

Державний вищий навчальний заклад
“ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника ”
Кафедра фізики і хімії твердого тіла

Розділ. Атомні та іонні структури кристалів»

Зміст

I. Атомні та іонні радіуси.....	3
II. Координаційне число і координаційний багатогранник.....	7
III. Число атомів у комірці. Визначення стехіометричної формули речовин.....	9
IV. Поляризація іонів.....	11
V. Типи зв'язку в структурах.....	12
• Металевий зв'язок.....	(12)
• Ван-дер-ваальсовий зв'язок.....	(13)
• Іонний зв'язок.....	(13)
• Ковалентний зв'язок.....	(14)
VI. Межі стійкості структур.....	16
VII. Щільні упаковки частинок у структурах.....	18
VIII. Побудова структур за допомогою координаційних поліедрів(багатогранників).....	24
IX. Основні типи структур:.....	27
• Структура міді.....	28
• Структура магнію.....	29
• Структура вольфраму.....	32
• Структура кам'яної солі.....	33
• Структура алмазу.....	34
• Структура графіту.....	36
• Структура сфалериту і вюрциту.....	37
• Структура перовскита.....	41

I. Атомні та іонні радіуси

Розходження і різноманіття кристалічних структур залежить від хімічної природи речовин, від розмірів атомів або іонів, від сил зв'язку між ними. Під ефективним радіусом атома або іона розуміється радіус сфери його дії, причому атом (іон) вважається нестисливим кулею.

Период	Атомные Подгруппа							
	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	
I								
2	H 0,155	He 0,113						
3	N ³ 0,189	Ne 0,160						
4	K 0,236	Ca 0,197	Sc 0,164	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126
5	Rb 0,248	Sr 0,215	Y 0,181	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc 0,136	Co 0,134
6	Cs 0,268	Ba 0,221	La 0,187	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Ni 0,135
7	Fr 0,280	Ra 0,235	Ac 0,203					
Лантаноиды				Ce 0,183	Pr 0,182	Nd 0,182	Pm 0,181	
Актинионы				Th 0,180	Pa 0,162	U 0,153	Am 0,150	Pu 0,162

Використовуючи планетарну модель атома, його представляють як ядро, навколо якого по орбітах обертаються електрони. Послідовність елементів в Періодичній системі Менделєєва відповідає послідовності заповнення електронних оболонок. Ефективний радіус іона залежить від заповнювання електронних оболонок, але він не дорівнює радіусу зовнішньої орбіти. Для визначення ефективного радіуса становлять атоми (іони) в структурі кристала як дотичні жорсткі кулі, так що відстань між їх центрами дорівнює сумі радіусів. Атомні і іонні радіуси визначені експериментально по рентгенівським вимірам

міжатомних відстаней і обчислені теоретично на основі квантово-механічних уявлень.

У табл. 3.1. наведені атомні радіуси металів, а в табл. 3.2 - іонні радіуси по Г. В. Бокию і Н.В. Белову. Під символом елемента в кожній клітині періодичної таблиці вписані іонні радіуси в нанометрах для випадків різної валентності.

Таблица 3.1

радиусы
+ Подгруппа

VIII a		I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b
								H 0,046	He 0,122
				B 0,091	C 0,77	N 0,071	O	F	Ne 0,160
				Al 0,143	Si 0,134	P 0,13	S	Cl	Ar 0,192
Co 0,125	Ni 0,124	Cu 0,128	Zn 0,139	Ga 0,139	Ge 0,139	As 0,148	Se 0,16	Br	Kr 0,198
Ru 0,134	Rh 0,137	Pd 0,144	Cd 0,156	In 0,166	Sn 0,158	Sb 0,161	Te 0,17	I	Xe 0,218
Ti 0,135	Pb 0,138	Ag 0,144		Tl 0,171	Pb 0,175	Bi 0,182	Po	At	Rn
Er 0,202	Os 0,179	Tb 0,177	Og 0,177	Ho 0,176	Ea 0,175	Ta 0,174	Yb 0,193	Lu 0,174	
At	Ct	Bk	a	Es	Hr	Mt	(No)	Lr	

Периоды	Подгруппы								
	I а	II а	III а	IV а	V а	VI а	VII а	VIII а	
1									
2	$1^{+} \overset{\text{Li}}{0,068}$	$2^{+} \overset{\text{Be}}{0,034}$							
3	$1^{+} \overset{\text{Na}}{0,098}$	$2^{+} \overset{\text{Mg}}{0,074}$							
4	$1^{+} \overset{\text{K}}{0,133}$	$2^{+} \overset{\text{Ca}}{0,104}$	$3^{+} \overset{\text{Sc}}{0,083}$	$2^{+} \overset{\text{Ti}}{0,078}$ $3^{+} \overset{\text{Ti}}{0,069}$ $4^{+} \overset{\text{Ti}}{0,064}$	$2^{+} \overset{\text{V}}{0,072}$ $3^{+} \overset{\text{V}}{0,067}$ $4^{+} \overset{\text{V}}{0,061}$ $5^{+} \overset{\text{V}}{0,04}$	$2^{+} \overset{\text{Cr}}{0,083}$ $3^{+} \overset{\text{Cr}}{0,064}$ $6^{+} \overset{\text{Cr}}{0,035}$	$2^{+} \overset{\text{Mn}}{0,091}$ $3^{+} \overset{\text{Mn}}{0,070}$ $4^{+} \overset{\text{Mn}}{0,052}$ $7^{+} \overset{\text{Mn}}{(0,046)}$	$2^{+} \overset{\text{Fe}}{0,080}$ $3^{+} \overset{\text{Fe}}{0,067}$	$2^{+} \overset{\text{Co}}{0,078}$ $3^{+} \overset{\text{Co}}{0,064}$
5	$1^{+} \overset{\text{Rb}}{0,149}$	$2^{+} \overset{\text{Sr}}{0,120}$	$3^{+} \overset{\text{Y}}{0,097}$	$4^{+} \overset{\text{Zr}}{0,082}$	$4^{+} \overset{\text{Nb}}{0,067}$ $5^{+} \overset{\text{Nb}}{0,066}$	$4^{+} \overset{\text{Mo}}{0,068}$ $6^{+} \overset{\text{Mo}}{0,065}$	$4^{+} \overset{\text{Tc}}{0,062}$	$4^{+} \overset{\text{Ru}}{0,062}$	$3^{+} \overset{\text{Rh}}{0,075}$ $4^{+} \overset{\text{Rh}}{0,065}$
6	$1^{+} \overset{\text{Cs}}{0,165}$	$2^{+} \overset{\text{Ba}}{0,138}$	$3^{+} \overset{\text{La}}{0,104}$ $4^{+} \overset{\text{La}}{0,090}$	$4^{+} \overset{\text{Hf}}{0,082}$	$5^{+} \overset{\text{Ta}}{(0,066)}$	$4^{+} \overset{\text{W}}{0,068}$ $6^{+} \overset{\text{W}}{0,065}$	$6^{+} \overset{\text{Re}}{0,052}$	$4^{+} \overset{\text{Os}}{0,065}$	$4^{+} \overset{\text{Ir}}{0,065}$
7	$1^{+} \overset{\text{Fr}}{0,144}$	$2^{+} \overset{\text{Ra}}{0,144}$	$3^{+} \overset{\text{Ac}}{0,111}$ <div>4-1</div>	$4^{+} \overset{\text{Th}}{0,111}$					

Лантаноїди

Актиноїди

	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Ce} \\ 0,102 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,088 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Pr} \\ 0,100 \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Nd} \\ 0,099 \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Pm} \\ (0,098) \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Sm} \\ 0,097 \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Eu} \\ 0,097 \end{smallmatrix}$	
1	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Th} \\ 0,108 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,095 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Pa} \\ 0,106 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,091 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{U} \\ 0,104 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,089 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Np} \\ 0,102 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,088 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Pu} \\ 0,101 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,086 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$3^{+} \begin{smallmatrix} \text{Am} \\ 0,100 \\ 4^{+} \begin{smallmatrix} \text{ } \\ 0,085 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	

Примечания: 1. В скобках приведены значения вычисленных радиусов. 2. Для благородных газов

Розміри іонних радіусів підкоряються наступним закономірностям :

1. Усередині одного вертикального ряду періодичної системи радіуси іонів з однаковим зарядом збільшуються зі зростанням атомного номера, оскільки

зростає число електронних оболонок, а отже і розмір атома. Так наприклад:

Атомний номер	3	11	19	37	55
Елемент	Li	Na	K	Rb	Cs
Радіус, нм	0,156	0,186	0,223	0,236	0,255
Елемент	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радіус, нм	0,070	0,098	0,133	0,152	0,170

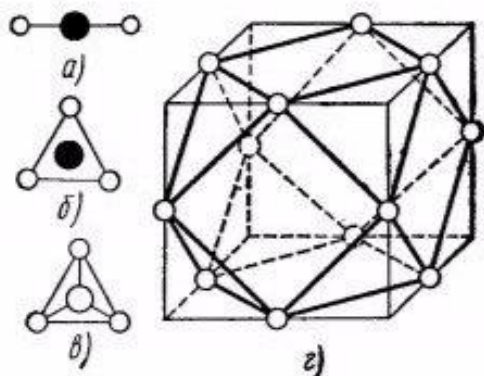
2. Для одного і того ж елемента іонний радіус зростає зі збільшенням негативного заряду і зменшується зі збільшенням позитивного заряду. Радіус аніону більше радіуса катіона, оскільки у аніона є надлишок електронів, а у катіона - недолік. Так наприклад:

Елемент	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Радіус, нм	0,126	0,080	0,067	
Елемент	Si ⁴⁻	Si	Si ⁴⁺	
Радіус, нм	0,198	0,118	0,040	
Елемент	Pb ⁴⁻	Pb	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺
Радіус, нм	0,215	0,174	0,118	0,070

3. Розміри атомів і іонів слідує періодичності системи Менделєєва. Вийняток становлять елементи від № 57 (лантан) до № 71 (лютецій), де радіуси атомів не збільшуються, а рівномірно зменшуються (так називаються валоє лантанідних стиснення), і елементи від № 89 (актиній) і далі (так зване лантонідне стиснення). На закінчення можна сказати, що ефективний радіус іона залежить від атомного номера елемента і ступеня його іонізації.

II. Координаційне число і координаційний багатогранник.

Координаційним числом (к. ч.) даного атома (іона) називається число найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) у кристалічній структурі. Якщо центри цих найближчих атомів або іонів подумки з'єднати один з одним прямими лініями, то в загальному випадку виходить координаційний багатогранник (к. б.). Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться в центрі багатогранника (рис. 125).



125.

Простейшие координационные многогранники:

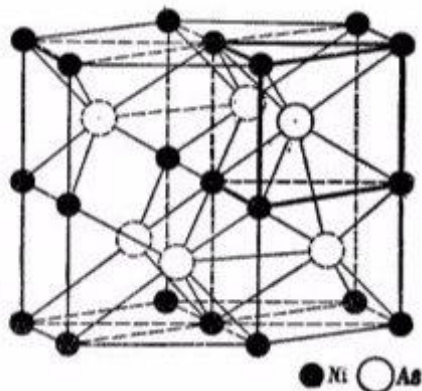
а — гантель, к.ч. = 2; б — треугольник, к.ч. = 3; в — тетраэдр, к.ч. = 4; г — куб, к.ч. = 6

Координаційний багатогранник не пов'язаний з зовнішньою формою кристала і не відповідає їй. У структурі алмазу число найближчих сусідніх атомів, дорівнює 4, к. б. - тетраедр.

У структурі кам'яної солі (рис. 95 і квітні, рис. I) к. ч. = 6. Кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, розташованими по вершинах октаедра, к. б. - Октаедр. Таке ж оточення характерно і для іонів хлору щодо іонів натрію.

У структурі сфалериту ZnS (рис. 158 і квітні, рис. IV) іони сірки, що оточують цинк, і іони цинку, навколишні сірку, розташовуються по вершинах тетраедра; к. ч. = 4; к. б. - тетраедр (див. рис. 155).

У структурі NiAs (рис. 126) к. ч. = 6, але координаційні багатогранники тут інші: к.б.н. нікелю - октаедр, но к. б. миш'яку - тригональная призма.

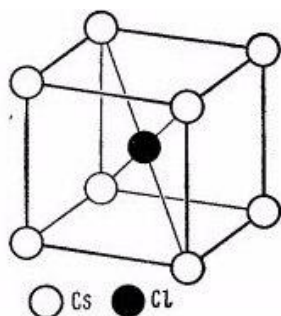


126.

