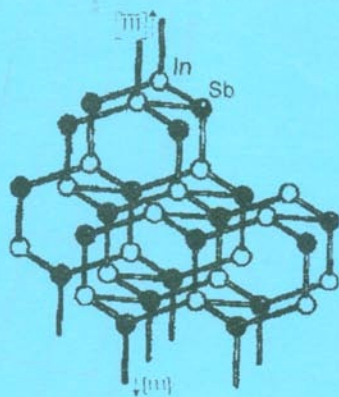
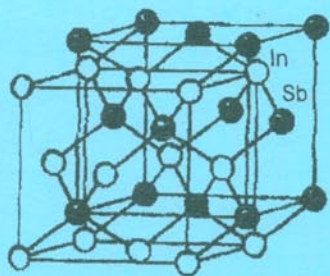


О.В. Грабчак

# Основи матеріалознавства

## Частина I. Основи кристалографії та кристалохімії



Міністерство освіти і науки України  
Вінницький національний технічний університет

О.В.Грабчак

**Основи матеріалознавства**  
**Частина I. Основи кристалографії та кристалохімії**

Затверджено Вченою радою Вінницького національного технічного університету як навчальний посібник для студентів напрямку підготовки 0910 - „Електронні апарати”. Протокол №3 від 30 жовтня 2003 р.

Вінниця ВНТУ 2004

*Рецензенти:*

**А.О.Новіков**, д.т.н., професор

**П.С.Берник**, д.т.н., професор

**О.В.Осадчук**, д.т.н., професор

Рекомендовано до видання Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України.

**Грабчак О.В.**

Г 75 **Основи матеріалознавства. Частина 1. Основи кристалографії та кристалохімії**

Навчальний посібник - Вінниця: ВНТУ, 2004 - 87с.

Навчальний посібник містить відомості про методи опису кристалів, принципи їх розділення на класи, категорії. Наведені також відомості з теорії хімічних зв'язків і їх вплив на структуру і властивості твердих матеріалів. Призначений для студентів напряму підготовки „Електронні апарати.”

УДК 548 (075)

## Зміст

Передмова	4
Вступ до матеріалознавства	5
1. Закони геометричної кристалографії. Символи напрямків і площин	13
1.1. Просторові ґрати	13
1.2. Визначення символів напрямків і атомних рядів	15
1.3. Визначення символів площин у кристали	18
1.4. Індицирування гексагональних й тетрагональних кристалів	21
Контрольні запитання	26
2. Класи симетрії і координатні системи для опису кристалів	26
2.1. Елементи симетрії кристалічних багатогранників	27
2.2. Класи симетрії, сингонії, категорії та координатні системи для опису кристалів	34
Контрольні запитання	42
3. Хімічні зв'язки в кристалах	43
3.1. Класифікація хімічних зв'язків	43
3.2. Поняття про електронегативність атомів	45
3.3. Іонний зв'язок	49
3.4. Структури найщільніших кульових упакувань	56
3.5. Ковалентний зв'язок	59
3.6. Металічний зв'язок	64
3.7. Молекулярний зв'язок	67
3.8. Хімічні зв'язки в напівпровідникових з'єднаннях	69
3.9. Тверді розчини	78
3.10. Структура кристалів алмазу і алмазоподібних напівпровідників	81
Контрольні запитання	86
Література	87

## ПЕРЕДМОВА

Інженер-електронік-конструктор-технолог повинен уміти вибирати матеріали з необхідними для експлуатації електронних апаратів параметрами або прогнозувати процеси створення матеріалів із необхідними властивостями. Тому за навчальним планом студенти спеціальності 7.091 вивчають курс „Основи матеріалознавства і матеріали електронних апаратів”. Вітчизняних підручників, які б вміщали обидві частини курсу не існує, а основи матеріалознавства для спеціаліста електронщика викладені лиш в спеціальній літературі за напрямками: технологія напівпровідників, фізика твердого тіла, металознавство, кристалохімія та ін. Для студентів другого курсу користуватися спеціальною технічною літературою складно.

Тому існує нагальна потреба у виданні навчального посібника, який би вміщував необхідну інформацію з першої теоретичної частини курсу: “Основи матеріалознавства”. Даний посібник має за мету надати студентам знання з кристалографії як основи будови твердих матеріалів, і теорії хімічного зв'язку, як механізму цієї будови і основи властивостей матеріалів.

Термодинамічний метод вивчення властивостей і перетворень речовин, та елементи зонної теорії твердого тіла в даному посібнику відсутні з причини обмеженого об'єму і планується до видання окремою книжкою.

Автор висловлює велику вдячність студентам, які при засвоєнні курсу „Основи матеріалознавства і матеріали електронних апаратів”, привнесли своє бачення методики викладання змісту основ матеріалознавства, а також за посильну поміч у підготовці рукопису посібника до друку.

## Вступ до матеріалознавства

Матеріалознавство - наука про зв'язок складу та структури з властивостями матеріалів.

Безперервний процес створення нових матеріалів для сучасних потреб виготовлення конкурентноспроможної техніки збагачує матеріалознавство, що стимулює появу нових технічних ідей. Так, напівпровідникові матеріали та рідкі кристали зіграли революційну роль в електронних апаратах, надпровідники та аморфні сплави в електроніці та радіозв'язку.

Наука про матеріали в основному розвивається експериментальним шляхом, однак теоретичною основою матеріалознавства виступають знання з таких наукових напрямків, як фізика, хімія, кристалографія, термодинаміка, теплотехніка. Розробка новітніх методів дослідження структури та фізико-механічних властивостей матеріалів штовхас до подальшого розвитку матеріалознавства.

Вивчення фізичних (густина, електропровідність, електрична і магнітна проникності та ін.), механічних (міцність, твердість, пластичність та ін.), технологічних (в'язкість, ковкість, можливість обробки різанням та ін.) і експлуатаційних (жаростійкість, опір корозії, знос і утомленості та ін.) властивостей в залежності від складу і структури матеріалів дозволяє визначити області їх раціонального використання з урахуванням економічних потреб при виготовленні та експлуатації електронних апаратів.

Усі речовини, з яких складаються матеріали, можуть бути в трьох агрегатних станах: газоподібному, рідинному та твердому. Найбільш поширені в електронних апаратах тверді матеріали, властивості яких характеризуються взаємним розташуванням у просторі елементарних частинок, з яких вони складені (атомів, іонів, молекул). Властивості твердих тіл залежать від електронної побудови атомів, характеру їх взаємодії, просторового розташування елементарних частинок, хімічного складу, розмірів і форми кристалів. Усі ці деталі побудови твердих тіл описує поняття **структура**.

У матеріалознавстві, в залежності від величини структурних складових, дослідженню підлягають:

- 1) тонка структура, що описує розташування елементарних частинок у твердому тілі та електронів у атомі. Для дослідження тонкої структури користуються дифракційними методами, при яких аналізу підлягає дифракційна картина, яку отримують при взаємодії атомів речовини з короткими хвилями ( $\lambda = 10^{10} - 10^{12}$  м) рентгенівських променів, або хвиль нейтронів.
- 2) мікроструктура матеріалів досліджується за допомогою оптичного (структурні розміри до  $10^{-7}$  м) або електронного (структурні розміри до  $2 \cdot 10^{-10}$  м) мікроскопів. Дослідженню

підлягають матеріали, які складаються з дрібних кристаликів (зерен).

- 3) макроструктуру матеріалів можна спостерігати неозброєним оком або при невеликому збільшенні за допомогою лупи. Можна виявити характер зламу, усадочні раковини, щільни та ін.

Тонку структуру найпростішого атома водню, що складається з одного протона і одного електрона можна уявити, досліджуючи найпростішу планетарну його модель, за якою електрон обертається навколо ядра атома (рис. 1,а). У квантовій механіці рух електрона описується хвильовою функцією, яка має в іонізованому атомі водню сферичну симетрію, так що заряд електрона дифузно розподілений, утворюючи розмити хмарку (рис. 1.б).

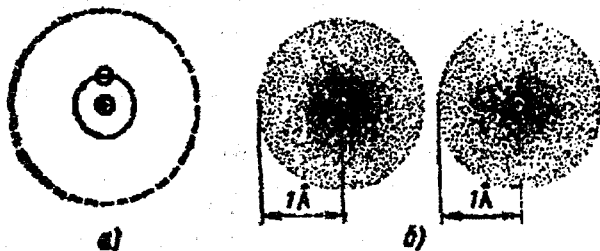


Рисунок 1. - Найпростіша планетарна модель атома водню (а) за якою електрон обертається навколо ядра атома і розмита хмарка (б), яку утворює дифузно розподілений заряд електрона

Графік енергії в залежності від радіуса орбіти, на якій знаходиться електрон в найпростішій моделі ілюструє рис.2. Негативна потенціальна енергія  $W_n$  при перебуванні електрона на визначеній орбіті графічно зображена відстанню по вертикалі вниз до орбіти від горизонтальної пунктирної лінії, де  $W = 0$ . Позитивна кінетична енергія електрона  $0$  вказана стрілкою, що направлена вгору від орбіти. Для систем, де сили обернено пропорційні квадрату радіуса, величина позитивної кінетичної енергії частинок на стаціонарній орбіті дорівнює половині потенціальної енергії. Повна енергія системи  $W$  направлена вниз від рівня  $W = 0$ .

Виходячи з постулату про те, що в атомі дозволеними для електронів орбітами є ті, на довжині яких вміщується ціле число хвиль, Де-Бройля А.:

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \quad (1)$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$  - стала Планка.

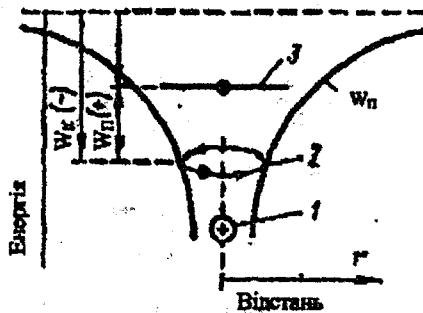


Рисунок 2 - Графік енергії в залежності від радіуса орбіти, на якій знаходиться електрон в найпростішій моделі

При русі електрона по стаціонарній орбіті радіусом центробіжна сила врівноважується силою кулонівського тяжіння

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (2)$$

де  $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$  - маса електрона;  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  - його заряд;

$v$  - швидкість руху електрона по орбіті;  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$  - електрична стала.

Візьмемо квадрат обох частин рівняння (1)

$$mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m} \quad (3)$$

Підставивши (3) в (2) маємо

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi e^2 m} \quad (4)$$

Повна енергія електрона в атомі водню (див.рис.2)

$$W = W_k - W_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

З урахуванням (2) отримуємо

$$W = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (5)$$

Підставивши (4) в (5) маємо

$$W = -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Таким чином, знаючи заряд ядра  $Z$  можна визначити радіуси стаціонарних орбіт і енергії електронів для атомів усіх елементів Періодичної таблиці Менделєєва.

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi e^2 m Z} \quad W = -\frac{e^4 m Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Відповідно до закону про мінімум потенціальної енергії системи електрон переходить в найнижчий стан із збудженого або одним стрибком, або послідовним переходом із затримками на проміжних енергетичних рівнях. При переходах випромінюються кванти енергії, які дорівнюють різниці енергій відповідних рівнів. Спектри окремих атомів характеризуються визначеними лініями і називаються лінійчатими, що підтверджується численними експериментами із вивчення поглинання та випромінювання парів різних речовин.

