



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 межкристаллитных 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 межкристаллитные границы в центросимметричных кристаллах.

Цель работы: Классификация специальных межкристаллитных границ в центросимметричных кристаллах всех сингоний на основе симметрийных 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 межкристаллитные 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 межкристаллитных границ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Специальными межкристаллитными границами называются такие плоские границы, которые имеют двухпериодическую атомную структуру. В отличие от межкристаллитных 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 межкристаллитных границ в кристаллах [5–11]. Продвижение в области экспериментальных исследований межкристаллитных границ в значительной мере связано с развитием методов целенаправленного приготовления зернограницых структур образцов (Grain Boundary Engineering, [12–18]). Исследования межкристаллитных 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 межкристаллитных 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 межкристаллитных 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-

ни. 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 триклинической 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 получаются другие атомные конфигурации атомов межкристаллитной 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 межкристаллитной 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 межкристаллитной 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 межкристаллитных границах, имеющих ромбическую структуру решетки совпадающих атомов.

В кристаллах тетрагональной сингонии кристаллографические плоскости, имеющие прямоугольные ячейки, определяются нормалями, 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 межкристаллитные 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 межкристаллитной границы. При этом сохраняются варианты размножения атомной структур межкристаллитной 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 решетка совпадающих атомов может иметь тетрагональную и кубическую симметрию.

Все закономерности для характеристик возможных межкристаллитных 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 межкристаллитной 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 межкристаллитной 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 инвариантными 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 межкристаллитной 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 межкристаллитная граница путем 180° -ного поворота половины кристалла вокруг нормали к этой границе.

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

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

зориентировками 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

- Глейтер Г., Чалмерс Б. *Большеугловые границы зерен*. М.: Мир, 1975. 376 с.
- Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. *Границы зерен в металлах*. М.: Металлургия, 1980. 224 с.
- Страумал Б. Б., Швинглерман Л. С. Термическая стабильность и области существования специальных границ зерен. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1986;10: 5–14.
- 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
- 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>
- 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>
- Polfus J. M., Toyoura K., Oba F., Tanaka I., Haugsrud R. Defect chemistry of a $\text{BaZrO}_3 \Sigma 3$ (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>
- 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>
- 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>
- 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., Hirata 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.