Элементарная ячейка структуры NiAs

В правом верхнем углу жирными линиями выделен координационный многогранник — тригональная призма

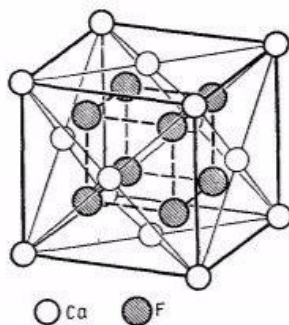
У структурі CsCl (рис. 127 і кольор. Рис. II) іони цезію, що оточують іон хлору, так само як і іони хлору, що оточують іон цезію, розташовані по вершинах куба; к. ч. = 8; к. б. - куб.



127.

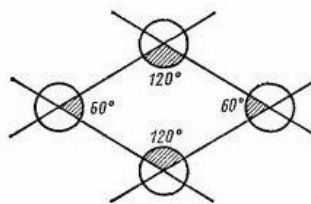
Элементарная ячейка структуры CsCl

У структурі флюориту CaF₂ (рис. 128 і кол. Рис. III) іон кальцію оточений 8 іонами фтору, а іон фтора- 4 іонами кальцію; к. ч. Ca_p = 8; к. б. - куб; к. ч. F_{ca} = 4; к. б. — тетраедр.



128.

Элементарная ячейка структуры CaF₂



129.

К определению числа атомов в ячейке

У гранецентрованих кубічних структурі міді (див. Рис. 146) к. ч. = 12 (або 8) к. б. - кубооктаедр.

У гексагональної структурі магнію (див. Рис. 148) к. ч. = 12; к. б. - гексагональний аналог кубооктаедра. Для металів характерно к. ч. = 12, для напівпровідникових кристалів к. ч. = 4 або 6.

Для рідин **координаційне число** визначається статистично як середнє число найближчих сусідів будь-якого атома. За ступенем близькості до к.ч. рідини до к. ч. кристала судять про квазі-крісталічність рідини.

III. Число атомів у комірках. Визначення стехіометричної формули речовини.

У кристалічній структурі положення частинок речовини збігається з вузлами решітки або частки розташовуються навколо вузлів симетричними групами. Визначення хімічної (стехіометричної) формули речовини засноване на підрахунку числа атомів кожного сорту, що припадають на одну елементарну комірку.

У структурі NaCl, типовою для іонних кристалів типу АВ (де А - атоми (іони) одного сорту, В - іншого), в побудові елементарної осередки беруть участь 27 атомів обох сортів, з них 14 атомів А (кулі великого розміру) і 13 атомів в (менші кулі), але повністю входить в осередок лише один атом, що знаходиться в її центрі. Атом, що знаходиться в центрі грані елементарної комірки, належить одночасно двом коміркам - даної і суміжної з нею. Тому даній комірці належить лише половина цього атома. У кожній з вершин комірки сходиться одночасно по 8 комірок, тому даній комірці належить лише $1/8$ атома, розташованого в вершині. Від кожного атома, що знаходиться на ребрі комірки, їй належить лише $1/4$. Обчислимо загальне число атомів, що припадають на одну елементарну комірку NaCl:

Положение атома	Объем, входящий в ячейку	Число атомов	Всего на ячейку приходится
В вершине	$1/8$	8	1
В середине ребра	$1/4$	12	3
В центре грани	$1/2$	6	3
В центре ячейки	1	1	1

Отже, на частку осередки, доводиться не 27 атомів, а всього 8 атомів: 4 атома натрію і 4 атома хлору. Як враховувати число атомів, що припадають на елементарну комірку, якщо двогранні кути її непрямі? Розглянемо горизонтальний переріз елементарного осередку гексагонального кристала (рис. 129). Тут два типи двогранні кутів: 60° і 120° . Двогранні кути по 60° виріжуть від кожного з двох атомів по $1/6$ його частині, а кути по 120° - по $1/3$ з решти двох атомів. В результаті чотири атома, розташованих у вершинах, дають $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$, тобто один атом на елементарну комірку. Цей результат збігається з попереднім розрахунком для кубічної комірки і не випадково, так як середній внесок кожного з цих чотирьох атомів також дорівнює одній чверті, а саме $(1/6 + 1/3) : 2 = 1/4$.

Очевидно, спрощена методика розрахунку застосовна до будь-яких елементарних осередків.

Число структурних одиниць показує, скільки треба взяти атомів (молекул) даного хімічної сполуки, щоб побудувати одну елементарну комірку. Так, для кристала типу АВ, наприклад NaCl на одну клітинку доводиться по чотири атома А і В. Отже, число структурних одиниць $Z=4$.

Число Z завжди більше одиниці і приймає лише цілочисельні значення. Наведемо приклади визначення стехіометричної формули речовини.

У структурі CEO (див. Рис. 127) один атом С1 знаходиться в центрі осередку, атоми Се займають 8 вершин, т. Е. На осередок доводиться $8 \cdot 1 / 8 = 1$ атом Се, значить, А: В = 1: 1, стехіометрична формула АВ (CEO), $Z = 2$.

У структурі флюориту CaF_2 (див. Рис. 128) атоми Са займають вузли гранецентрованої комірки, число структурних одиниць типу А (Са) дорівнює 4. Якщо подумки розбити кубічну елементарну комірку на 8 октантів, то видно, що в структурі флюориту атоми F_2 займають центри кожного з октантів, тобто число структурних одиниць типу В (F) дорівнює 8. звідси А:В = 1:2, стехіометрична формула сполуки AB_2 (CaF_2). Для флюориту $Z=4$: на одну елементарну комірку припадає 4 атома Са і 8 атомів F.

У структурі алмазу атоми одного сорту займають вузли гранецентрованої комірки і центри чотирьох «заселених» октантів. Очевидно, в елементарній комірці алмазу розташовується 8, оскільки $(4 + 4)$ атомів вуглецю, число структурних одиниць $E = 8$.

У найпростіших структурах для підтвердження хімічної формули сполуки можна використовувати координаційні числа. Так, в структурі хлористого натрію (к. ч. $\text{NaCl} = 6$, к. х. $\text{ClNa} = 6$) ставлення координаційних чисел $6: 6 = 1: 1$, що призводить до стехіометричної формули AB (NaCl).

У структурі флюориту к. ч. $\text{Ca}_F = 8$, к. ч. $\text{F}_{\text{Ca}} = 4$, відношення координаційних чисел дорівнює $8: 4 = 2: 1$, стехіометрична формула AB_2 (CaF_2).

За к.ч. зручно класифікувати структури бінарних сполук (AB_1, AB_2 і т.д.).

IV. ПОЛЯРИЗАЦІЯ ІОНІВ

Вважати іони нестисливими кулями можна тільки в грубому наближенні. Насправді ж в електричному полі решітки електронні оболонки атомів деформуються - іони поляризуються. Встановлено такі закономірності поляризації іонів- (**правила Фаянса**).

Таблиця 3.3

Структурные соотношения в ряду галондов серебра					
Соединение AgX	Радиусы, им				Тип структуры
	галогена r_X	$(r_{\text{Ag}} + r_X)$		сокращение $(r_{\text{Ag}} + r_X)$ в %	
		вычисл.	измерен.		
AgF	0,133	0,246	0,246	0	NaCl
AgCl	0,181	0,294	0,277	0,58	»
AgBr	0,196	0,309	0,288	0,68	»
AgI	0,220	0,333	0,280	0,103	Сфалерит

1. Поляризація аніону тим більша, чим більший його радіус. У великих аніонів зовнішні орбіти екрановані від позитивно зарядженого атомного ядра декількома повністю забудованими оболонками, тому вони порівняно легко поляризуються.

2. Поляризується дію катіона тим інтенсивніше, чим менше його радіус і чим більше його заряд, оскільки в малому катіоні позитивний заряд сконцентрований на невеликій поверхні. Катіони, що мають малі розміри і великі заряди, мають більшу поляризуючої здатністю, ніж аніони, але самі майже не поляризуються.

3. Чим ближче електронна оболонка атома до оболонки благородного газу, тим менше поляризаційні ефекти.

Атоми одного і того ж елемента в різних з'єднаннях виявляють різну здатність до поляризації в залежності від типів зв'язку.

Поляризація може привести до зменшення відстані між частинками і викликати зміну координаційного числа і типу структури. Прикладом служить зміна типу структури в ряду галоїдних сполук срібла. Іон Ag^+ , який має 18 електронів в зовнішній оболонці, робить сильну поляризуючу дію, а іони галогенів поляризуються тим легше, чим більше їх радіус: в ряду $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ поляризованість зростає від фтору до йоду. У табл. 3.3 порівнюються обчислені і експериментально виміряні значення суми радіусів галогену r_x і срібла r_{Ag} , вказуються (у %) скорочення відстані $r_x + r_{\text{Ag}}$ по відношенню до обчисленого значення і виходить в результаті тип структури. Видно, що в результаті сильної поляризації йоду структура типу NaCl , характерна для AgCl , AgBr , AgF , замінюється для AgI структурою типу сфалериту з одночасною зміною координаційного числа з 6 до 4.

Внаслідок поляризації змінюється не тільки відстань між іонами, а й енергія решітки; вплив поляризації позначається на фізичні сталі кристала, що залежать від відносних зсувів частинок в структурі: пружні постійні, діелектрична і парамагнітна сприйнятливості, п'єзоелектричні модулі.

V. ТИПИ ЗВ'ЯЗКУ В СТРУКТУРАХ

Зв'язки між частками в структурі кристала можна поділити на чотири граничних типу: металеві, ван-дер-ваальсові, іонні, ковалентні. Кожен тип зв'язку накладає певні вимоги на геометрію структури, на фізичні і хімічні властивості кристала. У більшості кристалічних сполук є зв'язку декількох типів, що описують умовно як змішані зв'язку. Коротенько перерахуємо основні особливості граничних типів зв'язків.

Металевий зв'язок

Він здійснюється (наприклад, в міді) взаємодією вільних електронів і позитивно заряджених атомних ядер. Металевий кристал можна уявити собі як ґрати з позитивно заряджених атомних ядер, занурених в негативно заряджений «газ», що складається з вільних електронів. Від кожного атома може відриватись кілька вільних електронів, і всі ці електрони скупчуються. Металевий зв'язок сферично симетричний. Для нього характерні великі координаційні числа, щільні упаковки частинок, високі електропровідність і теплопровідність (обумовлені вільними електронами), мала ширина забороненої зони, малі коефіцієнти стисливості і теплового розширення. Електроопір металів зростає при підвищенні температури. Метали непрозорі для електромагнітних хвиль від найнижчих частот аж до далекої ультрафіолетової області і мають високу відбивну здатність.

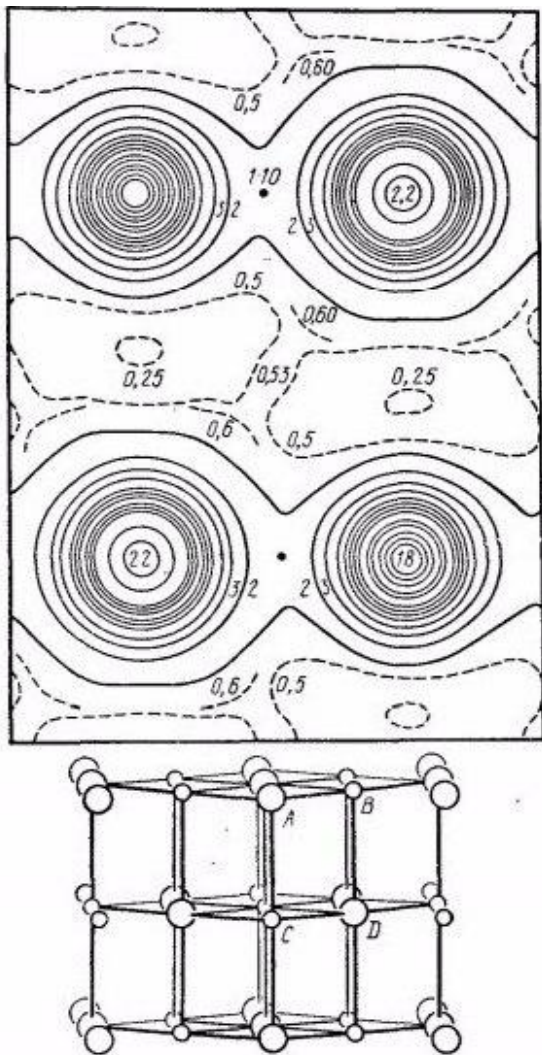
Переважає більшість металів утворює структури типу міді (елементарна комірка гранецентрована кубічна, щільна упаковка), магнію (елементарна комірка гексагональна, щільна упаковка) або вольфраму (об'ємно-центрована кубічна).