Розглянемо, як змінюються сили взаємодії між структурними частинками речовин при їх зближенні. Незалежно від природи цих сил, загальний характер їх лишається однаковим (рис.3,а): на відносно великих відстанях виникають сили притягування  $P$ , що збільшуються зі зменшенням відстані між частинками  $r$  (крива 1); на невеликих відстанях виникають сили відштовхування  $F_{від}$ , що зі зменшенням  $r$  збільшуються значно швидше, ніж  $F_{пр}$ , (крива 2). Так, для іонних кристалів  $F_{пр} \approx 1/r^2$ , а  $F_{від} \approx 1/r^9$ . На відстані  $r = r_0$  сили відштовхування врівноважують сили притягування і результуюча сила  $F$  обертається в нуль (крива 3). Тому що  $F = \partial W / \partial r$  де  $W$ - енергія взаємодії часток, то при  $r = r_0$  величина  $W$  досягає мінімального значення, рівного  $-W_{зв}$  (рис. 3, б). Тому стан частинок, зближених на відстань  $r_0$ , є станом стійкої рівноваги, внаслідок чого під впливом сил взаємодії частинки повинні були б вибудовуватися в строгому порядку на відстані  $r_0$  одна від одної, створюючи тіло з правильною внутрішньою структурою.

Однак крім потенціальної енергії взаємодії частинки мають кінетичну енергію теплового руху, що прагне зруйнувати порядок у їхньому розташуванні. Стан і властивості речовини визначаються відносною роллю цих двох факторів. У газоподібному стані відстані між частинками настільки великі, що сили взаємодії між ними практично не виявляються. Тому в проміжках між зіткненнями, що носять випадковий

характер, частинки поводяться фактично як вільні, створюючи хаотичний поступальний рух. Фіксованих положень рівноваги вони не мають.

У рідинах, густина яких приблизно на три порядки вище густини їхніх насичених парів, відстані між молекулами  $r$  зменшуються, а сили взаємодії збільшуються настільки, що молекули не можуть вільно переміщатися в просторі: кожна молекула виявляється поміщеною в комірку, створену сусідніми молекулами, де вона робить безладні коливання навколо тимчасового стану рівноваги (рис. 4,а). Позначимо період цих коливань  $\tau_0$ , а висоту потенціального бар'єра, що створює для даної молекули її оточення,  $W$ .

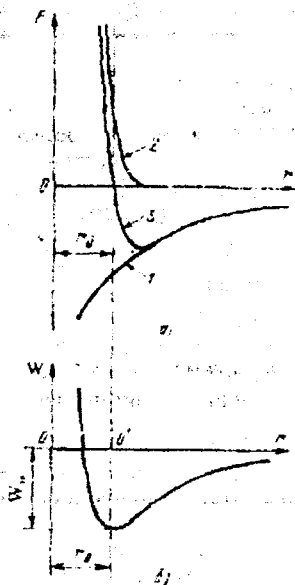


Рисунок 3 - Залежність сили взаємодії і потенціальної енергії взаємодії атомів ( $\theta$ ) від відстані між ними: 1-сила притягування; 2-сила відштовхування; 3-результуюча сила взаємодії;  $W_{зв}$  - енергія зв'язку

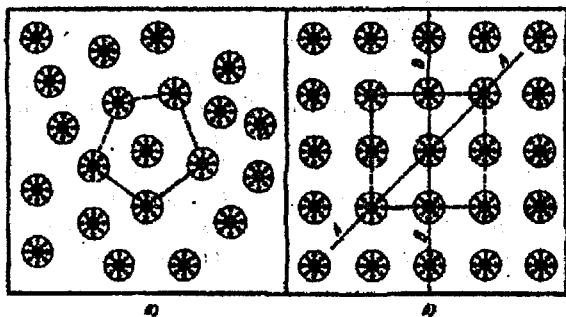


Рисунок 4 - Розташування частинок у рідинах (а) і твердих кристалічних тілах (б); штриховою лінією обкреслені комірки, що містять частинки

Імовірність того, що ця молекула набуває енергії теплового руху, достатньої для подолання потенціального бар'єра і переходу в нове положення рівноваги, дорівнює  $\exp(-W/kT) \approx W/kT$ , де  $k$ : - постійна Больцмана;  $T$  - абсолютна температура. За одиницю часу молекула, що коливається, «підходить» до бар'єра  $\nu_0 = 1/\tau_0$  раз. Множачи це число на ймовірність  $\exp(-W/kT)$ , одержуємо середнє число переходів молекули з одних положень рівноваги в інші, в одиницю часу;

$$\nu_0 = 1/\tau_0 \exp(-W/kT) \approx \alpha/kT.$$

Величина  $\tau$ , зворотна  $\nu$ , виражає середній час «осілого життя» молекули, що вона проводить, коливаючись біля даного положення рівноваги:

$$\tau_0 = \tau_0 \exp(W/kT) \quad (6)$$

Для простих рідин, таких, наприклад, як розплавлені метали,  $\tau \sim 10^{-10}$  с;  $\tau_0 \sim 10^{-13}$  с. Отже, біля кожного положення рівноваги молекула робить приблизно  $10^3$  коливань, потім переходить у нове положення рівноваги і т.д. Подібних переходів вона робить  $\sim 10^{10}$  у секунду, що приводить до інтенсивного блукання її по всьому об'ємі рідини. Це блукання й обумовлює основну властивість рідини - *плинність*, за кількісну міру якої приймають *в'язкість*  $\eta$ . Приведені міркування показують, що в'язка течія рідин є типовим *активаційним* процесом, що протікає з енергією активації  $W$ . Звичайно цю енергію відносять до моля речовини і вираз (6) записують так:

$$\tau_0 = \tau_0 \exp(W/RT) \quad (7)$$

де  $W$ - енергія активації;  $R$ - універсальна газова стала.

При зниженні температури і переході речовини у твердий стан відстані між молекулами ще трохи зменшуються й енергетично вигідною стає перебудова частинок з утворенням правильної структури, у якій кожна з частинок виявляється укладеною в комірку постійних розмірів і постійного розташування (рис. 4,6). Тому що така структура є більш щільною, то і потенціальний бар'єр, що оточує частинку, підвищується в порівнянні з рідинним станом. Разом зі зниженням температури це приводить до того, що частота переходу частинок з комірки в комірку різко падає. Частинки фактично закріплюються у визначених положеннях рівноваги, роблячи біля них коливання з частотою  $\nu \sim 10^{13}-10^{14} \text{ с}^{-1}$ , і тільки час від часу (приблизно раз протягом декількох діб) можуть переходити з однієї комірки в іншу.

Зі структурної точки зору ці три стани речовини відрізняються порядком розташування частинок одна відносно іншої - своєю *внутрішньою структурою*.

Твердий кристалічний стан має так званий *далекий порядок*, тобто строги повторюваності в будь-яких напрямках, наприклад *AA, BB* тощо, того самого елемента структури: атома, групи атомів чи молекул (рис. 4,6). Геометрично така суворя періодичність описується заданням кристалічних ґрат. У фізичному відношенні тіла з подібною структурою в загальному випадку *анізотропні* - їхні властивості залежать від напрямку в ґратах.

Для рідкого стану характерна відсутність далекого порядку, але наявність так званого *близького порядку* - деякої взаєморядкованості в розташуванні елементів структури (рис. 4, а). Однак ця впорядкованість порівняно швидко втрачається і вже на відстані, порівняній з розмірами структурних елементів, зникає майже повністю. У газоподібному стані відсутній як далекий, так і близький порядок.

Близький порядок, властивий рідкому стану, нестабільний: упорядковані групи молекул безупинно руйнуються під впливом теплового руху,

створюються знову і т.д. Тому для кожної температури можна говорити лише про деякий усереднений близький порядок і деяку усереднену рівноважну структуру рідини з властивою їй енергією активації процесу блукання молекул, що обумовлює в'язкість. При зміні температури відбувається перегрупування молекул і встановлення нового рівноважного стану. Подібний процес встановлення в системі рівноваги називається *релаксацією*, а час, протягом якого рівновага встановлюється, називається *часом релаксації*  $\tau$ . За величиною, він дорівнює часу осілого життя молекул, обумовленому співвідношенням (7). З цього співвідношення бачимо, що зі зменшенням енергії активації  $W$  і підвищенням температури  $T$  час встановлення рівноважної структури рідини різко падає. У низькомолекулярних простих рідинах  $\tau$  настільки мізерний ( $\sim 10^{-10} \text{ с}$ ), що встановлення рівноваги в них протікає практично миттєво. Зі зниженням температури час релаксації збільшується,

однак аж до температури кристалізації (плавлення) він залишається ще настільки малим, що не гальмує процес перегрупування частинок і утворення з них енергетично більш вигідної при цій температурі просторово упорядкованої структури кристала. Тому процес кристалізації таких рідин протікає практично стрибкоподібне (крива 1 на рис.5) і одержати їх у переохолодженому стані надзвичайно важко. Стрибокподібно змінюється не тільки питомий об'єм, як показано на рис. 5, але й інші параметри стану: внутрішня енергія  $W$ , ентропія  $S$ , вільна енергія  $G$  тощо. Стрибок супроводжується виділенням теплоти кристалізації.

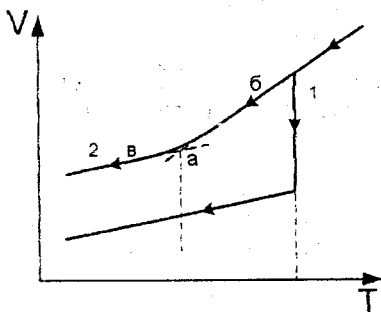


Рисунок 5 - Зміна питомого об'єму  $V$  в процесі кристалізації (1) і склування (2)

Інакше відбувається справа з розплавами високомолекулярних неорганічних і органічних сполук типу скла і полімерів. Між великими молекулами таких сполук через їхнє взаємне переплетіння вже в рідинному стані встановлюється, як правило, сильна взаємодія. Це зумовлює високу енергію активації  $W$  і, отже, високую в'язкість  $\eta$  і великий час релаксації  $\tau$  таких розплавів. Так, біля точки плавлення в'язкість заліза  $\sim 7 \cdot 10^3$  Па·с, а в'язкість кварцу  $\sim 10^6$  Па·с. Тому при охолодженні розплавів високомолекулярних з'єднань в'язкість і час релаксації збільшуються настільки, що практично запобігають можливості перебудови елементів структури в упорядкований стан за доступний для огляду час. Тому розплав, майже не змінюючи своєї внутрішньої структури, переходить у твердолодібний, чи, як прийнято говорити, склоподібний стан. Структуру такого стану матеріалів називають аморфною, а процес її утворення має назву склування. На відміну від кристалізації він відбувається не при строго визначеній температурі - температурі плавлення  $T_{пл}$ , а в інтервалі температур (див. рис.5, крива 2). За температуру склування  $T_{ск}$  приймають температуру, що відповідає точці  $a$  перетину ділянок  $\delta$  і  $\epsilon$  в кривій 2.

