge effects in grain boundaries of dry and hydrated BaZrO₃. *Applied Physics Letters*. 2012;100: 061903. <https://doi.org/10.1063/1.3681169>
18. Aus M. J., Szpunar B., Erb U. Electrical, magnetic and mechanical properties of nanocrystalline nickel. *MRS Proceedings*. 1993;318: 39–44. <https://doi.org/10.1557/PROC-318-39>
19. Radle V., Coleman M. A study of low-strain and medium-strain grain boundary engineering. *Acta Materialia*. 2009;57: 3410–3421. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.002>
20. Adams T. B., Sinclair D. C., West A. R. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Physical Review B*. 2006;73: 094124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094124>
21. Cao G., Shen J., Ng D., ... Yan C. 2D materials for conducting holes from grain boundaries in perovskite solar cells. *Light: Science and Applications*. 2021;10:1. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00515-8>
22. Bollmann W. *Crystal defects and crystalline interfaces*. Berlin: Springer; 1970. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-49173-3>
23. Grimmer H. A method of determining the coincidence site lattices for cubic crystals. *Acta Crystallographica Section A*. 1974;30(5): 680–680. <https://doi.org/10.1107/S056773947400163X>
24. Singh A., Chandrasekhar N., King A. H. Coincidence orientations of crystals in tetragonal systems with applications to YBa₂Cu₃O₇. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1990;46: 117–125. <https://doi.org/10.1107/S0108768189011006>
25. Grimmer H. Coincidence orientations of grains in rhombohedral materials. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 1989;45: 505–523. <https://doi.org/10.1107/S0108767389002291>
26. Grimmer H., Warrington D. H. Fundamentals for the description of hexagonal lattices in general and in coincidence orientation. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 1987;43: 232–243. <https://doi.org/10.1107/s0108767387099513>
27. Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С. Строение специальных межкристаллитных границ в двухкомпонентных кристаллах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 490–496. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2361>
28. Darinskiy B. M., Efanova N. D., Saiko D. S. Special grain boundaries in perovskite crystals. *Ferroelectrics*. 2020;567: 13–19. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791582>

Сведения об авторах

Даринский Борис Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0780-9040>
darinskii@mail.ru

Ефанова Наталья Дмитриевна, аспирант физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

efanowanatalia@gmail.com

Прижимов Андрей Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0052-0826>
rnileme@mail.ru

Суркова Анастасия Александровна, студент химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

anastasiasurok@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2024; одобрена после рецензирования 29.01.2025; принята к публикации 14.02.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.