Ван-дер-ваальсовий зв'язок.

Цей зв'язок (наприклад, в аргоні) характерна для молекулярних кристалів. Це пухкі структури з малими координаційними числами, низькою температурою плавлення, малими теплотами плавлення і випаровування, великою стисливістю. Молекулярні кристали - діелектрики, зазвичай прозорі для електромагнітних хвиль аж до хвиль далекої ультрафіолетової області. До молекулярних кристалів відносять благородні гази в твердому стані, кристали з насичених молекул, такі, як O_2 , H_2 , HCN , CH_4 , і органічні кристали.

Іонний зв'язок.

Він здійснюється (наприклад, в хлористому натрії) силами електростатичної взаємодії між позитивними і негативними іонами, які утворюються через надлишок або нестачу електронів у атома. Зв'язок мало напрямлений, хоча спрямованість помітніше, ніж у металів. Для нього характерні великі координаційні числа, прагнення до щільної упаковки. До іонних кристалів відноситься більшість діелектриків. Електропровідність іонних кристалів при кімнатній температурі на 20 порядків менше, ніж електропровідність металів. При підвищенні температури електропровідність зростає. На відміну від металів електропровідність іонних кристалів здійснюється в основному рухом іонів, що пов'язано з перенесенням маси, тоді як при електронній провідності перенесення маси немає. Іонні кристали прозорі для електромагнітних хвиль в широкій області частот аж до деякої граничної частоти - так званої основної, або граничної, частоти поглинання, відповідної власної частоти коливань іонів в решітці.



131. Розподілення електронної щільності в іонному кристалі. Проекція на щільність.

Ковалентний зв'язок.

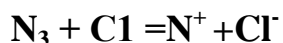
Цей зв'язок (наприклад, в алмазі) здійснюється за допомогою спарених електронів: два зовнішніх електрони з протилежними спінами належать одночасно двом атомам. Зв'язок строго спрямований. Для ковалентних кристалів характерні малі координаційні числа, відсутність щільних упаковок, сильна температурна залежність ширини забороненої зони, 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.

Всі ковалентні кристали слідуєть «правилом 8-N»: кожен атом пов'язаний з (8-N) найближчими сусідами, де N - порядковий номер групи, до якої належить даний атом, в таблиці Менделєєва. Так, вуглець, кремній, германій і сіре олово, що належать до 4-ї групи періодичної системи, утворюють до валентні

кристали типу алмазу: кожен атом пов'язаний чотирма (8-4) зв'язками з сусідніми атомами, всі ці зв'язки спрямовані по $\langle 111 \rangle$ в кубічній решітці, за напрямками ребер тетраедра. Такі ж локалізовані парні зв'язки існують в кристалі карборунда (SiC) між атомами кремнію і вуглецю.

Зауважимо, що чим нижче розташований елемент 4-ї групи в таблиці Менделєєва, тим більше у нього тенденція до металевої зв'язку: у олова є інша, набагато більш поширена модифікація - металеве біле олово, а наступний за ним в тій же 4-й групі свинець - типовий метал.

Елементи 3-ї групи (B, Al, Ga) з'єднуються ковалентними зв'язками з елементами 5-ї групи (N, P, As), утворюючи напівпровідникові сполуки типу A_3B_5 . Елементи 2-ї групи дають з'єднання типу A_2B_6 з елементами 6-ї групи. У всіх цих з'єднаннях зв'язок вже не чисто ковалентний, є частка іонного зв'язку. Утворення іонного зв'язку викликано прагненням атома до придбання стійкої оболонки з повним числом електронів в зовнішньому шарі, як у благородних газів. Наприклад, атом N_3 (№ 11 за системою Менделєєва) 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 аргону. Тому в іонному кристалі відбувається об'єднання:



і утворюється іонний кристал $NC1$.

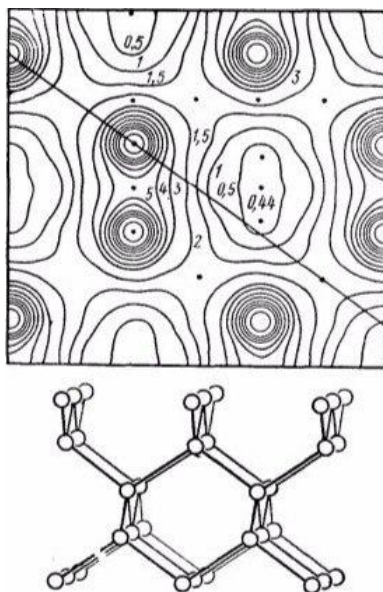
Здатність атома віддавати зовнішні електрони характеризується потенціалом іонізації I - енергією, яку треба передати атому, щоб відірвати зовнішній електрон. Здатність приєднувати електрон вимірюється спорідненістю до електрону E , тобто енергією приєднання. При взаємодії різнорідних атомів істотна їх здатність захоплювати або віддавати електрони, що характеризують величиною, званої електронегативності x і рівною

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

Якщо електронегативності атомів рівні або дуже близькі, то зв'язок між цими атомами ковалентний, а якщо електронегативності атомів істотно розрізняються, то зв'язки сильно полярні, тобто переважно іонні.

Ступінь іонності або ковалентності зв'язку характеризується електронною щільністю. У чисто іонних кристалах максимуми електронної щільності збігаються з центрами іонів (рис. 131), а в чисто ковалентних кристалах електронна щільність розподілена симетрично між атомами відповідно до того,

що для двох «обуцільнених» електронів ймовірність перебування в будь-якому положенні вздовж зв'язку між атомами однакова (рис. 132).



132.

VI. МЕЖІ СТІЙКОСТІ СТРУКТУР

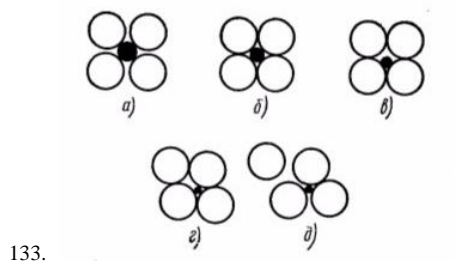
Іонний зв'язок по природі електростатичний. Він не спрямований: протилежний заряджені іони притягують один одного незалежно від їх від-вано положень. Тому структури кристалів з чисто іонними зв'язками визначаються геометричними факторами, т. Е. Відносним числом різних іонів і їх радіусами.

Іонні структури стійкі, якщо кожен іон стикається тільки з протилежно зарядженими іонами (рис. 133, а). Схема, показана на рис. 133,б, визначає межу стійкості структури: аніони стикаються один з одним і з катіоном. Якщо ж катіон ще менше (рис. 133, в, г), то структура стає нестійкою, сили відштовхування однойменно заряджених іонів викликають перебудову структури до більш стійкої (рис. 133, з іншим координаційним числом. На підставі такої простої геометричної схеми можна розрахувати межі співвідношень r_A / r_B (А - катіон, В - аніон), при яких будуть стійкі структури з відомим координаційним числом. Мал. 134 ілюструє такий розрахунок для структури з к. ч. = 6. З креслення видно, що для нижньої межі стійкості структури

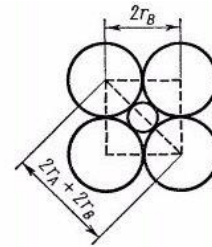
$$2 \cdot (r_A + r_B) = 2 \cdot r_x \cdot 2^{1/2}$$

Звідки

$$r_A / r_B = 2^{1/2} - 1 = 0.41$$



133.



134.

Аналогічний розрахунок для інших типів іонних структур дає наступні межі їх стійкості:

r_A / r_B	К. ч.	Координационный многогранник
0—0,15	2	Гантель
0,15—0,22	3	Треугольник
0,22—0,41	4	Тетраэдр
0,41—0,73	6	Октаэдр
0,73—1,0	8	Куб

Чому подібні з'єднання утворюють різнотипні структури?

З'ясуємо, наприклад, чому NaCl кристалізується в гранецентрованих кубічних (ГЦК) структурі з к. ч. = 6, а CsCl - в примітивній кубічній з к. ч. = 8. Для NaCl ставлення $r_{Na}/r_{Cl} = 0,098 / 0,181 = 0,54$, тому NaCl кристалізується в ГЦК решітці к.ч. = 6; іони цезію більше іонів натрію, вони не можуть поміститися ні в октаедричних, пів тетраедричних пустотах (див. § 28): $r_{Cs}/r_{Cl} = 0,165 / 0,181 = 0,91$, що відповідає к. ч. = 8, т. е. структурі CsCl, в якій іони Cs (або Cl) займають центр куба, а іони Cl (або Cs) розташовуються по його вершин (див. рис. 127). Зауважимо, що ця структура не об'ємно-центрована, бо немає трансляції з вершини куба в його центр: трансляція повинна пов'язувати однакові атоми (іони), а тут вони різні. Кристалічну структуру типу CsCl мають Cs (Br, I), Rb (Br, I), Tl (Cl, Br), (N H₄ Cl) нижче 184 ° C, (N H₄ Br) нижче 138 ° C, (N H₄ I) нижче-18 ° C, сплави типу β-латунь.

При дуже високому тиску NaCl з к. ч. = 6 переходить в структуру типу CsCl з к. ч. = 8.

Для з'єднання ZnS відношення $r_{Zn}/r_S = 0,074 / 0,184 = 0,40$, чим і пояснюється, що к. ч. кожного іона дорівнює 4, к. м. - тетраedr.

Зауважимо, що у ZnS є і гексагональна модифікація (див. §30).

У структурах типу АВ кординаціонні числа для іонів обох знаків повинні бути рівними. Це забезпечує електронейтральність кристала. Навпаки, для з'єднань типу АВ₂ умова електронейтральності повинна призводити до різниці к. ч.

розміщуватися менші кулі інших сортів. Прагнення до мінімуму потенційної енергії означає, що кожна частка має взаємодіяти з якомога більшою кількістю інших частинок; інакше кажучи, координаційне число повинне бути максимальним. Чим більше координаційне число, тим більше і коефіцієнт компактності в структурі, який визначається відношенням

$$A = V_{\text{куль}} / V_{\text{заг(куль+пустота)}}$$

На рис. 135 зображений плоский шар куль, щільно чином прилеглих один до одного. Кожен шар стикається з шістьма кулями і оточений шістьма лунками (порожнечами), а кожна з лунок - трьома кулями. Перпендикулярно площині шару проходять: через центр кожної кулі площині симетрії – bm , через кожну лунку – $3m$. Елементарна комірка шару - ромб зі стороною, що дорівнює діаметру кулі. Таке розташування атомів характерно для площин $\{111\}$ гранецентрованих кубічних структури і площини базису (0001) гексагональної щільно упакованої структури (рис. 136).

Число лунок (пустот) в шарі вдвічі більше числа куль. Позначимо кулі буквами А, лунки - буквами В і С: лунки В - трикутники, звернені вершинами вниз, С - вгору.

Як можна на цей плоский шар накласти другий такий же щільно упакований шар? Очевидно, не має сенсу накладати шар на шар (чергування А-А) так як при цьому упаковка не буде щільною; кулі А другого шару слід укласти в лунки В або С - байдуже в які (рис. 137).

Лунки першого шару розрізнялися лише поворотом в площині шару, а координаційне оточення у них було однаковим. У другому ж шарі утворюються порожнечі двох типів, що розрізняються по координаційному оточенню (рис. 138):

а) над лункою першого шару знаходиться куля другого шару (або лунка другого шару над кулею першого шару). Порожнеча в обох шарах оточена чотирма кулями, центри яких утворюють правильний тетраедр (рис. 138, а). Такі порожнечі називаються тетраедричних Т;

б) порожнеча другого шару знаходиться над порожнечею першого шару; порожнеча оточена шістьма кулями, які розташовані по вершинах октаедра (рис. 138,б). Відповідно порожнечу називають октаедричної О.

Число пустот О дорівнює числу куль, а число порожнеч Т вдвічі більше. Розміри порожнин між кулями характеризуються радіусом кулі, який можна в

них розмістити. Якщо прийняти радіус основного кулі за одиницю, то радіуси куль, які можна розмістити в пустотах типу О - 0,41, в пустотах Т - 0,22.