Існує велика кількість матеріалів, у яких одночасно поєднуються кристалічна і склоподібна форми. До таких матеріалів, що отримали широке застосування в електроніці, відносяться, зокрема,

кераміка і ситали. В кераміці як кристалічну фазу використовують природні і штучні мінерали (корунд, рутил, кристоболіт і ін., як склоподібну - різне скло. Ситали одержують частковою кристалізацією скла. З цієї метою в скло вводять невеликі добавки речовин, здатні утворювати зародки при кристалізації, рівномірно розподілені в об'ємі скла. При відповідних умовах з цих зародків виростає величезна кількість дрібних кристаликів (0,1-1 мкм) зрослих один з одним через тонкі аморфні прошарки скла.

## 1 ЗАКОНИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ. СИМВОЛИ НАПРЯМКУ І ПЛОЩИН

### 1.1 Просторові ґратки

Кристал являє собою складне періодичне просторове розташування матеріальних частин: атомів, іонів чи молекул. Періодичний характер розташування цих частин є головною відмінною рисою внутрішньої будівлі кристалічних речовин і виявляється в строгому чергуванні їх через рівні відстані в атомних рядах, самих атомних рядів – в атомних площинах і, нарешті, атомних площин – у кристалі. Як приклад, що відбиває закономірну внутрішню будівлю кристала, можна привести його схематичне зображення у вигляді пакета рівнобіжних атомних площин (рис.1.1).

Кожній кристалічній речовині властиві свої власні межатомні і межплощинні відстані, а також свої значення кутів між пересіченими атомними рядами й атомними площинами, що зводяться в спеціальні довідкові таблиці і служать специфічними ознаками конкретної кристалічної речовини.

Для опису закономірної внутрішньої будівлі кристалів застосовують тривимірні *просторові ґратки*. Періодичному розташуванню атомів у кристалі відповідає періодичне розташування вузлів-математичних крапок у просторових ґратках. Між кристалічною структурою і її просторовими ґратами існує геометрична і розмірна відповідність: якщо один з вузлів просторових ґраток з'єднати з центром будь-якого атома кристалічної структури, то всі інші вузли відповідним чином орієнтованих просторових ґраток при цьому з'єднуються з центрами ідентичних атомів.

Як приклад на рис.1.2 приведені просторові ґратки, що відповідає найпростішій кристалічній структурі, показаній на рис.1.1. Розходження рисунків, що зіставляються, зводиться до того, що на одному показана схема просторового розташування атомів у кристалі, на іншому - просторове розташування математичних крапок - вузлів просторових ґраток. Міжатомним відстаням у кристалі відповідають точно такі ж відстані в просторових ґратках. Атомні ряди й атомні площини кристала рівнобіжні відповідним вузловим рядам і вузловим плоским сіткам

просторових решіток.

Сукупність вузлів просторових ґраток можна описати за допомогою радіусів-векторів типу  $\bar{R} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}$ , де

$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  – координатні базисні вектори, орієнтовані паралельно найщільнішим атомним рядам кристалічної структури і рівні за модулем відповідним міжатомним відстаням, а  $m, n, p$  приймають будь-які цілочисельні значення (від  $-\infty$  до  $+\infty$ , включаючи нуль). Величини міжатомних відстаней уздовж координатних напрямків  $|\bar{a}|, |\bar{b}|, |\bar{c}|$  називаються *періодами* кристалічної структури і є найважливішими характеристиками кристалів.

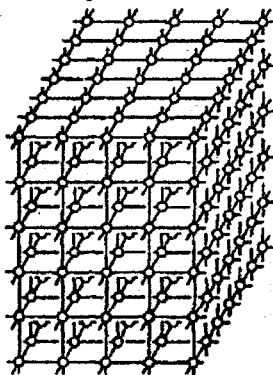


Рисунок 1.1 - Схема періодичної будови кристала у вигляді пакета рівнобіжних атомних площин

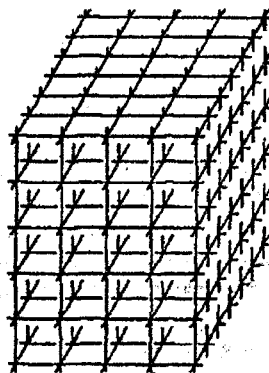


Рисунок 1.2 - Просторові ґратки кристалічної структури, приведені на рис. 1.1

Завдяки зазначеному опису всі нескінченні просторові ґратки можна розбити на однакові повторювані *елементарні паралелепіпеди* з ребрами  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ . У такий же спосіб усю кристалічну структуру можна уявити як сукупність повторюваних *елементарних комірок* у формі паралелепіпедів, що впритул примикають один до одного. Такі паралелепіпеди часто називають *паралелепіпедами повторюваності*.

У розглянутих прикладах центри атомів кристалічної структури можна з'єднати з вузлами просторових ґрат. При цьому використовують лише цілочисельні координати радіусів-векторів  $\bar{R} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}$ . Однак ті ж просторові ґратки можна застосовувати для опису будь-яких атомів кристалічної структури, навіть якщо їхні координати не є цілочисельними, що характерно для більшості кристалічних структур  $\bar{R} = (m+x)\bar{a} + (n+y)\bar{b} + (p+z)\bar{c}$ , де  $0 < (x, y, z) < 1$ . Слід зазначити, що вузли

просторових ґраток можуть не збігатися з центрами атомів, але при цьому усі вузли просторових ґраток будуть розташовуватися в ідентичних положеннях стосовно атомного оточення. Відповідні правила вибору початку координат при описі кристалічних структур регламентуються Міжнародними кристалографічними таблицями.

Слід зазначити, що вибір координатних напрямків у кристалі в багатьох випадках вдається провести за допомогою природного огранювання кристала. Відповідно до закону Браве природне (мимовільне) огранювання кристала утвориться в більшості випадків такими гранями, що відповідають найбільш щільноупакованим атомним площинам, тобто атомним площинам з максимальною чи відносно високою кількістю атомів, що приходяться на одиницю площі (Браве називав такі атомні площини площинами з максимальною ретикулярною щільністю). Якщо грані кристала – найщільніші атомні площини, то ребра як лінії перерізу таких площин, являють собою найбільш щільні атомні ряди. Таким чином, ребра елементарного паралелепіпеда і ребра кристала можуть бути орієнтовані однаковим чином.

## 1.2. Визначення символів напрямків і атомних рядів

Наявність сильної залежності властивостей кристалів від напрямку (анізотропія) робить дуже важливою задачу правильного вибору заданого напрямку в кристалі і його опису.

Просторове положення будь-якого атома кристалічної структури можна легко описати за допомогою координат (компонент) радіуса-вектора, що з'єднує два вузли просторових ґрат:  $O[[0; 0; 0]]$  і  $M[[m; n; p]]$ . Заданий кристалографічний напрямок збігається з радіусом-вектором  $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$  (як відзначений вище, базисні вектори  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  розташовуються паралельно найбільш щільним рядам кристалічної структури, а їхні модулі відповідають періодам атомних рядів:  $|\vec{a}| = a_0, |\vec{b}| = b_0, |\vec{c}| = c_0$ ).

Символ заданого кристалографічного напрямку визначають за допомогою трьох взаємно простих чисел  $u, v, \omega$ , що пропорційні координатам радіуса-вектора  $\vec{R}$ :

$$u : v : \omega = m : n : p \quad (1.1)$$

Отримані три індекси  $u, v, \omega$ , що визначають заданий напрямок, записують у квадратних дужках і не розділяють комами, оскільки вони являють собою невеликі (однозначні) числа:  $[uvw]$ .

Такий же результат можна одержати, якщо розкласти будь-який вектор, рівнобіжний заданому напрямку, на компоненти  $\vec{OA}, \vec{OB}, \vec{OC}$ , кожен з яких рівнобіжний відповідному базисному вектору:

$$u : v : \omega = OA/a_0 : OB/b_0 : OC/c_0 \quad (1.2)$$

З'єднаємо вузли просторових ґрат з центрами атомів кристалічної структури, фрагмент якої приведений на рис.1.3, виберемо за початок координат вузол, що збігається з центром атома 11. Тоді, вибравши базисні вектори уздовж найщільніших атомних рядів  $\bar{a} = \bar{R}_8$  (уздовж атомного ряду 11-8),  $\bar{b} = \bar{R}_{10}$  (уздовж атомного ряду 11-10) і  $\bar{c} = \bar{R}_{17}$  (уздовж атомного ряду 11-17), ми можемо за відомими координатами визначити будь-який кристалографічний напрямок. Наприклад, вектору  $\bar{R}_1$ , що з'єднує центри атомів 11 і 1, відповідає напрямок  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , вектору  $\bar{R}_2$  – напрямок  $[10\bar{1}]$ ,  $\bar{R}_3$ – $[100]$ ,  $\bar{R}_5$ – $[00\bar{1}]$ ,  $\bar{R}_{10}$ – $[010]$ ,  $\bar{R}_9$ – $[110]$ ,  $\bar{R}_{12}$ – $[010]$ ,  $\bar{R}_{16}$ – $[011]$ ,  $\bar{R}_{17}$ – $[001]$ ,  $\bar{R}_{13}$ – $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $\bar{R}_{20}$ – $[102]$ ,  $\bar{R}_{22}$ – $[012]$ ,  $\bar{R}_{23}$ – $[001]$ . При читанні символу кожного напрямку варто вимовляти окремо кожний з індексів, наприклад, символ останнього з приведених вище напрямків читається: нуль–нуль–два, символ напрямку  $\bar{R}_1$  читається: один–один з мінусом – один з мінусом.

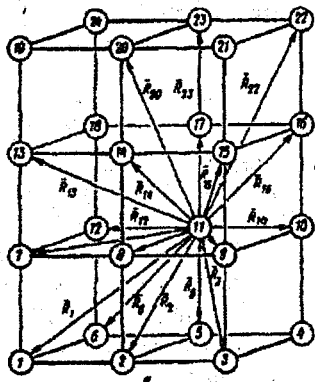


Рис.1.3 Визначення символів напрямків у кристалічній структурі

Символи рівнобіжних напрямків збігаються. Так, вектори, що з'єднують центри атомів 12-13, 11-14, 10-15, 16-21, відповідають напрямку  $[101]$  (читається: один–нуль–один). Дійсно, будь-який напрямок у кристалі може бути перенесений паралельно самому собі з центра одного атома в центр іншого ідентичного атома.

Слід зазначити, що індекси напрямку  $u, v, w$  чисельно збігаються з координатами вектора, проведеного з початку координат, у тих випадках, коли відповідний вузол просторових ґрат виявляється найближчим до початку координат у порівнянні з іншими вузлами, що лежать на тому ж промені. Зазначений збіг дозволяє використовувати цей нескладний метод для опису напрямків у кристалі.

Визначимо за допомогою даного методу символ напрямку, що задано центрами двох атомів: 1 і 8 (рис.1.3). З'єднаємо початок координат

просторових грат з центром атома  $I$ . Тоді центр іншого атома (8) з'єднається з вузлом просторових грат, що має координати  $[[0; 1; 1]]$ . У такий спосіб одержимо символ заданого напрямку  $[011]$ , що збігає із символом того ж напрямку, що визначалося вектором  $\vec{R}_{16}$  (атомний ряд  $11-16$ ). На прикладі тієї ж кристалічної структури визначимо символ іншого напрямку, що проходить через центри атомів  $17$  і  $7$ . Прийmemo центр атома  $17$  за початок координат. Центр атома  $7$  при даній побудові збігається з вузлом просторових грат, що має координати  $[[1; -1; -1]]$ . Отже, символ заданого напрямку  $-[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  (читається: один – один з мінусом – один з мінусом). Цим же символом описується рівнобіжний вектор  $\vec{R}_1$ .