Коли накладається другий шар, змінюється симетрія упаковки: зникають осі 6, через кулі і порожнечі проходять тільки осі 3 і три площини т.

Оскільки в другому шарі є два типи порожнеч, кулі третього шару можна укласти двояким шляхом: або в лунки Т, або в лунки О.

Якщо кулі третього шару покладені в лунки Т, так як кожен шар шару ІІІ знаходиться над кулею шару І, то третій шар повторює укладання першого. Відповідно отримуємо упаковку

...АВАВАВ...

Якщо кулі третього шару покладені в лунки О, т. Е. Шар ІІІ не повторює шару І, то отримуємо упаковку

... АВСАВС

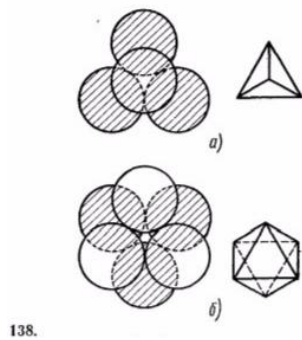
Подальші шари можна укласти за тими ж правилами, отримуючи будь чергування (крім повторення двох букв). Однак щільно упакованими виявляються тільки дві (рис. 139):

двошаровий ... АВАВАВ ... і

тришарова ... АВСАВСАВС

В обох цих упаковках коефіцієнт компактності $K = 74,05\%$, так як кулі займають близько $3/4$ об'єму.

У двошарової, або гексагональної, дуже ретельним упаковки (ГПУ) ... АВАВАВ ... кулі парного шару знаходяться над кулями парного шару, а кулі непарного шару - над непарними. Кожен шар оточений 12 кулями: шістьма в тій же площині, трьома знизу і трьома зверху, так як до к.ч. = 12. Наскрізні порожнечі типу О тривають з ряду в ряд як суцільні канали. Через ці канали може відбуватися дифузія домішок в кристалі. Перпендикулярно щільно упакованим верствам через центри октаедричних порожнеч проходить вісь 6_3 : дійсно, кулі 3, 7 і 5 (див. мал.137.б) після повороту за годинниковою стрілкою навколо такої осі на 60° і ковзання на $c/2$ сполучаться з кулями нижнього шару 4, 6 і 2.

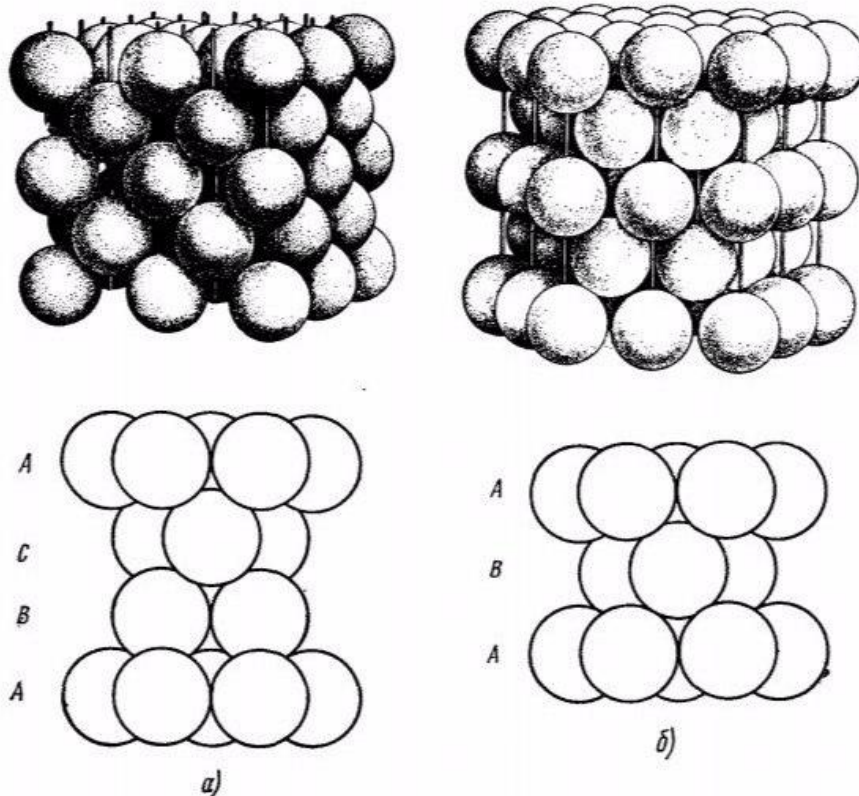


У тришарової, або кубічної, дуже ретельним упакувці ... ABCABC ... перпендикулярно верствам дуже ретельним упаковки розташовується вісь симетрії 3. Над порожнечею О розміщується порожнеча Т і навпаки; суцільних колонок з пустот немає. Четвертий шар повторює розташування першого. В результаті кулі розміщуються по вузлах гранецентрированої кубічних ґрат (ГЦК). Щільно упаковані шари перпендикулярні чотирьом об'ємним діагоналям куба, т. Е. Напрямами $\langle 111 \rangle$. У цій структурі всі площини $\{111\}$ -найбільш щільно упаковані, а лежать в цих площинах ряди $\langle 110 \rangle$, т. Е. Діагоналі граней, - найбільш щільно упакованих: атоми стосуються один одного вздовж діагоналей граней. Тому в кубічної дуже ретельним упакувці не одне, а чотири напрямки $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно яким розташовуються плотнейшие плоскі шари. Координаційне число тут також одно 12. Щільно упакованої кубічної структурою мають метали Au,Cu,Ag,Al,Pb,Ca,Sr,Th,Nb і т.д..

У порожнинах між кулями щільних х упаковок металів можуть розташовуватися 51, С, О, Н, N. утворюючи силіциди, карбіди, оксиди, гідриди, нітриди. Принцип дуже ретельним упаковки залишається справедливим і для іонних сполук: аніони утворюють щільну упаковку, а катіони розміщуються в порожнинах.

Двошарова і тришарова упаковки плотнейшие. У всіх інших структур коефіцієнт компактності / ($<74,05\%$). Решта щільні упаковки є різне поєднання мотивів: гексагонального ... ABABAB ... або кубічного ... ABCABCABC

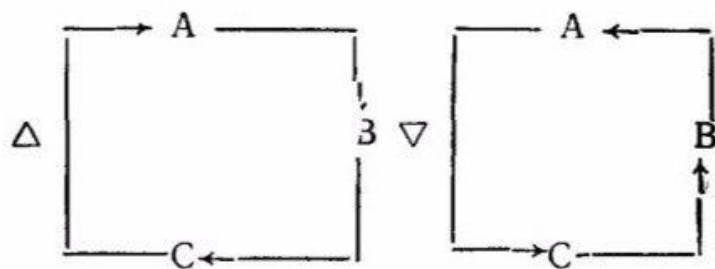
Існують упаковки чотирьохшарові, тришарові і т. П. Відомі структури з багатошарової упаковкою, що складається з десятків і сотень шарів (політіпія, див. § 31).



139.

З ростом числа шарів збільшується і кількість варіантів кожної шарової упаковки. Так, чотирьох і п'ятишарових упаковок по одній, шестіслойних - дві, семишарових - три, восьмислойную - шість, десятислойних - 16, дванадцятислойних - 43. Для позначення упаковки будь-нашарування досить трьох букв. Наприклад, чотиришарова упаковка АВСВАВСВ ..., п'ятишарова АВСАВАВСАВАВСАВ ... і т. д. Символи з двома однаковими сусідніми буквами неможливі, тому що таке сполучення означало б, що кулі в сусідніх шарах розташовувалися б один над одним, а не в лунках, так як вкладалися б не щільним чином.

Для визначення симетрії упаковок застосовують ще два способи позначень. За способом Г. С. Жданова будь-яку кулю, що розташовується між тими що повторюються шарами, які в гексагональній упаковці, позначають буквою «г», а між не повторюваними шарами, як в кубічній, - «к». За Франком шари позначаються символами Δ чи ∇ в залежності від послідовності чергування шарів. Якщо площину розташована над нижньою, як пара в ряду АВС, то ставиться символ Δ , а якщо як в ряді ВАС, то символ ∇ , що легко запам'ятовується за такою схемою:



Співставимо ці способи позначення для перших шести упаковок:

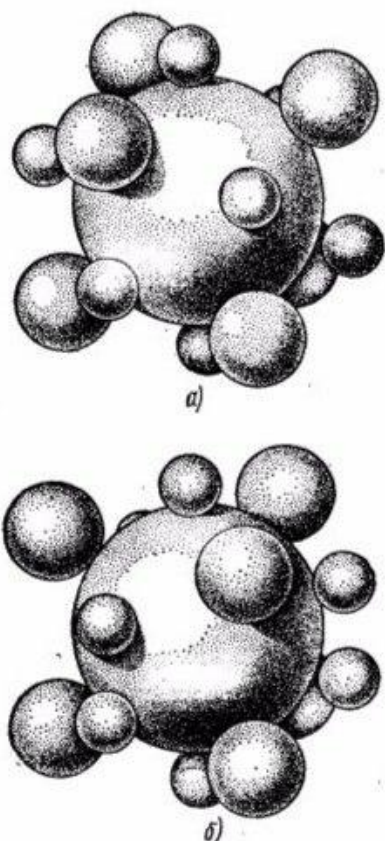
$$\begin{aligned}
 n=2 \quad & \dots A B A B A B \dots \\
 & \quad \text{г г г г г г} \\
 & \quad \Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla \\
 n=3 \quad & \dots A B C A B C A B C \dots \\
 & \quad \text{к к к к к к к к} \\
 & \quad \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \Delta \\
 n=4 \quad & \dots A B A C A B A C A B \dots \\
 & \quad \text{г к г к г к г к} \\
 & \quad \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \\
 n=5 \quad & \dots A B C A C A B C A C A B \dots \\
 & \quad \text{к к г г к к к г г к} \\
 & \quad \Delta \Delta \Delta \nabla \Delta \Delta \Delta \nabla \Delta \\
 n=6 \quad & 1) \dots A B C A C B A B C A C B \dots \\
 & \quad \text{к к г к к г к к г} \\
 & \quad \Delta \Delta \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \Delta \nabla \\
 & \quad 2) \dots A B A B A C A B A B A C \dots \\
 & \quad \text{г г г к г к г г г к} \\
 & \quad \Delta \nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla
 \end{aligned}$$

У позначеннях Франка наочно видно щільність упаковки. Позначення Жданова зручні для виявлення різної симетрії куль типу «г» або «к». Куля типу «г» має одну вісь третього порядку, а куля типу «к» - чотири таких осі (рис. 140). Єдина поворотна вісь симетрії вищого порядку в кулі типу «г» обов'язково збігається з віссю упаковки. Вся упаковка має одну головну вісь третього порядку, якщо у формулі, складеної з букв "г" і "к", є хоча б одна буква «р». Тому тільки упаковка «...ккк ...» належить до кубічної сингонії. Просторова група її $Fm\bar{3}m$. Решта щільної упаковки належить до гексагональної сингонії.

Координаційне число 12- обов'язкова ознака дуже ретельним упаковки. Для куль кубічної упаковки координаційний багатогранник кубооктаедр, а для гексагональної дуже ретельним упаковки - гексагональний кубооктаедр.

Об'ємноцентрована кубічна структура (ОЦК) не відповідає дуже ретельним упаковці, але близька до неї. Коефіцієнт компактності для ОЦК $K = 0,68$, к. ч. =

8 для першої координаційної сфери і к. ч. = 6 для другої. Всі порожнечі в ОЦК тетраедричні.



140.

Ідея дуже ретельним упаковок дуже плідна при описі відомих структур і знаходженні нових. Більші частинки в структурах в більшості випадків укладаються за законами щільних упаковок. Окремі структури розрізняються за кількістю і якістю заповнених порожнеч між кулями.