Варто звернути увагу на те, що в обох останніх прикладах при визначенні символів напрямків ми враховували порядок, у якому були задані атоми: ми приймали напрямок від першого названого атома до другого (хоча це не було спеціально обумовлено). Тим часом існує безліч задач, у яких потрібно визначити *символ атомного ряду* і довільний напрямок руху уздовж самого ряду. У цьому випадку цілком прийнятний будь-який порядок задання точок, що визначають напрямок у кристалі: кожна з цих двох точок можна з'єднати з початком координат рухомих просторових грат. Щоб врахувати обидва можливих і цілком рівноправних результати, що будуть відрізнятися лише знаками всіх індексів, формулу (1.1) можна трохи видозмінити для визначення символів атомних рядів:

$$u : v : \omega = \pm(m : n : p) \quad (1.3)$$

Таким чином, якщо для задачі довільний конкретний напрямок руху уздовж прямої лінії, наприклад уздовж атомного ряду, то варто використовувати формулу (1.3).

Повернемося тепер до двох останніх прикладів. З урахуванням формули (1.3) символ атомного ряду, заданого парою атомів  $11$  і  $16$ , варто записати в такому вигляді:  $\pm[011]$ , тобто крім уже відомого нам символу  $[011]$  додається інший рівноправний символ того ж атомного ряду:  $[0\bar{1}\bar{1}]$ .

У загальному випадку, коли жодна з заданих точок не збігається з початком координат  $-M_1[[m_1; n_1; p_1]]$  і  $M_2[[m_2; n_2; p_2]]$ , індекси напрямку визначають з відношення різниць координат вузлів просторових грат, що відповідають двом заданим точкам кристала:

$$u : v : \omega = \pm(m_2 - m_1) : (n_2 - n_1) : (p_2 - p_1) \quad (1.4)$$

Повертаючись до кристалічної структури, приведеної на рис.1.4, для напрямку, заданого атомами  $17$  і  $7$ , за допомогою формули (1.4) запишемо:  $u : v : \omega = \pm(1 - 0) : (1 - 0) : (0 - 1) = \pm(1 : 1 : \bar{1})$ , що цілком збігається з раніше отриманим результатом. Додамо, що якщо одному з вузлів просторових грат відповідають координати  $[[0; 0; 0]]$ , то визначення символу напрямку  $[uvw]$  зводиться до формули (1).

Особливий випадок опису напрямку в кристалі представляє визначення символу нормалі до атомної площини. Знаючи символи двох будь-яких непаралельних атомних рядів  $[u_1 v_1 \omega_1]$  і  $[u_2 v_2 \omega_2]$ , що належать даній атомній площині, можна однозначно визначити положення нормалі

цієї площини  $n$ . Дійсно, записавши вирази для радіусів-векторів, що рівнобіжні заданим напрямкам:  $\vec{R}_1 = u_1\vec{a} + v_1\vec{b} + \omega_1\vec{a}$  і  $\vec{R}_2 = u_2\vec{a} + v_2\vec{b} + \omega_2\vec{a}$ , можна визначити вектор-нормаль даної площини як векторний добуток зазначених радіусів-векторів :

$$\vec{n} = [\vec{R}_1 \vec{R}_2] = (v_1\omega_2 - v_2\omega_1)[\vec{bc}] + (\omega_1u_2 - \omega_2u_1)[\vec{ca}] + (u_1v_2 - u_2v_1)[\vec{ab}] \quad (1.5)$$

### 1.3 Визначення символів площин у кристалі

Методи визначення символів площин у кристалах разом з методами визначення напрямків складають єдину систему опису, чи індицирування кристалів.

Символ площини  $ABC$  у кристалі можна визначити за величиною відрізків  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$ , що відтинаються нею на координатних осях  $OX$ ,  $OY$  і  $OZ$  (рис. 1.4). Знаючи координати точок перерізу площини  $ABC$  з осями координат  $A$   $[[a; 0; 0]]$ ,  $B$   $[[0; b; 0]]$  і  $C$   $[[0; 0; z]]$ , можна записати відоме з аналітичної геометрії рівняння площини у відрізках:

$$x/a + y/b + z/c = 1,$$

яке застосоване не тільки для ортогональних, але і для косокутних координатних систем (числа  $a, b, c$  у кристалографії прийнято називати параметрами площини). Заміняючи дроби  $1/a$ ,  $1/b$ ,  $1/c$  пропорційними їм взаємопростими цілими числами  $h, k, l$ :

$$h : k : l = 1/a : 1/b : 1/c \quad (1.6)$$

одержимо рівняння площини в такому вигляді:

$$hx + ky + lz = n$$

Коефіцієнти цього рівняння  $h, k, l$  називаються індексами площини, а їхня сукупність, взята в круглі дужки, визначає відповідний символ площини в кристалі:  $(hkl)$ .

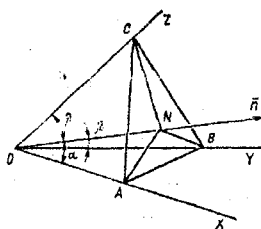


Рисунок 1.4 - Визначення символу атомної площини в кристалі

Як приклад визначимо символ площини за заданими параметрами  $a=3$ ,  $b=2$ ,  $c=6$ . Підставляючи значення параметрів у формулу (6), одержимо

$$h : k : l = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c} = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{6} = 2 : 3 : 1.$$

Отже, шуканий символ площини –  $(231)$ .

Грунтуючись на розглянутому методі індицирування площини за заданими параметрами, перейдемо до задачі визначення символу площини за заданими відрізками  $OA$ ,  $OB$ ,  $OC$ , що вона відрізає відповідно на координатних осях  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$ . Величини відрізків, що відрізаються атомною площиною на осях координат, вимірюються цілим числом осьових одиниць—міжатомних відстаней уздовж кожної осі  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ :

$$OA = aa_0; \quad OB = bb_0; \quad OC = cc_0.$$

Дані співвідношення дозволяють визначити значення параметрів площини  $ABC$  для того, щоб підставити їх у формулу (1.6) і одержати новий вираз для визначення індексів площини за відношенням відрізків, що відрізаються нею на координатних осях:

$$h:k:l = \frac{1}{OA/a_0} : \frac{1}{OB/b_0} : \frac{1}{OC/c_0}. \quad (1.7)$$

Так, для кристала з заданим відношенням відрізків, що відрізаються на координатних напрямках  $OA:OB:OC = 8,79:9,44 : \infty$  (останній запис для відрізка  $OC$  означає, що задана площина розташована паралельно координатній осі  $OZ$ ) і з відомим відношенням осьових одиниць  $a_0 : b_0 : c_0 = 0,621 : 1 : 1,013$  одержимо відношення індексів:

$$h:k:l = \frac{1}{8,79/0,621} : \frac{1}{9,44/1} : \frac{1}{\infty/1,013} = 2:3:0.$$

Таким чином, ми одержали символ площини (230) за заданими відрізками і осьовими одиницями (цю задачу часто називають *методом індицирування площини кристала за відрізками*).

У деяких випадках визначення символу площини в кристалі приходиться проводити, коли відношення осьових одиниць невідоме, але задані крім відрізків, що відрізаються площиною чи гранню кристала на координатних осях, також відповідні відрізки для іншої площини чи грані кристала з відомими індексами.

Запишемо за допомогою формули (1.7) вираз для індексів відомої площини

$$h_1 : k_1 : l_1 = \frac{1}{OA_1/a_0} : \frac{1}{OB_1/b_0} : \frac{1}{OC_1/c_0},$$

а також для площини з невідомими індексами

$$h : k : l = \frac{1}{OA_2/a_0} : \frac{1}{OB_2/b_0} : \frac{1}{OC_2/c_0}.$$

Розділивши одне відношення на інше, одержимо остаточний вираз для визначення індексів площини, без осьових одиниць

$$h:k:l = h_1 \frac{OA_1}{OA_2} : k_1 \frac{OB_1}{OB_2} : l_1 \frac{OC_1}{OC_2}. \quad (1.8)$$

Повертаючись до розглянутої задачі, відзначимо, що якщо грань з відомим символом є одинична ( $h_1 k_1 l_1 = (111)$  (грань із символом (111) умовно прийнято називати «одиничною» гранню), то вираз (1.8) для визначення індексів площини спроститься:

$$h:k:l = \frac{OA_1}{OA_2} : \frac{OB_1}{OB_2} : \frac{OC_1}{OC_2} \quad (1.9)$$

Таким чином, для визначення символу грані кристала (чи його атомної площини) потрібно узяти відношення відрізків, що відрізають на осях координат одиничної і досліджуваної грані кристала (чи відповідні атомні площини). Так, визначимо символ грані кристала за заданими відрізками, що відрізає ця грань,  $-OA_2 = 2,5$ ,  $OB_2 = 8,65$ ,  $OC_2 = 20,00$ , з урахуванням відомих значень відрізків, що відрізаються на осях координат одиничною гранню того ж кристала,  $-OA_1 = 10,00$ ,  $OB_1 = 34,60$ ,  $OC_1 = 40,00$ . Підставляючи дані у вираз (1.9):

$$h:k:l = \frac{10,00}{2,50} : \frac{34,60}{8,65} : \frac{40,00}{20,00} = 2:2:1,$$

одержимо символ грані (221).

Важливий окремий випадок являє собою індицирування площин кристалів за відрізками *при рівності осьових одиниць* у кристалі ( $a_0 = b_0 = c_0$ ). Для таких кристалів (і тільки для них) вираз для визначення індексів за відрізками (1.7) записують у спрощеному вигляді – без осьових одиниць, що дозволяє визначати індекси площин кристала як величини, обернено пропорційної величинам відрізків, що відрізаються площинами на координатних осях:

$$h:k:l = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} \quad (1.10)$$

Для площини в такому кристалі знайдемо символ за заданим відношенням відрізків  $OA:OB:OC = (-16,38):12,28:24,56$

$$h:k:l = \frac{1}{-16,38} : \frac{1}{12,28} : \frac{1}{24,56} = \bar{3}:4:2.$$

У результаті одержимо символ площини ( $\bar{3}42$ ).

Як було показано раніше, кристалографічні символи напрямків і площин незважаючи на свою простоту характеризуються високою інформативністю: за допомогою трьох індексів можна однозначно визначити положення, що займає в кристалі атомний ряд чи атомна площина, наприклад, за відомими індексами можна розрахувати відношення відрізків, що атомна площина відрізає на осях координат. Дійсно, оскільки грань кристала, що зростає переміщається паралельно самій собі, приєднуючи до себе послідовно все нові і нові рівнобіжні ідентичні атомні площини, то величини кутів між гранню, чи атомною площиною, і осями координат залишаються при цьому незмінними протягом усього процесу росту кристала і служать надійними характеристиками її просторового розташування. Специфічною особливістю опису положення атомних рядів і атомних площин у кристалі є те, що кожен із сімейства рівнобіжних атомних площин у кристалографії описують так само незалежно від величини відстані між площиною і початком координат. У такий же спосіб і тим самим символом описують кожен з рівнобіжних атомних рядів – незалежно від того, чи проходить він

через початок координат чи не проходить. Отже, трьох кутів з осями координат цілком достатньо, щоб описати просторову орієнтацію будь-якого атомного ряду чи будь-якої атомної площини в кристалі.

Наприклад, однотипними є символи граней куба (рис. 1.5,а): передня – (100), права – (010), задня – ( $\bar{1}00$ ), ліва – (0 $\bar{1}0$ ), верхня – (001), нижня – (00 $\bar{1}$ ). Однотипні також символи його ребер [100], [010], [001], його об'ємних діагоналей [111], [ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ], [ $\bar{1}11$ ], [1 $\bar{1}\bar{1}$ ] та ін., граней октаедра (рис. 1.5,б) (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), ( $\bar{1}11$ ), (1 $\bar{1}\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}1$ ), (11 $\bar{1}$ ), ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), його ребер [110], [ $\bar{1}\bar{1}0$ ], [ $\bar{1}10$ ], [1 $\bar{1}0$ ], [101], [ $\bar{1}01$ ], [10 $\bar{1}$ ], [ $\bar{1}0\bar{1}$ ], [011], [0 $\bar{1}1$ ] та ін. Однотипні символи можна представити як комбінації однакових індексів, узятих як з плюсом, так і з мінусом. Однотипність символів обов'язково спостерігається в рівних граней кристала, у рівних його ребрах.

Сукупність симетричних рівних напрямків позначають символом  $\langle uvw \rangle$ . Так, сукупність ребер куба позначають символом  $\langle 100 \rangle$ , сукупність його об'ємних діагоналей  $\langle 111 \rangle$ , сукупність ребер октаедра –  $\langle 110 \rangle$ . Аналогічним чином сукупність симетричних рівних граней куба позначають символом {100}, сукупність граней октаедра – {111}, сукупність будь-яких симетричних рівних граней кристала чи його атомних площин – символом {hkl}.

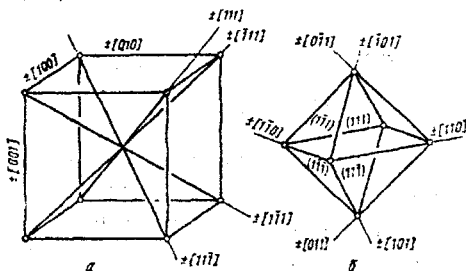


Рисунок 1.5 - Символи граней і ребер у кубі (а) і октаедрі (б)

#### 1.4 Індицирування гексагональних і тригональних кристалів

На жаль, умова однотипності символів рівних граней кристала не виконується при індицируванні граней гексагональної призми (рис. 1.6, а), що має своєю підставою правильний шестикутник, за допомогою звичайної, тривісної координатної системи (рис. 1.6, б). Дійсно, якщо ми спробуємо проіндицирувати за допомогою методу параметрів вертикальні грані гексагональної призми, то одержимо для них символи різних типів: для граней  $p_2, p_3, p_3, p_6$ ; кожна з яких рівнобіжна двом координатним осям, одержимо символи відповідно (100), (010), ( $\bar{1}00$ ), (0 $\bar{1}0$ ), у той час як для граней  $p_1$  і  $p_4$ , що перетинають обидві горизонтальні осі координат і рівнобіжні тільки одній вертикальній координатній осі, одержимо символи іншого типу – ( $\bar{1}10$ ) і ( $\bar{1}\bar{1}0$ ). Зазначена невідповідність усувається, якщо до

трьох звичайних координатних осей  $OX$ ,  $OY$  і  $OZ$  умовно додати ще одну координатну вісь  $OU$ , що лежить у горизонтальній площині і розташовується на бісектрисі між негативними півосями ( $-OX$ ) і ( $-OY$ ), як показано на рис.1.6, в. Уводячи при цьому додатковий індекс  $l$ , будемо записувати відповідно до методу параметрів відношення індексів у виді

$$h:k:l = \frac{1}{OA/a_0} : \frac{1}{OB/b_0} : \frac{1}{OE/e_0} : \frac{1}{OC/c_0},$$

вираження (8) для методу параметрів крім додаткового індексу і наявності відношення відрізка  $OE$ , що відтинається площиною на новій координатній осі ( $OU$ ), до відповідної осьової одиниці  $e_0$ . З огляду на те, що в новій координатній системі осьові одиниці для трьох горизонтальних координатних осей рівні одна одній  $a_0=b_0=e_0$ , останній вираз для визначення індексів площини в зазначеній групі кристалів перепишемо в остаточному виді:

$$h:k:l = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OE} : \frac{1}{(a_0/c_0)OC} \quad (1.11)$$

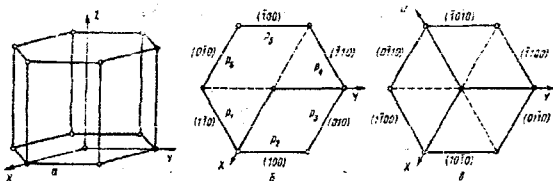


Рисунок 1.6 - Індицирування граней гексагональної призми (а) у тривісній (б) і чотирівісній (в) координатних системах

Вертаючись до індицирування вертикальних граней гексагональної призми і використовуючи нову чотирівісну систему координат (рис.1.6, в), за допомогою формули (1.11) одержимо однотипні (так названі «чотирівісні») символи. Так, для грані  $p_1$ , що рівнобіжна осям  $OU$  і  $OZ$ , відрізок, що відрізається на осі  $OX$  [у формулі (1.11) він позначений  $OA$ ], рівний за величиною і протилежний за знаком відрізка, що ця грань відрізає на негативній півосі  $OY$  [у формулі (1.11) він позначений  $OB$ ], одержуємо відрізки  $OA = -OB$ ,  $OE = \infty$ ,  $OC = \infty$ , звідси визначаємо символ грані  $p_1 - (\bar{1}100)$ . У такий же спосіб для грані  $p_2$  одержимо  $OA = -OI$ ,  $OB = \infty$ ,  $OC = \infty$  і символ  $(1010)$ ; символи інших граней:  $p_3 (0\bar{1}10)$ ,  $p_4 (\bar{1}\bar{1}00)$ ,  $p_5 (1010)$ ,  $p_6 (0\bar{1}10)$ . Всі отримані символи рівних граней гексагональної призми виявилися однотипними  $\{ \bar{1}100 \}$ ; кожен з них має по два нульових і по два одиничних індекси. Відзначимо, що символи рівнобіжних граней, розташованих по різні сторони від початку координат, відрізняються тільки своїми знаками. Для горизонтальної (верхньої) грані одержимо  $OA = \infty$ ,  $OB = \infty$ ,  $OE = \infty$  і символ  $(0001)$ .

Між чотирівісними індексами існує просте співвідношення

$$h+k+i=0, \quad (1.12)$$

яке полегшує перехід від відомого тривісного символу до чотиривісного, і назад. Наприклад, знаючи тривісний символ грані  $p_2$  (100), можна за допомогою виразу (1.12) знайти невідомий четвертий індекс:

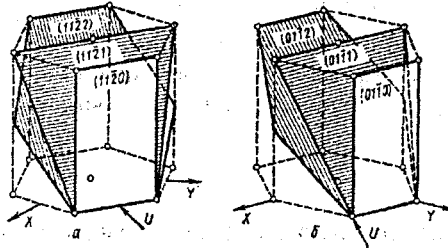
$$i = -(h+k) = -(1+0) = -1$$

У результаті одержимо чотиривісний символ  $(1\bar{1}0)$ , що відповідає нашим колишнім розрахункам.

Слід зазначити, що розглянутий нами додатковий індекс  $i$  звичайно застосовують для того, щоб виявити в кристалі симетрично рівні, еквівалентні площини. Оскільки цей індекс не використовують для розрахунку таких фундаментальних характеристик кристала, як міжплощинні відстані, кути між площинами, кути між площинами і координатними напрямками, його при записі іноді заміняють крапкою і називають «німим» чи «невимовним» індексом. Так, замість повного запису символу площини  $(2\bar{1}0)$  можна зустріти  $(2\bar{1}0)$ .

Приклади індицирування граней гексагональних кристалів приведені на рис. 1.7, а і б.

Для опису площин у тригональних кристалах, наприклад граней тригональної піраміди з основою у вигляді правильного рівнобічного трикутника, поряд з чотиривісною іноді застосовують спеціальну, ромбодрічну систему координат. На відміну від розглянутої нами чотиривісної системи координат, де кожна з трьох горизонтальних осей координат  $OX, OY, OU$  складає одна з одною рівні кути по  $120^\circ$ , утворює прямий кут з вертикальною віссю координат, ромбодрічна система має три осі координат  $X', Y', Z'$ , причому усі вони спрямовані уздовж ребер ромбоедра, відхилені на однакові кути від вертикалі і складають одна з одною рівні кути (рис. 1.8). Усі три осьові одиниці в ромбодрічній системі рівні ( $a_0=b_0=c_0$ ), у той час як у чотиривісній системі були рівні тільки три з чотирьох осьових одиниць  $a_0=b_0 \neq c_0$ . Опис кристала за допомогою чотиривісної системи часто називають у літературі *установкою Браве* на відміну від його опису в ромбодрічній системі, що називають *R-установкою*.



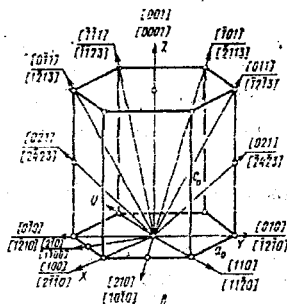


Рисунок 1.7 - Приклади індицирування площин ( $a, b$ ) і напрямків ( $c$ ) у гексагональному кристалі

Визначення символів площини в  $R$ -установці роблять тими ж методами, що і для інших тривісних систем, але з урахуванням особливої орієнтації осей координат і співвідношення між осьовими одиницями. Наприклад, співвідношення між індексами  $R_1, R_2, R_3$  у ромбоєдричній системі в методі відрізків формально збігається з виразом (1.10) для індицирування кристалів, у яких ми відзначали рівність осьових одиниць

$$R_1 : R_2 : R_3 = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} \quad (1.13)$$

Однак цей збіг носить чисто формальний характер, оскільки результати індицирування однаково орієнтованих площин в обох випадках зовсім не збігаються. Наприклад, для горизонтальної площини в  $R$ -установці ми одержимо символ (111), у той час як раніше ми мали (001).

Для переходу від індексів площини в установці Браве  $h, k, i, l$  до індексів у ромбоєдричній установці  $R_1, R_2, R_3$  використовують співвідношення

$$R_1 : R_2 : R_3 = (h - i + l) : (k - h + l) : (i - k + l) \quad (1.14)$$

Перехід від тривісних індексів у ромбоєдричній установці  $R_1, R_2, R_3$  до чотиривісних символів в установці Браве  $h, k, i, l$  здійснюють за допомогою співвідношення

$$h : k : i : l = (R_1 - R_2) : (R_2 - R_3) : (R_3 - R_1) : (R_1 + R_2 + R_3) \quad (1.15)$$

Наприклад, переведемо чотиривісний символ площини  $(10\bar{1}0)$  у тривісний символ у ромбоєдричній установці, користаючись формулою (1.14):

$$R_1 : R_2 : R_3 = (1 + 1 + 0) : (0 - 1 + 0) : (-1 - 0 + 0) = 2 : (-1) : (-1)$$

У результаті одержимо новий символ площини в  $R$ -установці  $-(2\bar{1}\bar{1})$ .