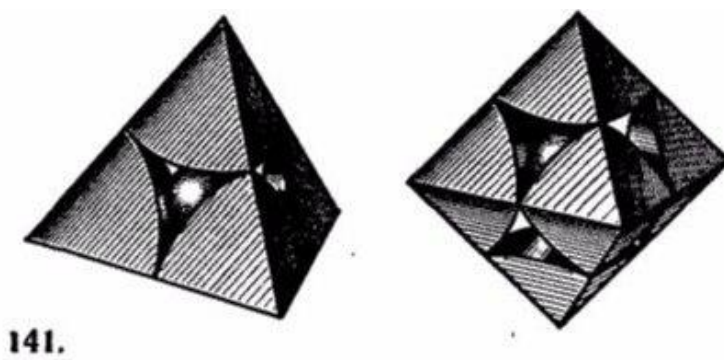
Щільні упаковки характерні для структур з ненаправленою зв'язками. Прагнення до здійснення щільних упаковок - один з основних принципів структурної кристалографії. За образним висловом академіка Н. В. Белова, щільної упаковки «становлять основу будови більшості представників мінерального світу: більш того, значна частина існуючих в природі упаковок є або простими гексагональними, або кубічними. Відмінності між окремими видами мінералів вимагають завдання: 1) типу щільної упаковки; 2) сортності та числа заселених катіонами пустот; 3) якщо заселені не всі порожнечі даного сорту, - то закону, візерунка, за яким відбувається відбір між заселеними і незаселеними порожнечами ».

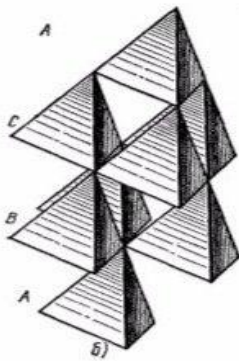
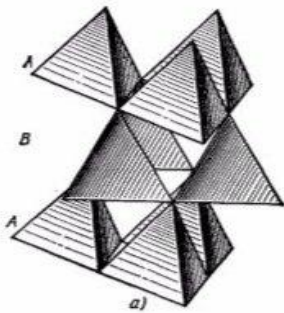
VIII. Побудова структур за допомогою координаційних багатогранників.

В іонних кристалах розташування аніонів зазвичай задано дуже ретельним упаковкою аніонних сфер, а вся різноманітність структур залежить від способів розміщення катіонів в пустотах між кулями. Л. Полінг (р. 1901) запропонував зображати структури не кулями, а координаційними многогранниками, одержуваними при з'єднанні прямими лініями центрів аніонів, що оточують катіон. Число вершин багатогранника одно координаційному числу (к. Ч.) Катіона, а просторовий розподіл багатогранників наочно показує візерунок розподілу катіонів.

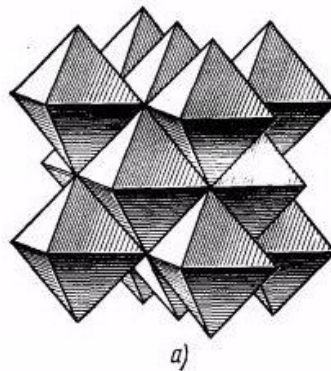
Структуру кристала можна будувати з таких багатогранників. Для дуже ретельним кубічної і гексагональної упаковок многогранниками з к. ч., Рівними 4 і 6, є тетраедри і октаедри, відповідно октаедричних і тетраедричних пустотах дуже ретельним упаковок (рис. 141).

Якщо катіонні тетраедри стикаються з тетраедрами, а октаедри з октаедрами, то сфери аніонів покладені за законом двошарової, так як гексагональної, щільної упаковки. Якщо тетраедри стикаються з октаедрами і навпаки, то укладання аніонів тришарова кубічна (рис. 142).

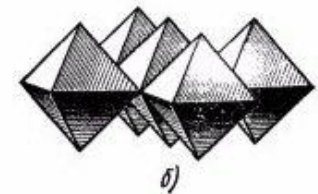
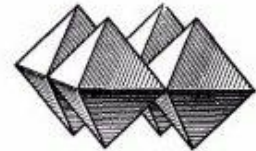
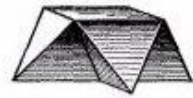
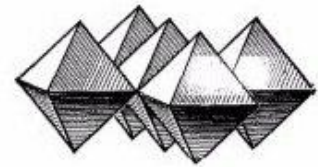




142.



143



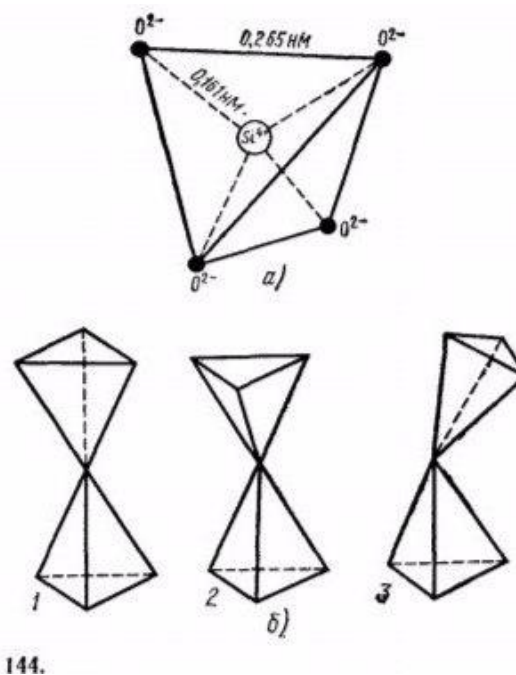
б)

Вершини, за якими стикаються багатогранники, відповідають центрам аніонів. Питання про те, які порожнечі зайняті в іонному кристалі, тетраедричних або октаедричні, залежить від відносини іонних радіусів: для $0,225 < r_X/r_A < 0,414$ має місце тетраедрична координація, для $0,414 < r_X/r_A < 0,732$ - октаедричні (див. табл. 3.4 і рис. 143). Частка зайнятих катіонних місць залежить тільки від хімічної формули речовини, так як число порожнеч задано: на N куль є N пустот октаедричних (O), $2N$ - тетраедричних (T), з них N тетраедрів звернені вершинами вгору («прямі»), N - вниз («зворотні»). У табл. 3.3 наведені мотиви заповнення пустот для деяких типових кристалічних структур.

Таблица 3.4

Кристаллические структуры некоторых бинарных соединений, образующих плотнейшую упаковку

Вещество	Упаковка анионов	Заполнение пустот катионами
MgO, NaCl CdCl ₂	Гранецентрированная кубическая	Все O
		Половина O, чередующиеся слои
		Все T
K ₂ O ZnS (сфалерит) Zn(CN) ₂	Гранецентрированная кубическая	Все T вершинами вверх
		1/4 T вершинами вверх
		1/4 T вершинами вниз
NiAs Al ₂ O ₃ CdI ₂	Гексагональная плотноупакованная	Все O
		2/3 O
		1/2 O, чередующиеся слои
ZnS (вюрцит)	Гексагональная плотноупакованная	Все T вершинами вверх



У структурах з нещільною упаковкою координаційні тетраедри стикаються менш щільно. Наприклад, у всіх модифікаціях SiO₂, де заряд катіона дорівнює 4 і немає дуже ретельним упаковки, кожен атом кремнію оточений чотирма атомами кисню, т. Е. Структура побудована з тетраедрів (див. Рис. 144, а), що мають спільні вершини. Спосіб зчленування тетраедрів в різних модифікаціях SiO₂ різний (рис. 144, б).

Академік Н. В. Белов (1891-1982), Герой Соціалістичної Праці, лауреат Ленінської і Державної премій, визначив форми катіонних багатогранників і побудував моделі безлічі складних структур, в яких рідко к. ч., вписавши тим самим принципово нову главу в кристалохімії. Н. В. Белову вдалося розшифрувати дуже складні структури, в тому числі структури силікатів.

IX. Основні типи структур.

Структура кристала - це конкретне розташування частинок в просторі. Описуючи структуру, треба вказати вид і розмір часток і відстані між ними. Але так як багато структур подібні, можна іноді вказати лише відносне розташування частинок (атомів або атомних груп) в кристалі, а не абсолютні відстані між ними. Так визначається структурний тип. Структури кристалів, що належать до одного структурному типу, однакові з точністю до подібності. Щоб описати конкретну структуру, треба вказати структурний тип і параметри структури. Розглянемо деякі основні типи структур.

У Міжнародному структурному справочнику (Strukturbericht (1913-1938, Leipzig, Akad. Yerl.), Structure Reports, Int. Union for Crystallography, с 1939 року по теперішній час продовжується видання) прийнята класифікація за групами структур, яка в подальшому вказується в дужках при назві твань:

A - елементи;

B - з'єднання типу АВ (наприклад, NaCl, CsCl);

З-з'єднання типу АВ₂ (CaF₂, TiO₂);

D- у> »АцВщ (А1203);

Е - з'єднання, утворені більше ніж двома сортами атомів без радикалів або комплексних іонів (наприклад, CuFeS);

F - структури сполук з дво- або трехатомного іонами (KCNS, NaHF₂);

G - з'єднання з чотирехатомнимі іона-мі (CaCO₃, NaClCb);

H - з'єднання з п'ятнадцятьма іонами (CaS04-2H20, CaWO4);

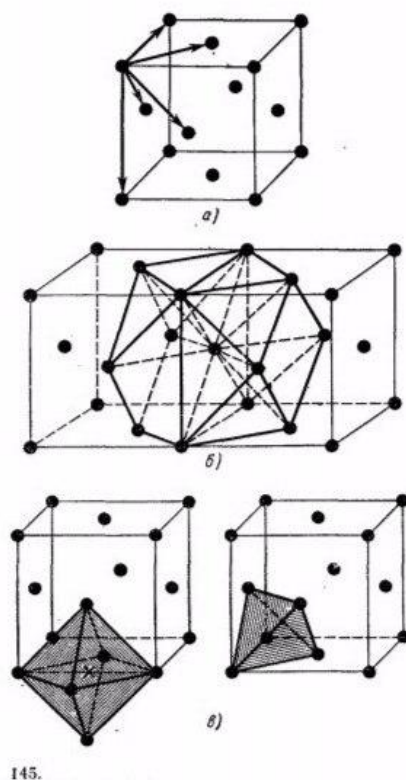
L - сплави;

S - силікати.

Різновиди типів всередині груп розлі-чаються номерами.

Структура міді (тип А)

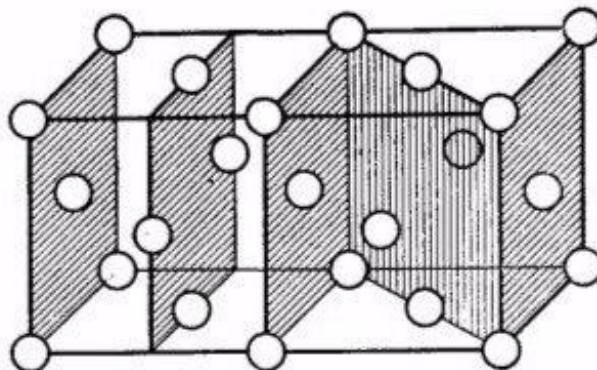
У структурному типі міді кристалізуються дуже багато металів: золото, срібло, нікель, алюміній, кальцин, торій, свинець, α-кобальт і ін. (Див. Табл. 3.4). Всі ці метали порівняно м'які, пластичні, легко обробляються. Багато з них утворюють безперервні ряди твердих розчинів, наприклад : Ag-Au,Cu-Au. Структурою типу міді володіють також інтерметаллические з'єднання AuSb,Au₂Bi, Au₂Pb,Cu₂Mg,Bi₂K,,ZrH,TiH та ін.



Елементарна комірка міді - кубічна, гранецентрирована (ГЦК) (рис. 145, а). Атоми розташовуються в вершинах і центрах граней комірки. На елементарну

комірку припадає 4 атома. Кожен атом оточений 12 найближчими атомами, к. Ч. = 12. Координаційна багатогранник - кубооктаедр (рис. 145,6).

Площині дзеркального відображення π проходять паралельно межі елементарної комірки і діагоналям граней (рис. 146). Просторова група $Fm\bar{3}m$.



146.

У структурі є одна правильна система точок з кратністю 4. Координати всіх атомів в комірни, так як базис: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 0, 1/2]]$, $[[0, 1/2, 1/2]]$.

Щільні шари $\{111\}$ перпендикулярні осям z , так як є напрямками $\langle 111 \rangle$; кожен атом в шарі оточений шістьма атомами. Ці шари поєднуються між собою теж щільно чином: атом одного шару лягає в лунку між трьома атомами попереднього шару. Щільна упаковка - кубічна, тришарова ABCABC Всі порожнечі між кулями не заповнені (рис. 145, в).

Центри октаедричних пустот знаходяться на серединах ребер і в центрі кубічної елементарної комірки, а центри тетраедричних пустот - в серединах кожного з восьми октантів, на які подумки можна розділити кубічну осередок .