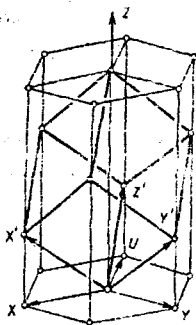


Рисунок 1.8 - Взаємне розташування координатних осей у гексагональній  $(X, Y, U, Z)$  і ромбоєдричній  $(X', Y', U, Z')$  установках

Для опису напрямків у гексагональній установці застосовують і тривісні  $[uvw]$ , і чотиривісні  $[r_1r_2r_3r_4]$  символи, однак на відміну від відповідних тривісних і чотиривісних символів площин, вони один з одним у принципі не збігаються.

Для визначення тривісних символів напрямків застосовують формулу загального вигляду (1.2), що з урахуванням співвідношення між осьовими одиницями в зазначеній групі кристалів записують відповідно до (1.2) у вигляді

$$u : v : \omega = OA : OB : (a_0 / c_0)OC \quad (1.16)$$

де  $OA, OB$  и  $OC$  -координати заданого вектора.

Між чотиривісними індексами напрямків існує просте співвідношення

$$r_1 + r_2 + r_3 = 0 \quad (1.17)$$

яке нагадує аналогічне співвідношення між індексами площин (1.12).

Для переходу від тривісних символів напрямків  $[uvw]$  до чотиривісних використовують такі співвідношення:

$$r_1 = 2u - v; \quad r_2 = 2v - u; \quad r_3 = -u - v; \quad r_4 = 3\omega \quad (1.18)$$

На рис.1.7, в представлені деякі напрямки в гексагональному кристалі, виражені у тривісних  $[uvw]$ , і у чотиривісних  $[r_1r_2r_3r_4]$  символах за допомогою формул (1.18). При цьому розміри сторони правильного шестикутника – основа призми і її висота відповідають осьовим одиницям  $(a_0$  і  $c_0)$ .

Для зворотного переходу застосовують аналогічні відношення:

$$u = 1/3(2r_1 + r_2); \quad v = 1/3(r_1 + 2r_2); \quad \omega = 1/3r_4 \quad (1.19)$$

Як відзначено вище, для індичіювання напрямків у тригональних кристалах застосовують як описану чотиривісну систему координат  $(a_0 = b_0 \neq c_0; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ)$ , що пов'язують з установкою Браве, так і свою власну, ромбоєдричну  $(a_0 = b_0 = c_0; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$  систему координат, де всі три координатні осі складають однакові кути з вертикаллю, що пов'язують з R-

установкою. Щоб одержати символ напрямку в  $R$ -установці за відомим символом в установці Браве  $[r_1 r_2 r_3 r_4]$  можна використовувати співвідношення:

$$s_1 : s_2 : s_3 = (r_1 - r_3 + r_4) : (r_2 - r_1 + r_4) : (r_3 - r_2 + r_4) \quad (1.20)$$

Для зворотного переходу відповідно можна записати

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 = (s_1 - s_2) : (s_2 - s_3) : (s_3 - s_1) : (s_1 + s_2 + s_3) \quad (1.21)$$

### Контрольні запитання

1. Визначити індекси за рис. 1.3, що відповідають напрямкам:  $R_5$ ;  $R_7$ ;  $R_{18}$ ;  $R_{19}$ ;  $R_{11}$ ;  $R_{21}$ .
2. Знайти вектор – нормаль до площини, заданої символами непаралельних напрямків:  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ;  $[10\bar{1}]$ ;  $[102]$  і  $[012]$ .
3. У систему  $\{111\}$  кубічного кристалу входять площини  $(111)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  та  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Які з цих площин паралельні? Яку просторову фігуру утворюють усі ці площини при взаємному перерізі?
4. Визначити кути між такими кристалографічними напрямками у кубічному кристалі: а)  $[001]$  та  $[111]$ ; б)  $[011]$  та  $[101]$ ; в)  $[011]$  та  $[111]$
5. У кубічній кристалічній ґратці побудувати площини з індексами  $(121)$  та  $[\bar{1}2\bar{1}]$ .

## 2 КЛАСИ СИМЕТРІЇ І КООРДИНАТНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ОПИСУ КРИСТАЛІВ

Професор Михайлівської артилерійської академії А. В. Гадолін у 1867 р. створив завершену систему класифікації кристалів, поклавши в її основу *принцип симетрії*. Отримані 32 класи симетрії дозволили ввести простий і однозначний опис будь-яких кристалів. У залежності від наявних у кристалі елементів симетрії для його опису вибирають одну із семи координатних систем. де роль координатних напрямків відіграють найбільш щільні атомні ряди, природні координатні напрямки, що у кристалі збігаються з його ребрами й осями симетрії. У такий спосіб аналіз симетрії кристала є необхідним етапом його опису для віднесення до

певного класу симетрії й однозначного визначення просторового розташування найважливіших атомних рядів і атомних площин.

## 2.1 Елементи симетрії кристалічних багатогранників

Як відзначено вище, у кристалах зустрічаються симетрично-рівні атомні ряди – ряди атомів з однаковими періодами, що відрізняються лише своїми напрямками в просторі. Наявність однакових міжатомних відстаней у таких атомних рядах дозволяє подумки сполучити їх один з одним або шляхом повороту на відповідний кут, або шляхом відображення в дзеркальній площині. Геометричні образи зазначених перетворень, що приводять до збігу рівних елементів огранювання кристалів чи однакових атомних рядів чи атомних площин, називаються *елементами симетрії*.

Розглянемо групу елементів симетрії, що зустрічаються при описі симетрії кристалічних багатогранників.

*Прості осі симетрії.* Якщо оберт фігури навколо прямої лінії, що проходить через фігуру, на кут  $60, 90, 120$  чи  $180^\circ$  переводить цю фігуру в нове положення, зовсім еквівалентне вихідному (коли кожна грань кристала заміняє рівну їй грань, коли кожне ребро кристала заміняє рівне ребро, коли кожна вершина кристала заміняє рівну їй вершину, при цьому кінцеве положення фігури не відрізняється від її вихідного положення), то це є доказом наявності в кристалі простої осі симетрії відповідно шостого, четвертого, третього чи другого порядків. *Порядок* осі симетрії визначається за кількістю збігань фігури зі своїм вихідним положенням за один повний оберт навколо осі симетрії. Мінімальний кут оберту фігури навколо осі симетрії, при якому фігура збігається зі своїм вихідним положенням, називається *елементарним кутом*  $\alpha$ . Він пов'язаний з порядком осі симетрії  $N$  співвідношенням

$$N = 360^\circ : \alpha. \quad (2.1)$$

Зрозуміло, що в поняття фігури можуть входити не тільки кристалічні багатогранники, огранені вищезгаданими гранями, ребрами, вершинами, але і будь-яка кристалічна структура з її атомними рядами й атомними площинами. Так, на рис.2.1 приведенний приклад плоскої атомної сітки, що містить прості осі симетрії другого порядку, що розташовуються перпендикулярно цій сітці. Оберт елементарного паралелограма на  $180^\circ$  навколо кожної з показаних на рисунку осей другого порядку приводить цей паралелограм до збігу з вихідним положенням, або змінює його місцями з іншим таким же рівним йому паралелограмом.

Очевидно, що кожен такий оберт буде приводити до збігу з вихідним положенням не тільки один окремо узятий елементарний паралелограм, але вся атомна площина при такому оберті займе нове положення, зовсім еквівалентне її вихідному положенню, кожен атомний ряд або збіжиться зі своїм вихідним положенням (помінявши при оберті місцями свої кінці), або поміняється місцями з рівним йому еквівалентним

атомним рядом. Нарешті, при такому оберті кожен атом займе на площині місце ідентичного атома (або просто повернеться на місце, якщо він лежить на самій осі симетрії).

Приклади плоских атомних сіток з іншими простими поворотними осями симетрії приведені на рис.2.2, де осі симетрії третього порядку проходять перпендикулярно площині креслення через вершини трикутників і їхні центри, на рис.2.3, де осі симетрії четвертого порядку проходять перпендикулярно атомній площині через вершини і центри квадратів,

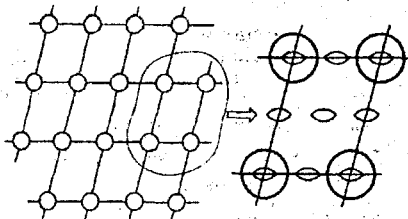


Рис.2.1 - Атомна площина з простими осями симетрії другого порядку

і на рис.2.2, де осі симетрії шостого порядку проходять через центр кожного правильного шестикутника – гексагона.

Важливою відмінною рисою всіх розглянутих плоских атомних сіток є те, що вони виявляються цілком заповненими однаковими правильними фігурами – або паралелограмами, або правильними рівнобічними трикутниками, або квадратами, або гексагонами, що без просвітів покривають всю атомну площину.

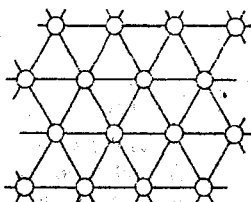


Рисунок 2.2 - Атомна площина з простими осями симетрії третього порядку

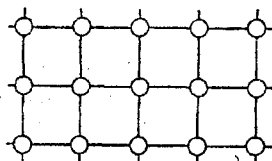


Рисунок 2.3 - Атомна площина з простими осями симетрії четвертого порядку

Дуже важливо відзначити, що ніякі інші однакові правильні багатокутники не можуть заповнити площину без просвітів: ні п'ятикутники (рис.2.5), ні семикутники, ні восьмикутники і т.д. Таке зіставлення доводить, що в кристалах можуть бути присутніми осі симетрії тільки зазначених порядків: другого, третього, четвертого і шостого.

У проведеному аналізі ми не згадували осі симетрії першого порядку, оскільки цей елемент симетрії має тривіальний сенс: будь-яка фігура містить незліченну безліч таких осей.

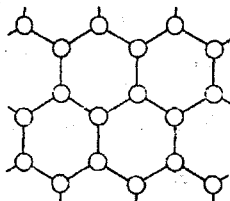


Рисунок 2.4 - Атомна площина з простими осями симетрії шостого порядку

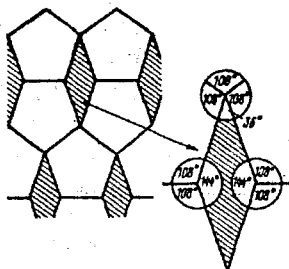


Рисунок 2.5 - Доказ відсутності в кристалах осей симетрії п'ятого порядку

Наявність осей симетрії в кристалі є важливим доказом рівності його властивостей за деякими напрямками.

*Дзеркальні площини симетрії.* Якщо фігуру можна розділити площиною на дві дзеркально-рівні частини, пов'язані між собою як предмет і його дзеркальне відображення, то ця площина є *дзеркальною площиною симетрії* (чи просто площиною симетрії). На рис.2.6 показана горизонтальна площина симетрії в гексагональній кристалічній структурі. У цій же кристалічній структурі можна відзначити три вертикальні площини симетрії, що проходять через центри структурних трикутників і їхні вершини.