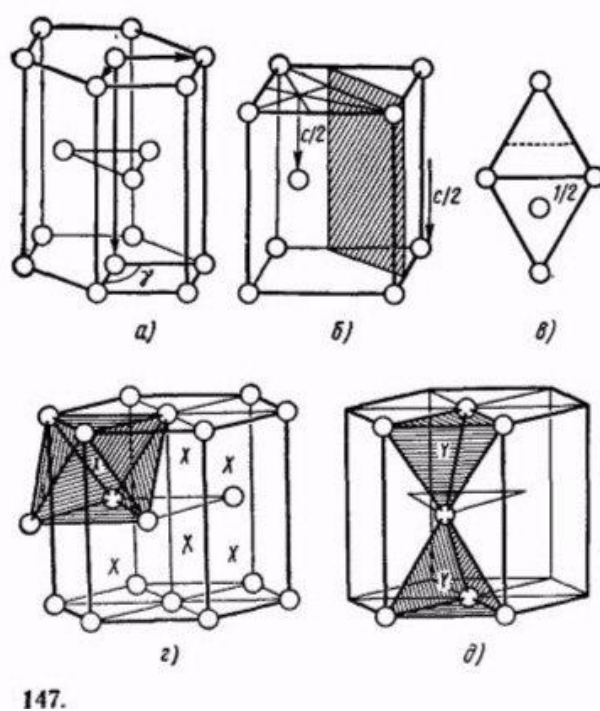
Структура магнію (тип А 3)

У структурному типі магнію кристалізуються гексагональних метали: кадмій, берилій, талій, титан, нікель, хром і ін. (Див. Табл. 3.4, 3.5). Ця структура також звичайна для інтерметалічних сполук $AgCd$, $AgCd_3$, $AuCd$, $AuCd_3$, $CuCd_3$, $AgZn_3$, $CuZn_3$, $NiMo$, TiH та ін.

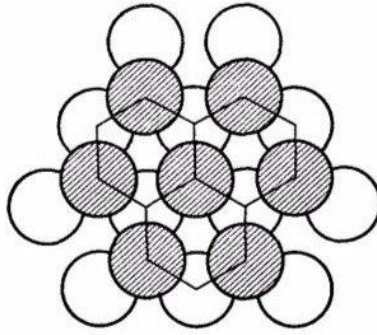
Гранецентрированная структура (ГЦК), $Fm\bar{3}m$		Объемно-центрированная структура (ОЦК), $Im\bar{3}m$	
Элемент	d	Элемент	d
Al	0,286	Li	0,304
Ca	0,394	Na	0,371
Sc	0,321	K	0,463
Ni	0,249	V	0,263
Cu	0,256	Cr	0,250
Sr	0,430	Fe	0,248
Rh	0,269	Rb	0,490
Pd	0,275	Nb	0,286
Ag	0,289	Mo	0,272
Ce	0,365	Cs	0,525
Yb	0,387	Ba	0,435
Ir	0,271	Eu	0,396
Pt	0,277	Ta	0,286
Au	0,288	W	0,274
Pb	0,349		
Ac	0,375		
Th	0,360		

Таблица 3.5

Елементарна комірка магнію - гексагональна примітивна (рис. 147).



На рис. 148 представлена структура магнію в проекції на площину (0001) (атоми верхнього шару заштриховані).



148.

Центри атомів розташовуються по вершинах правильних шестикутників: в трьох вершинах, через одну, - атоми верхнього шару, в трьох інших вершинах - атоми нижнього шару. Елементарна комірка побудована на трьох трансляціях, дві з яких лежать в щільно упакованому шарі атомів і складають між собою кут γ -120 °, третя перпендикулярна цьому шару.

Елементарну комірку можна розділити площиною на дві тригональні призми. У центрі однієї з призм розташований атом, інша «незаселена», «заселені» і порожні призми чергуються між собою. На елементарну комірку припадає два атома магнію.

Кожен атом магнію оточений дванадцятьма найближчими атомами:

шістьма в тому ж шарі, трьома в сусідньому шарі зверху і трьома в сусідньому шарі знизу, т. е. до. ч. = 12, що служить ознакою дуже ретельним упаковки. Координатний багатогранник - гексагональний кубооктаedr. Щільні шари - площині базису (0001) -

перпендикулярні осі бз. У цій площині є шість щільно упакованих напрямків $\langle 1120 \rangle$ (див. Рис. 136). Упаковка гексагональна, двошарова ... ABABABAB Всі порожнечі не зайняті. Дві октаедричні порожнечі (рис. 147, г) знаходяться між трьома атомами площині базису і трьома атомами всередині обсягу гексагональної призми; їх координати: $[[1/3, 2/3, 1/4]]$, $[[1/3, 2/3, 3/4]]$. Чотири тетраедричних порожнечі знаходяться між трьома атомами площині базису і одним атомом всередині обсягу гексагональної призми (рис. 147, д); їх координати: $[[0, 0, 3/8]]$, $[[0, 0, 5/8]]$, $[[2/3, 1/3, 1/8]]$, $[[2/3, 1/3, 7/8]]$.

Кристали металів з щільно упакованої гексагональної структурою найлегше деформуються по площинах (0001) і напрямками $\langle 1120 \rangle$, відповідним найбільш щільною упаковці атомів.

Просторова група магнію $R\bar{6}_3/mmc$. Через центри правильних шестикутників (рис. 149, а) перпендикулярно верствам проходить вісь бз, а перпендикулярно їй - площину дзеркального відображення m , що збігається з горизонтальними

шарами атомів. У напрямку довгої діагоналі ромба, що представляє грань осередки, перпендикулярну осі b_3 , також проходить площину дзеркального відображення t (див. Рис. 149,6). Паралельно короткої діагоналі ромба через вісь симетрії b_3 проходить площину ковзаючого відображення s (на малюнку вона заштрихована).

Атоми магнію утворюють одну правильну систему точок з кратністю 2. Атоми, розташовані в вершинах осередку, пов'язані один з одним трансляціями, а з атомом всередині осередку - або віссю b_3 , або площиною s . Координати атомів базису осередки: $[[000]]$, $[[1/3, 2/3, 1/4]]$, $[[2/3, 1/3, 3/4]]$. В ідеальних щільно упакованих гексагональних металах ставлення елементарної комірки z до відстані a між сусідніми атомами в базисній площині, так як $c/a = 1,633$, хоча самі параметри c і a для різних речовин різні.

У тих гексагональних металах, де $c/a = 1,633$, найближчі атоми поділяються на дві координаційні сфери: 6+6. Шість атомів розташовані в горизонтальному шарі на відстані a один від одного, а по три атома - зверху і знизу на відстані $d = (a^2/3 + c^2/4)^{1/2}$.

Структура вольфраму (тип A 2)

До структурному типу вольфраму (тип ОЦК-металів) відносяться тугоплавкі метали: хром, ванадій, молібден, ніобій, тантал, р-кобальт; α -залізо (нижче 900° і вище 1400° C, а в області 910° - 1400° C залізо має ГЦК-структуру), титан, цирконій, гафній, лужні елементи - літій, натрій, калій, рубідій, цезій, лужно земельні - кальцій, стронцій, барій, актинідії - уран, нептуній, плутоній. З інтерметалевих з'єднань в ОЦК-структурі кристалізуються $AgZn$, Cu_3Al , $CoAl$, Cu_5Sn , $LiAg$, та ін.

Структура вольфраму характеризується об'ємно-центрованим кубічним осередком - ОЦК (див. рис. 99). Атоми розташовуються по вершинах і в центрі осередку, так як на осередок доводиться два атома.

Площини дзеркального відображення проходять паралельно межі елементарної комірки і діагоналям граней. Координати атомів базису осередки: $[[000]]$, $[[1/2, 1/2, 1/2]]$.

Відстані між атомами рівні $3 \cdot (a/2)^{1/2}$, де a - ребро елементарного куба.

Просторова група $Im\bar{3}m$. ОЦК-структура не є дуже ретельним упакуванням атомів. Найбільш щільно упаковані в ній площині $\{110\}$, напрямки $\langle 111 \rangle$. Коефіцієнт компактності дорівнює лише 0,68. Це пояснюється тим, що на кожен атом (якщо вважати атом кулею з радіусом r) припадає по три

октаедричних і по шість тетраедричних пустот, тоді як в дуже ретельним ГЦК- і гексагональної упаковках - відповідно по одній октаедричній і по дві тетраедричних порожнечі. Більше число порожнеч забезпечує «рихлість» структури і більш легке входження домішок.

Октаедричні порожнечі в ОЦК-решітці знаходяться в центрах граней куба (або в еквівалентних їм серединах ребер), вони оточені чотирма атомами по вершинах цієї межі і двома атомами, центрованими обсягами двох сусідніх кубічних комірок. Ці октаедри, як видно з рис. 150, а, не рівноосі. Октаедричні порожнечі в ОЦК-решітці мають обсяг значно менший, ніж в ГЦК: всього 0,154 г. Тетраедрівські ж порожнечі в ОЦК-структурі більші за обсягом октаедричних: в кожен з тетраедричних пустот можна вписати кулю радіусом 0,291г. З чотирьох атомів, що оточують цю порожнечу, два розташовані теж в центрах двох сусідніх осередків, а два - по вершинах куба (рис. 150,б).

Структура кам'яної солі (тип В 1)

Структуру типу NaCl можна описати як дві кубічні гранецентровані решітки, зсунуті одна відносно іншої так, що вузол [[000]] одного осередку збігається з вузлом [[1/2, 1/2, 1/2]] інший осередку, або, інакше кажучи, як осередок міді, в якій зайняті всі октаедричні міжвузля.

Структура Na Cl характеризується гранецентрованим F осередком Браве: чотири осі третього порядку збігаються за напрямком з тілесними діагоналями елементарної комірки - гранецентрованого куба, площини симетрії m проходять в координатних і діагональних напрямках. Просторова група Fm3m.

Кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, а кожен іон хлору - шістьма іонами натрію: к. ч. $\text{Na}_{\text{Cl}} = \text{к. ч. Cl}_{\text{Na}} = 6$. Координаційна багатогранник - октаедр. У другій координаційній сфері к. Ч. $\text{Cl}_{\text{Cl}} = \text{к.ч. Na}_{\text{Na}} = 12$.

Можна сказати, що тут взаємо проникаючі щільні упаковки: одна - з атомів хлору, інша - з атомів натрію.

Аніони хлору займають вузли кубічної гранецентрованої осередку Браве і утворюють кубічну щільну упаковку. Перпендикулярно будь-якої осі третього порядку розташовуються шари дуже ретельним упаковки куль. Упаковка тришарова ... ABCABC

Катіони натрію заповнюють всі октаедричні порожнечі. Стехіометрична формула AX, так як число іонів натрію дорівнює числу іонів хлору, число октаедричних пустот також дорівнює числу іонів хлору; отже, заповнені всі октаедричні порожнечі, а тетраедричні залишаються вільними.

Таку ж структуру мають інші галогеніди лужних металів (табл. 3.6), крім галогенідів цезію, структура яких показана на рис. 127 і квітні, рис. II. Структурою типу NaCl мають також оксиди перехідних елементів TiO, MnO, FeO, NiO, з'єднання NH₄Cl (вище 184 ° C), NH₄Br (вище 138 ° C), NH₄I (вище - 18 ° C), нітриди і карбіди перехідних підгруп Ti і V, галоїди срібла AgCl, AgBr, AgF (і AgI при високому тиску), сульфід і селенід свинцю і телуру.

Структура алмазу (тип A4)

У структурному типі алмазу кристалізуються найважливіші елементарні напівпровідники, елементи IV групи періодичної системи елементів: германій, кремній, а також сіре олово (табл. 3.8).

Т а б л и ц а 3.8
Характеристики элементарных полупроводников
со структурой типа алмаза

Элемент	Параметр решетки, нм	Темпера- тура плав- ления, °C	Ширина за- прещенной зоны, эВ
Алмаз	0,357	—	5,6
Кремний	0,357	1420	1,21
Германий	0,357	936	0,78
Серое олово	0,357	232	0,08

Кристали належать до класу $m\bar{3}m$ кубічної сингонії. Тип осередку Браве - гранецентрована кубічна (ГЦК). Атоми вуглецю займають все вузли ГЦК-осередки, а також центри половини октантів, на які можна розбити куб, причому заповнені і незаповнені октанти чергуються в шаховому порядку: поруч із заповненим октантом - незаповнений, під незаповненим - заповнений і т. д. Це виглядає так, що якщо б у елементарну ГЦК-гратку всунув другу таку ж гратку, так що атом $[[000]]$ однієї з ґраток збігається з атомом $[[1/4, 1/4, 1/4]]$ другої ґратки.