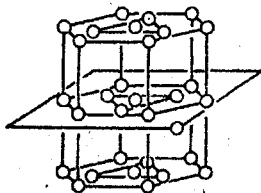


Рисунок 2.6 - Приклад дзеркальної площини симетрії в гексагональній кристалічній структурі

Інший приклад різної просторової орієнтації площин симетрії – різні площини симетрії куба (рис.2.7). Площини симетрії позначають або міжнародним символом  $m$ , або навчальним символом  $P$ . Наприклад, наявність дев'яти різних чином орієнтованих площин симетрії в кубі записують за допомогою останнього символу дуже лаконічно:  $9P$ .

*Центр симетрії.* Якщо у фігурі можна вибрати особливу точку, що буде поділяти навпіл будь-яку укладену усередині цієї фігури пряму, то таку точку називають *центром симетрії*. Так, точка С перетину об'ємних діагоналей паралелепіпеда (рис.2.8) є центром симетрії. Цей центр симетрії з'єднує рівні елементи паралелепіпеда: вершину 1 з вершиною 2, вершину 5 з вершиною 6, ребро 1-6 з рівним йому ребром 2-5, передню грань – з рівною їй задньою гранню паралелепіпеда і т.д.

Центр симетрії позначають або міжнародним символом  $\bar{1}$  читається: «один з рискою»; або навчальним символом С, причому останнє позначення збігається з графічним позначенням центра симетрії.

*Інверсійні осі симетрії.* Незважаючи на істотні розходження всі описані елементи симетрії характеризуються однією загальною властивістю: кожний з них дозволяє довести рівність тих чи інших елементів фігури за допомогою єдиного симетричного перетворення. Так, при наявності площини симетрії досить тільки *відображення в площині симетрії*, щоб довести рівність визначених елементів фігури. У такий же спосіб при наявності простої осі симетрії для такого доказу досить тільки *обертну* фігури на елементарний кут.

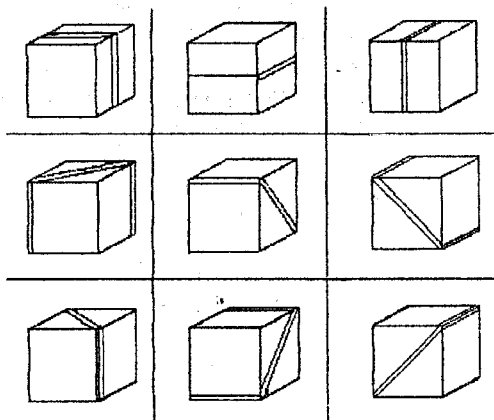


Рисунок 2.7 - Дзеркальні площини симетрії куба і їх стереографічні проєкції

При наявності центра симетрії доказ рівності визначених елементів фігури робиться за допомогою тільки *відображення* фігури в *точці*, тобто в центрі симетрії.

Однак у кристалах зустрічаються також більш складні симетричні перетворення. Наприклад, інверсійні осі симетрії, що поєднують *оберт*

фігури навколо осі симетрії на елементарний кут з відображенням фігури в центральній точці – центрі інверсії.

Як приклад такого складного симетричного перетворення розглянемо, як доводиться рівність сторін основи тригональної призми, що має форму рівнобічного трикутника (рис.2.9). На перший погляд рівність сторін основи можна довести, поєднавши сторони основи поворотом призми на  $120^\circ$  навколо вертикальної осі, що проходить через центри обох основ, що свідчило б про наявність у тригональної призми вертикальної простої осі симетрії третього порядку ( $L_3$ ).

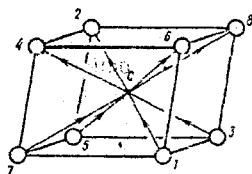


Рисунок 2.8 - Центр симетрії  $C$  в елементарному паралелепіпеді

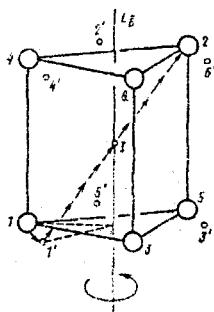


Рисунок 2.9 - Схема дії інверсійної осі симетрії шостого порядку  $L_6$  на прикладі тригональної призми

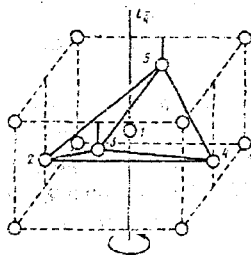


Рисунок 2.10 - Інверсійна вісь симетрії четвертого порядку  $L_4$  в кристалічній структурі  $\beta$ -олова

Однак це можна довести за допомогою поєднання оберту фігури на вдвічі менший кут – на  $60^\circ$  навколо тієї ж осі і відображення в центральній точці фігури 1. Дійсно, після оберту проти стрілки годинника на  $60^\circ$  навколо вертикальної осі нижнє ребро призми 1–5 займе положення 1'–5', а після відображення в центрі інверсії 1 збіжиться з рівним йому ребром верхньої основи 2–6. Продовжуючи подібні перетворення, доведемо послідовно рівність ребер 2–6, 1–3, 2–4, 3–5, 4–6. Нарешті, коли повернемо ребро 4–6 на  $60^\circ$  у положення 4'–6' і відобразимо його в центрі інверсії 1, то ребро 4-6 накладеться на вихідне ребро 1–5. Таким чином,

завершивши повний оберт фігури навколо осі (зробили шість обертів по  $60^\circ$  і шість разів проводили відображення в центральній точці фігури), ми довели рівність усіх шести ребер верхньої і нижньої основ. Отже, вертикальна вісь, навколо якої відбувався оберт, є інверсійною віссю симетрії шостого порядку. Таким чином, передбачувана проста вісь третього порядку на ділі виявилася віссю симетрії більш високого порядку – інверсійною віссю шостого порядку. Для позначення останньої застосовують або міжнародний символ  $\bar{6}$  (читається: «шість з рискою»), або навчальний символ  $L_6$ .

У кристалічній структурі металевого олова (рис.2.10) можна знайти інверсійну вісь іншого типу – інверсійну вісь симетрії четвертого порядку. Проходячи через центральний атом 1 вертикальна пряма є інверсійною віссю четвертого порядку, оскільки оберт навколо неї на  $90^\circ$  з наступним відображенням у центральній точці 1 дозволяє накласти будь-яку пару вершин тетрагонального тетраедра 2–3–4–5. Наприклад, атом 2, розташований на висоті  $z=3/4$ , після обертну на  $90^\circ$  попадає на одну вертикаль з атомом 3 і після відображення в центральній точці 1 ( $z=3/2$ ) накладається на атом 5, що розташований на висоті  $z=3/4$ . Для позначення інверсійної осі симетрії четвертого порядку вживають міжнародний символ  $\bar{4}$  (читається: «чотири з рискою») і навчальний символ  $L_4$ .

Слід зазначити, що для спрощення симетричних перетворень інверсійну вісь симетрії шостого порядку можна замінити двома простими елементами симетрії – простою віссю симетрії третього порядку і перпендикулярною їй дзеркальною площиною симетрії, що символічно позначають співвідношенням  $L_6=L_3P$ . Дійсно, ребро 1–5 після обертну на  $120^\circ$  переходить у положення 3–1 і потім після відображення в горизонтальній площині симетрії збіжиться з рівним йому ребром основи 6–4 (див.рис.2.9).

Слід зазначити істотне розходження між центром інверсії і центром симетрії, на яке досить часто не звертають уваги. Якщо відображення в центрі симетрії приводить до збігу двох еквівалентних точок фігури і є закінченим симетричним перетворенням, то саме по собі відображення в центрі інверсії не приводить до такого збігу, оскільки для завершення симетричного перетворення необхідно ще зробити оберт фігури на елементарний кут. Дійсно, у розглянутих прикладах інверсійних осей симетрії для збігу еквівалентних точок фігур було недостатньо одного лише відображення в центральній точці, тому в кожному випадку до цього відображення ми додавали оберт на елементарний кут. Таким чином, відображення фігури в центрі симетрії, з одного боку, і відображення її в центрі інверсії, з іншого, приводять до зовсім різних результатів, являють собою істотно різні перетворення. Хоча і говорять, що відображення в центрі інверсії відбувається, як у центрі симетрії, але з такого порівняння не можна робити висновок про їхню повну тотожність; це порівняння

підкреслює лише подібність у техніці здійснення операції відображення – в обох випадках відбувається *відображення фігури в точці*. Цим і обмежується подібність між двома перетвореннями.

Ребро нижньої основи фігури 3–1 (рис.2.11) після оберт у  $120^\circ$  переходить у положення 1–5, а потім після відображення в центрі інверсії  $I$  займає положення рівного йому ребра верхньої основи 4–2. У даному випадку центр інверсії збігається з центром симетрії фігури: у проміжному положенні 1–5 зазначене ребро нижньої основи 3–1 збігається з рівним йому ребром 1–5.

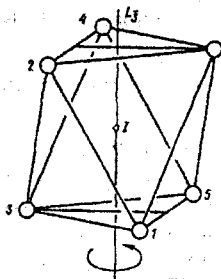


Рисунок 2.11 - Інверсійна вісь симетрії третього порядку в тригональній кристалічній структурі

Оскільки у випадку інверсійної осі симетрії третього порядку центр інверсії збігається з центром симетрії, інверсійну вісь симетрії третього порядку можна замінити двома простими елементами симетрії – простою віссю симетрії третього порядку і центром симетрії, що символічно запишемо в такому вигляді:  $L_3 = L_3C$ .

Що стосується інверсійних осей симетрії першого і другого порядків, присутність яких формально можлива в кристалах, то вони не представляють самостійного інтересу, оскільки дублюють прості елементи симетрії. Інверсійна вісь симетрії першого порядку, що містить формально оберт на  $360^\circ$  і відображення в центральній точці є центром симетрії. На підставі їхньої тотожності виникло міжнародне позначення центра симетрії  $\bar{1}$ . Інверсійна вісь симетрії другого порядку, як у цьому неважко переконатися, еквівалентна дзеркальній площині симетрії, тому її не використовують для опису кристалів.



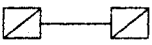

У такий спосіб для опису кристалів застосовують три інверсійні осі симетрії: третього, четвертого і шостого порядків.

Зовнішніми ознаками, за якими визначають інверсійну вісь третього порядку, є наявність простої осі симетрії третього порядку і центра симетрії. Для інверсійної осі шостого порядку такою ознакою служить наявність простої осі симетрії третього порядку і перпендикулярної їй дзеркальної площини симетрії. Інверсійна вісь четвертого порядку не може

бути замісна іншими елементами симетрії і тому єдиною, але недостатньою ознакою для її визначення служить деяка її зовнішня подібність із простою віссю симетрії другого порядку. Дійсно, інверсійна вісь четвертого порядку містить просту вісь другого порядку (природно, зворотний висновок сили не має), тому що дворазова дія інверсійної осі четвертого порядку дає такий же результат, як оберт на  $180^\circ$  навколо осі другого порядку. Отже, інверсійну вісь симетрії четвертого порядку потрібно шукати лише там, де проходять осі симетрії другого порядку. При цьому, визначивши, що дана вісь симетрії другого порядку насправді є інверсійною віссю четвертого порядку, ми перестанемо вважати її віссю симетрії другого порядку.

Перелік інверсійних осей симетрії в кристалах і їхніх позначень приведений в табл.2.1 при цьому маловживані позначення узяті в дужки.