Просторова група структури алмазу $Fd\bar{3}m$; в координатних напрямленнях проходять площини ковзного відображення типу d («діамантові»), в діагональних - площині типу t. На їх перетинах породжуються гвинтові осі 4_1 .

Всі зв'язки в структурі алмазу спрямовані по $\langle 111 \rangle$ і складають один з одним кути $109^\circ 28'$. Кожен атом оточений чотирма такими ж атомами, що розташовуються по вершинах тетраедра (рис. 151); к. ч. = 4, к. м - тетраedr.

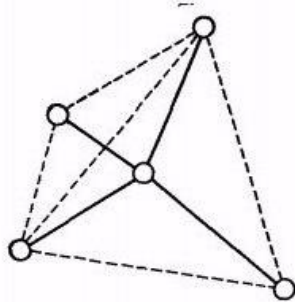


Рис. 151.

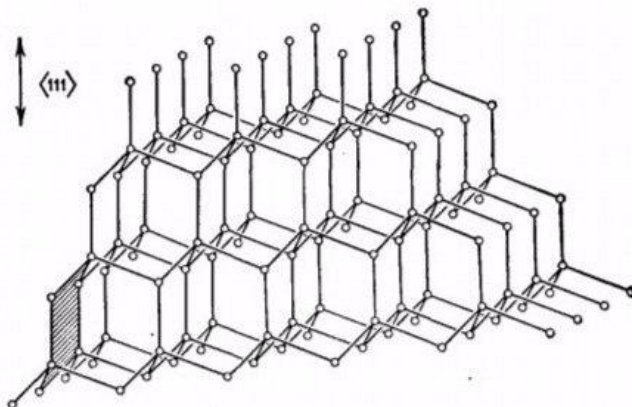
На одну елементарну комірку припадає 8 атомів: в вершинах комірки- $8 \cdot \frac{1}{8}$, на гранях – $6 \cdot \frac{1}{2}$ і всередині осередку - 4. Всі атоми відносяться до однієї правильної системи точок.

Координати базису:

$[[000]], [[0, 1/2, 1/2]], [[1/2, 1/2, 0]], [[1/4, 1/4, 1/4]], [[1/4, 3/4, 3/4]], [[3/4, 1/4, 3/4]], [[3/4, 3/4, 1/4]]$.

Щільної упаковки в структурі немає. Однак є площині (шари), упаковані щільніше, ніж будь-які інші площини. Вони чітко видно на рис. 152, де структура алмазу представлена з боку площини (ПО), так що напрямок $\langle 111 \rangle$, так як вісь 3, вертикально. В цьому ракурсі явно виділяються шари площин $\{111\}$, перпендикулярних осях 3. Ретикулярная щільність в таких шарах найбільша, а напрямки $\langle 110 \rangle$ (діагоналі граней куба), що лежать в цих шарах, є найбільш щільно упакованими напрямками. На малюнку видно, що шари $\{110\}$ подвійні, як би складаються з двох підшарів: один підшар складається з атомів, у яких вертикально розташовані зв'язку спрямовані вгору, другий - з атомів, які мають таку ж зв'язку спрямовані вниз. Підшари подвійного шару з'єднані між собою трьома зв'язками на атом, а з двома сусідніми подвійними шарами - одним зв'язком на атом. Таке розташування відіграє істотну роль в анізотропії механічних властивостей кристалів зі структурою алмазу.

152.
Структура алмаза в проекції на
площину (110)



На рис. 152 ясно видно, що в структурі існують шестисторонні «канали» в напрямках $\langle 110 \rangle$, що проходять наскрізь. Через ці канали особливо легко йде дифузія домішок в кристалі.

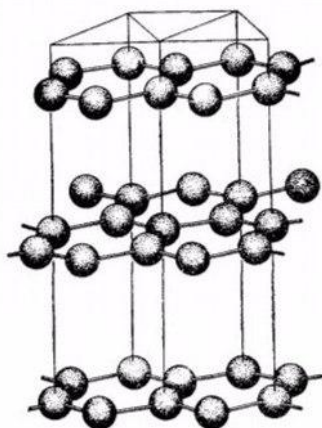
Звернемо ще увагу на чітко вимальовується постать ступеневої гексагона з вершинами, зверненими в різні боки (на рис. 152 один з цих Гексагон для наочності заштрихований).

У точковій групі симетрії алмаза є центр симетрії, все напрямку не полярні. У структурі центр симетрії розташовується на середині зв'язку між двома будь-якими сусідніми атомами.

Структура графіту (тип А 9)

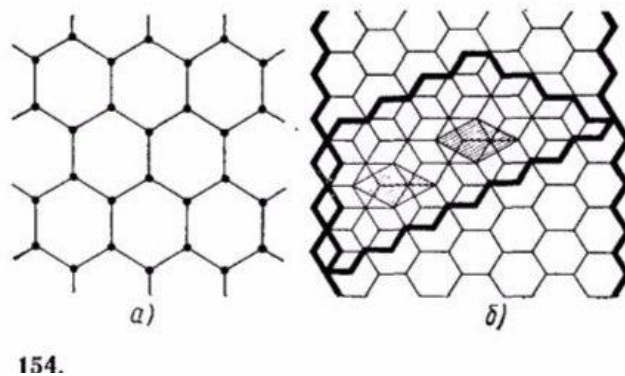
Графіт - гексагональна модифікація вуглецю, термодинамічно стійка при температурах нижче 1000°C .

Структура графіту (рис. 153) шарувата, причому кожен із пластів (0001) побудований за одним і тим же законом з гексагональних осередків (рис. 154, а). Кожен шар зміщений по відношенню до двох сусідніх, точно повторює один одного, на половину великої діагоналі гексагона. Тому структура двошаровий з чергуванням шарів ... АВАВ АВ ...



153.

На рис. 154,6 два сусідніх шару А і В частково перекриваються. Це зроблено для того, щоб наочно показати характер зміщення сусідніх шарів. На тлі області перекриття шарів показана елементарна осередок (заштрихований ромб). Кожен з шарів складений з гексагональних осередків. Під центром (незаповненим) гексагона одного шару лежить вершина гексагона наступного шару, вершини Гексагон верхнього шару припадають поперемінно три над вершинами Гексагон нижнього шару, три - над центрами цих Гексагон. Третій шар повторює перший.



В елементарній комірці міститься чотири атоми. Для підрахунку координаційного числа враховуються атоми, що знаходяться в даному шарі на найближчому відстані від даного атома, а потім, у другу чергу, - найближчі атоми в сусідніх шарах. При такому підрахунку отримуємо для одних атомів до к. ч.=3 і 12, для інших к. ч.=3 і 2.

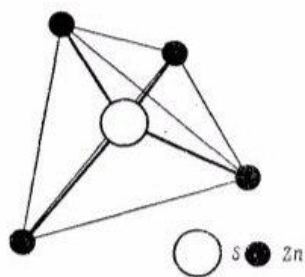
Просторова група структури графіту $R\bar{6}_3/mmc$. Паралельно великої діагоналі елементарної комірки проходить площину m , паралельно малої діагоналі - площину c . У структурі графіту є дві правильні системи точок з кратністю 2. Структура графіту є прикладом шаруватої структури: параметри

решітки по осі c і осях, що лежить в площині шарів, розрізняються дуже сильно - у графіту $c = 0,339$ нм, $a = 0,142$ нм. Усередині шару діють міцні ковалентні зв'язки, між шарами - слабкі ван-дер-ваальсові зв'язку.

У кристалах з шаруватою структурою дуже сильно відмінність фізичних властивостей вздовж і поперек головної осі симетрії. Так, в графіті електропровідність вздовж осі c в 10^5 разів більше, ніж в поперечних напрямках. Внаслідок шаруватості структури кристали графіту легко деформуються шляхом зміщення вздовж площин (0001) , що дозволяє застосовувати графіт як мастило. Графітові лусочки, зісковзували уздовж площин (0001) , залишають слід на папері, коли пишуть графітовим олівцем.

Структури сфалериту (тип В 3) і вюрцита (тип В 4)

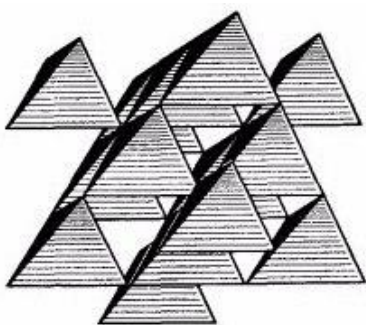
Сульфід цинку ZnS кристалізується у вигляді кубічного сфалериту (цинкової обманки) або гексагонального вюрцита. Такі ж структури характерні для багатьох напівпровідникових кристалів типу $AuBvi$ або $AinBv$, як-то: CdS , $CdSe$, $CdTe$, $GaAs$, GaP , $InSb$, $InAs$, InP , AlP , $AlSb$ і ін. У сфалериті і вюрциті кожен іон цинку тетраедрично оточений іонами сірки, а кожен іон сірки - іонами цинку, розташованими по вершинах тетраедра (рис. 155).



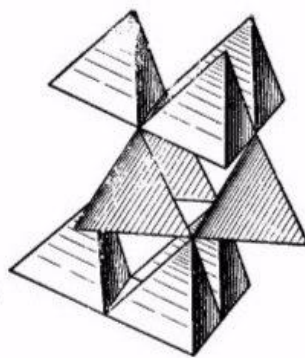
155.

Ці структури розглядаються як щільна упаковка іонів сірки, в якій іони цинку займають половину тетраедричних пустот. Структура сфалериту відповідає дуже ретельним кубічній упаковці ... ABCABC ..., плотнейшие шари нормальні до чотирьох полярним напрямками $\langle 111 \rangle$. Структура вюрцита характеризується ретельним гексагональною упаковкою ... ABABAB ..., плотнейшие шари нормальні до одиничного полярному напрямку $[0001]$.

На рис. 156 і 157 показані структури двох модифікацій 2пЕ, побудовані з координаційних тетраедрів. У кубічній упаковці сфалериту трикутні підстави тетраедрів будь-якого шару орієнтовані так само, як і підстави тетраедрів попереднього шару. У гексагональній упаковці вюрцита трикутні підстави тетраедрів в наступних шарах повернені на 60° . Кожна вершина є спільною для чотирьох тетраедрів.



156.



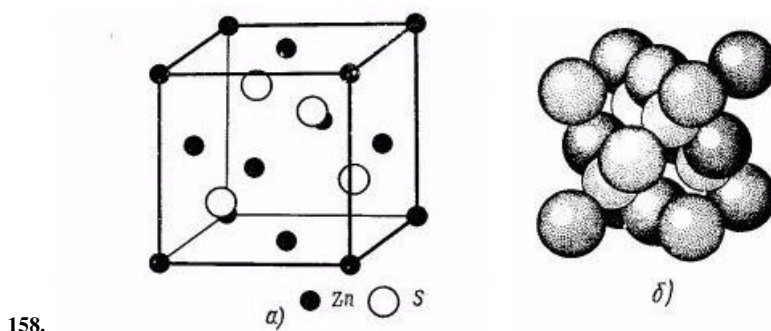
157.

У структурах сфалериту і вюрцита немає центру симетрії, структури полярні. В кристалах, що належать до полярних класів симетрії, можливі полярні фізичні властивості. Напівпровідники з такими структурами можуть належати до важливого класу - п'єзoeлектрик.

Крім сфалериту і вюрцита у ZnS є безліч структур, перехідних між ними, - так звані політипії.

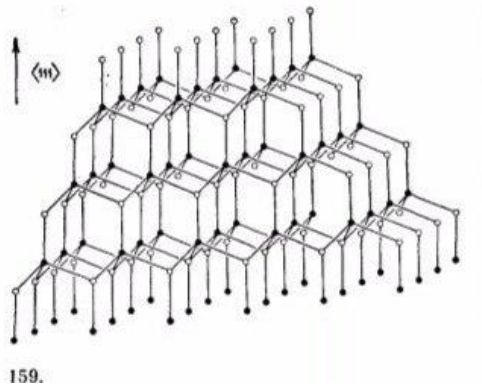
Сфалерит належить до класу $43m$, в якому немає центру симетрії, а осі 3, так як напрямки $\langle 111 \rangle$, полярні. Можливі прості форми-куб $\{100\}$, ромбічний додекаедр $\{110\}$ і тетраедр $\{111\}$.

Структура сфалериту (рис. 158) подібна до структури алмазу: це гранецентрована кубічна решітка (ГЦК), в якій заселена половина тетраедричних пустот. Заселені октанти чергуються з незаселеними в шаховому порядку. Відмінність від структури алмазу полягає в тому, що в алмазі все атоми однакові, а в Сфалерит атоми одного сорту (наприклад, сірки) займають вузли ГЦК- осередки, а атоми іншого (наприклад, цинку) - центри чотирьох октантів. Структуру сфалериту можна описати як дві ГЦК-решітки - сірки і цинку, зміщені один щодо одного на чверть тілесної діагоналі кубічної комірки, або як плотнейшую упаковку іонів сірки, зміщену на таку ж відстань від аналогічної упаковки іонів цинку. Атоми цинку і сірки перебувають у взаємозамінних положеннях і утворюють дві правильні системи точок, кожна з кратністю 4.



Структури алмазу і сфалериту мають одну і ту ж ГЦК-решітку Браве, але алмаз відноситься до голоедричного класу кубічної сингонії $m\bar{3}m$, а сфалерит - до геміедрії $43m$. Відповідно у алмазу більше багатство наборів симетрично еквівалентних площин і напрямків, ніж у сфалериту, але значно менша анізотропія фізичних властивостей. Просторова група сфалериту $F43m$ (алмазу $Fd3m$). На відміну від алмаза у сфалериту немає центру симетрії, структура полярна.

Геометрична полярність структури сфалериту добре видно на рис. 159, особливо якщо порівняти його з рис. 152 для алмазу. Подвійні шари, паралельні $\{111\}$, в сфалерит складаються ніби з двох підшарів різних іонів - подслою цинку і подслою сірки. Тому площині (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, так само як і напрямки $[111]$ і $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, різні за своїми фізичними властивостями.

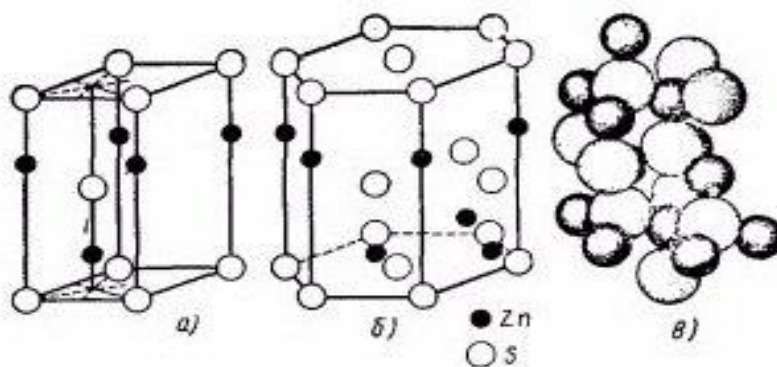


Найбільш щільно упаковані площини-це площині $\{111\}$, перпендикулярні осях 3. Кожен іон сірки в цій площині оточений шістьма такими ж іонами. Іони сусідніх шарів знаходяться в порожнинах між іонами вихідного шару, так як число найближчих сусідів дорівнює 12, що служить характерною ознакою дуже ретельним упаковки. Іони цинку оточені чотирма іонами, значить, вони розташовуються в тетраедричних пустотах. к. ч. $Zn_{Zn} =$ К. ч. $S_s = 12$; к. ч. $Zn_s =$ к. ч. $S_{Zn} = 4$.

Вюрцит належить до класу $6mm$, в якому вісь 6 є не тільки полярним, а й одиничним напрямом. Тому анізотропія фізичних властивостей в кристалах зі структурою вюрцита ще сильніше, ніж в Сфалерит.

Елементарна комірка вюрцита складена з двох тригональну призм. Всередині правої з призм немає іонів, а ліва призма заповнена: в ній є ще по одному катіону і аніону на лінії, що проходить через центри її підстав (рис. 160, а). На одну елементарну комірку припадає по два аніони $(8 \cdot 1/8 + 1)$ і по два катіона $(4 \cdot 1/4 + 1)$. К. ч. $Zn =$ К. ч. $S = 4$.

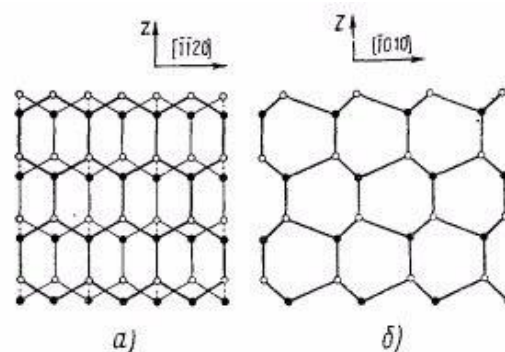
Зазвичай гексагональна структура описується не такою коміркою, а гексагональною призмою, складеної з шести елементарних тригональних призм(рис.160.б). Іони одного елемента розташовуються в вершинах гексагональної призми, в центрах її базисних граней і в центрах трьох тригональну призм, а іони другого елемента - в тих же трьох тригональних призмах і на всіх вертикальних ребрах гексагональної призми.



160.

Просторова група вюрцита $R\bar{6}_3mc$. Гвинтова вісь 6_3 проходить через лінію центрів мас незаповненої тригональної призми. Уздовж великої діагоналі підстави примітивної елементарної комірки проходить площину m , а вздовж малої діагоналі - площину ковзаючого відображення типу c .

На рис. 161 структура вюрцита спроектована на площину базису (0001). Видно, що, як і сфалерит, вюрцит побудований з подвійних шарів, кожен з яких складається з двох підшарів іонів різного гатунку. Іони всередині подвійного шару з'єднані трьома зв'язками на кожен іон, а між подвійними шарами - одним зв'язком на іон. Подвійні шари паралельні площині базису (0001).



161.

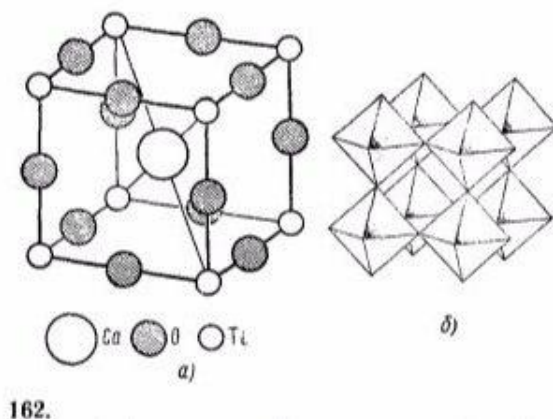
Щільна упаковка в структурі вюрцита утворена паралельними шарами аніонів. Кожен аніон оточений дванадцятьма аніонами (рис. 160,

в). Катіони знаходяться між чотирма аніонами на рівних відстанях від них, заповнюючи половину тетраедричних пустот.

Структура перовскита (тип E 2,)

З'єднання зі структурою типу перовскіту CaTiO_3 і ізоморфних йому з'єднань BaTiO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 цікаві своїми діелектричними властивостями. Багато з них є сегнетоелектриками. В елементарній комірці перовскита іони титану займають вершини, іони кисню поміщаються в серединях ребер, а іон кальція-

всередині осередку (рис. 162). Незважаючи на те що в центрі комірки знаходяться іони, ґратка не об'ємно-центрована, а примітивна: трансляцій всередині об'єму немає, тому що, за визначенням, на кінцях трансляцій не можуть розташовуватись різно рідні точки, в даному випадку атоми кальцію і титану; комірка побудована на трансляціях a, b, c .



Якщо вибрати початок координат в одному з іонів титану, тоді координати іонів: титану $[[000]]$, кальцію $[[1/2, 1/2, 1/2]]$, кисню $[[0, 1/2, 1/2]]$, $[[1/2, 0, 1/2]]$, $[[1/2, 1/2, 0]]$. Іон кальцію належить осередку цілком. Іони титану, що знаходяться у вершинах, дають внесок $8 \cdot 1/8 = 1$; іони кисню – $12 \cdot 1/4 = 3$. Стехіометричне відношення $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{O} = 1 : 1 : 3$, так як CaTiO_3 , число структурних одиниць дорівнює 1. Координаційні числа і координаційні багатогранники в структурі перовскіту:

	К. ч.	К. м.
Ti по Ca	8	Куб
Ti по O	6	Октаєдр
O по Ti	2	Гантель
O по Ca	4	Квадрат
Ca по O	12	Кубооктаєдр

Просторова група $Rm3m$. В напрямках $\langle 100 \rangle$, так як по ребру елементарної ґратки, і в напрямках $\langle 110 \rangle$, так як вздовж діагоналі грані, проходять площини m .

У структурі є три правильні системи точок: 1) титану з кратністю 1, 2) кальцію з кратністю 1,

3) кисню з кратністю 3. Іони титану зв'язуються один з одним трансляціями a, b, c , іони кисню - площинами дзеркального відображення.

У структурі перовскіту к. ч. $\text{Ca}_\text{O} = \text{к.ч. O}_\text{Ca}$ і $\text{O} = 12$, тому можна вважати, що іони кальцію і кисню спільно утворюють щільну упаковку. Такі випадки, коли

катіон (в даному випадку кальцій) має $k. Ч. = 12$, зустрічаються у катіонів великого розміру. Такі катіони самі займають положення шару щільної упаковки.

На 4 N куль щільної упаковки (1 іон кальцію і 3 іона кисню) припадає лише N катіонів титану, які розташовуються в октаедричних порожнинах між киснево-титановими октаедрами (рис. 162). Іонами зайнята всього $1/4$ октаедричних пустот, всі тетраедричні порожнечі вільні. Киснево-титанові октаедри з'єднуються один з одним вершинами. Такий в даному випадку мотив зчленування координаційних багатогранників.

Структурний тип перовскита характерний для сполук ABX_3 в тих випадках, коли розміри іона B дозволяють йому розміститися в октаедр з іонів X, а великий катіон A за своїми розмірами близький до іонів X.

Структура типу перовскіту характерна для високотемпературної, параелектричної фази великого сімейства сполук, таких, як титанат барію. Нижче температури Кюрі вони переходять в сегнетоелектричну фазу. При фазовому переході кубічна осередок злегка спотворюється, стаючи тетрагональною або ромбічною; в результаті атомних зрушень виникає спонтанна електрична поляризація. Багато з'єднання сімейства перовскита є сегнето- або антисегнетоелектриками, піро-і п'єзоелектриками, сегнетомагнетиками, антисегнетомагнетиками, напівпровідниками сегнетоелектриками і дуже широко застосовуються в техніці.

Висновки.

Кристалохімія ([рос. кристаллохимия](#), [англ. crystallochemistry](#), [нім. Kristallchemie](#)) — розділ [кристалографії](#), [наука](#) про просторове розміщення структурних частинок ([молекул](#), [атомів](#), [йонів](#)) у кристалах та залежність фізико-хімічних властивостей кристалічних речовин від їхньої структури.

Кристалохімія тісно пов'язана з [хімією](#), [кристалофізикою](#) і [мінералогією](#). Базується на даних експериментального вивчення структури кристалів рентгенівськими

([рентгеноструктурний](#), [нейтронографічний](#), [електронографічний](#) та інших), хімічними та фізичними методами.

Досягнення кристалохімії суттєво змінили зміст багатьох уявлень, народжених старою мінералогією. По-перше, спростовано молекулярну будову кристалів. Натомість прийшли уявлення про атомну (кристалічну) структуру мінералів, які докорінно трансформували саме поняття «мінерал» (з нього вилучено аморфні, рідкі та газоподібні сполуки. І в сучасній мінералогії мінерали — це природні кристали.

Кристалохімія внесла якісно нові знання про мінерали і на електронному рівні. Кристалохіміки та фізики, зокрема, обґрунтували дефектну природу структури мінералів, з'ясували закономірності розподілу електронів у між'ядерному просторі і дійшли висновку, що більшість мінералів є іонно-ковалентними сполуками^[1].

Кристалохімія у своєму розпорядженні має великий обсяг інформації про кристалічні структури сотень тисяч хімічних речовин, включаючи такі складні об'єкти, як [білки](#) і [віруси](#).

Список використаної літератури:

1. М. П. Шаскольська «Кристалографія. Видавництво друге.» - Москва. Вища школа. 1984.
2. Павлишин В. І., Довгий С. О. Мінералогія. - К: КНТ, 2008,
3. І. К. Гаркушин, М. А. Істомова-Самара, 2012.
4. Словник термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк : Вебер, 2008.