Таблиця 2.1- Інверсійні осі симетрії в кристалах

Порядок осі симетрії	Елементарний кут, град	Еквівалентні прості елементи симетрії	Позначення інверсійних осей симетрії			
			символічні		графічні	
			Міжнародний символ	навчальний символ	вертикальна вісь	горизонтальна вісь
1	360	C	$\bar{1}$	$(I_1)$	—	—
2	180	P	$(\bar{2})$	$(L_2)$	—	—
3	120	$L_3 + C$	$\bar{3}$	$L_3$		—
4	90	немає	$\bar{4}$	$L_4$		
6	60	$L_3 + P$	$\bar{6}$	$L_6$		—

## 2.2 Класи симетрії, сингонії, категорії та координатні системи для опису кристалів

Поняття класу симетрії містить у собі певне поєднання елементів симетрії, що у загальному випадку включає площини симетрії, прості й інверсійні осі симетрії, а також центр симетрії. Різні поєднання елементів симетрії обумовлені для кристалів враховуючи обмеження і за складом елементів симетрії (заборона осей симетрії п'ятого, сьомого і більш високих порядків), і за їх взаємним просторовим розташуванням. Наслідком зазначених обмежень є порівняно невелика кількість класів симетрії: найбагатше різноманіття кристалів укладесться усього в 32 класи симетрії.

Для визначення класів симетрії використовують наступні теореми додавання елементів симетрії і деякі наслідки з цих теорем.

*Про взаємодію дзеркальних площин симетрії.* Лінія перерізу дзеркальних площин симетрії є віссю симетрії, порядок якої визначається кутом між пересіченими площинами, причому елементарний кут  $\alpha$  цієї осі симетрії вдвічі більший двогранного кута між площинами. Дана теорема дозволяє зробити важливий висновок про величину кутів, що утворюють площини симетрії в кристалах. Дійсно, оскільки в кристалах існують лише осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків з відповідними елементарними кутами (180, 120, 90, 60°), то можливі значення двогранних кутів між пересіченими площинами симетрії в кристалах обмежуються лише чотирма значеннями: 90, 60, 45 і 30°.

*Про взаємодію простих осей симетрії.* Через точку перетинання двох осей симетрії проходить принаймні ще одна, непаралельна їм вісь симетрії (теорема Ейлера). Отже, визначивши в кристалі дві непаралельні осі симетрії, необхідно шукати інші осі симетрії, оскільки відповідно до даної теореми кількість непаралельних осей симетрії не може дорівнювати двом.

*Про взаємодію площини симетрії з рівнобіжною віссю симетрії.* Уздовж осі симетрії  $N$ -го порядку проходить  $N$  площин симетрії або не проходить ні однієї площини симетрії. Отже, якщо при дослідженні кристала виявлена хоча б одна площина симетрії, рівнобіжна осі симетрії  $N$ -го порядку, це служить безперечною ознакою присутності інших  $N-1$  площин симетрії, що розташовуються також паралельно даній осі симетрії й утворюють одна з одною двогранні кути, кратні половині елементарного кута  $\alpha$ .

*Про взаємодію осі симетрії  $N$ -го порядку з перпендикулярною віссю симетрії другого порядку.* Перпендикулярно осі симетрії  $N$ -го порядку проходять  $N$  осей симетрії другого порядку або не проходить ні однієї осі симетрії другого порядку. Дана теорема, будучи як би окремим випадком теореми Ейлера, значно полегшує пошук різних елементів симетрії в кристалі, обґрунтовуючи обов'язкову ознаку визначення осей симетрії другого порядку, що розташовуються перпендикулярно іншим осям симетрії.

*Про взаємодію площини симетрії з перпендикулярною віссю симетрії парного порядку.* Точка перетинання площини симетрії з перпендикулярною їй віссю симетрії парного порядку є центром симетрії. Отже, при наявності в кристалі центра симетрії кількість осей симетрії парного порядку (другого, четвертого, шостого) у сумі обов'язково повинна дорівнювати кількості площин симетрії. Дана теорема також полегшує аналіз симетрії кристала: наявність двох із зазначених трьох елементів симетрії (площина симетрії, перпендикулярна їй вісь симетрії, центр симетрії) є свідченням присутності в кристалі третього елемента симетрії.

Слід зазначити, що всі перераховані теореми взаємодії елементів симетрії поширюються тільки на прості осі симетрії (і не відносяться до інверсійних осей симетрії). При визначенні інверсійних класів симетрії, тобто тих класів симетрії, у які входять інверсійні осі симетрії, останні по можливості заміняють еквівалентною парою простих елементів симетрії для того, щоб використовувати для висновку зазначені теореми (це відноситься до інверсійних осей третього і шостого порядку).

Методи виведення класів симетрії досить прості. Для цього беруть у більшості випадків два, а в окремих випадках три вихідних чи породних елементи симетрії й одержують зазначеним шляхом інші елементи симетрії відповідного класу симетрії. Варто додати, що кожний із зазначених нами елементів симетрії, узятий окремо, може представляти собою самостійний клас симетрії. Розглядаючи різні поєднання елементів симетрії, ми одержимо 32 класи симетрії. У табл.2.2 приведена символіка і склад 32 класів симетрії, їх ділення на сингонії (системи) і категорії: приведені обидві різновиди формул симетрії для інверсійних класів тригональної і гексагональної сингоній, а також дані повного символічного позначення для деяких класів ромбічної сингонії (крім загальновживаних).

Ділення 32 класів симетрії на сім сингоній дозволяє для всіх класів симетрії, що належать даній сингонії, використовувати ту саму координатну систему, що найкраще враховує особливості відповідних кристалів. Дійсно, вибираючи як осі координат осі симетрії кристала, що розташовані паралельно найбільш щільним атомним рядам, ми одержимо простий опис площин і напрямків у кристалі.

У такий спосіб ділення кристалів на окремі сингонії дозволяє однозначно описувати напрямки і площини в кристалі, установлювати взаємне розташування базисних векторів і співвідношення між осьовими одиницями. Належність кристала до тієї чи іншої сингонії визначається його симетрією.

Ділення на сингонії роблять за таким ознаками: у кубічну сингонію входять такі класи симетрії, що містять у собі кілька осей вищого порядку (тобто, вище другого порядку), у тому числі чотири осі симетрії третього порядку, що орієнтовані в просторі як об'ємні діагоналі куба; наявність згаданих осей симетрії ( $4L_3$ ), що служать головною визначальною ознакою кубічних кристалів, відбито у формулах симетрії і в другій позиції міжнародного символу у вигляді символу 3 (три);

у тригональну сингонію входять класи симетрії, що мають по одній осі симетрії третього порядку: просту, чи інверсійну, що відобразилося у формулах симетрії в першій позиції міжнародного символу у вигляді символу 3 чи  $\bar{3}$  (три чи три з рискою);

у тетрагональну сингонію входять класи симетрії з єдиною віссю симетрії четвертого порядку – простою чи інверсійною, що відбито у формулах симетрії в першій позиції міжнародного символу класу симетрії символом 4 чи  $\bar{4}$ ;

у гексагональну сингонію входять класи симетрії з однією віссю симетрії шостого порядку простою чи інверсійною, чому відповідає символ  $6$  чи  $\bar{6}$  в першій позиції міжнародного символу класу симетрії;

у ромбічну сингонію входять класи симетрії, що мають кілька площин симетрії  $i$  (чи) кілька осей симетрії другого порядку, що відбито повторенням символів  $m$  чи  $2$  у міжнародному символі класу симетрії;

у моноклінну сингонію входять класи симетрії, що містять одну площину симетрії  $i$  (чи) одну вісь симетрії другого порядку, чому відповідає міжнародний символ  $m$  чи  $(i) 2$  (похилою рискою в міжнародному символі класу симетрії  $2/m$  позначається взаємно перпендикулярне просторове розташування осі симетрії другого порядку і площини симетрії);

у триклінну сингонію входять найбільш бідні елементами симетрії класи, цілком позбавлені не тільки осей симетрії, але і площин симетрії; це клас симетрії  $\bar{1}$  з єдиним елементом симетрії – центром симетрії і клас симетрії  $1$  без елементів симетрії, (що символічно позначено як присутність тривіальної осі симетрії першого порядку).

Усі кристали, що відносяться до однієї сингонії, описують за допомогою *однотипних* систем координат, де дотримуються визначені співвідношення між величинами координатних кутів ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) і між осьовими одиницями ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ), що однозначно визначаються симетрією кристалів.

Кристали за своєю симетрією поділяються не тільки на класи симетрії і сингонії, але і на категорії – на вищу, середню і нижчу. *Вища категорія* включає тільки кубічні класи симетрії, кожний з яких містить кілька осей симетрії вищого порядку. Класи симетрії, що містять по одній осі симетрії вищого порядку, поєднуються в *середню категорію*, до якої відносяться тригональні, тетрагональні і гексагональні кристали. Нарешті, *нижча категорія* поєднує класи симетрії, у яких немає жодної осі симетрії вищого порядку; сюди відносяться ромбічні, моноклінні і триклінні кристали.

Вибір елементів симетрії, що приймають за координатні напрямки, забезпечує найбільш простий опис кристалів (тому говорять, що координатні системи «закладені в самих кристалах»). Так, у кубічних кристалах як координатні напрямки вибираються три взаємно перпендикулярні осі симетрії: або три прості осі симетрії четвертого порядку, або три інверсійні осі симетрії четвертого порядку, або три осі симетрії другого порядку – у залежності від класу симетрії кристала.

Співвідношення між осьовими, чи масштабними одиницями  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  також залежать від симетрії кристалів. Якщо за допомогою наявних елементів симетрії можна зв'язати будь-які координатні напрямки (подібно тому, як ми порівнювали непаралельні і тотожні атомні ряди, однакові атомні площини в кристалі), то відповідні масштабні одиниці будуть для цих координатних осей однаковими. Так, рівність усіх трьох

осьових одиниць у кубічних кристалах обумовлена тим, що наявні елементи симетрії (наприклад, кожна з чотирьох осей симетрії третього порядку, що рівнобіжні об'ємним діагоналям куба) можуть бути будь-якими двома координатними напрямками. Якщо ж подібне сполучення не досягається, то осьові одиниці будуть різними в ромбічних, моноклінних і триklinних кристалів.

Таблиця 2.2 - Склад (формула симетрії) і символи 32 класів симетрії, їх ділення на сингонії (системи) і категорії.

Формула симетрії	Міжнародний символ	Формула симетрії	Міжнародний символ
Триклінна сингонія, нижча категорія		Тетрагональна сингонія, середня категорія	
$-(L_1)$	1	$L_44L_2$	422
$C(L_1)$	$\bar{1}$	$L_44P$	4mm
Моноклінна сингонія, нижча категорія		$L_4PC$	4/m
$L_2$	2	$L_44L_35PC$	4/mmm
$P$	m	$L_42L_22P$	42m
$L_2PC$	2/m	$L_4$	$\bar{4}$
Ромбічна сингонія, нижча категорія		$L_4$	4
$3L_2$	222	Гексагональна сингонія, середня категорія	
$L_22P$	mm(mm2)	$L_66L_2$	622
$3L_23PC$	mmm(2/mmm)	$L_66P$	6mm
Тригональна сингонія, середня категорія		$L_6PC$	6/m
$L_33L_23P = L_33L_23PC$	$\bar{3}m$	$L_66L_27PC$	6/mmm
$L_33P$	3m	$L_63L_23P = L_33L_24P$	$\bar{6}m2$
$L_33L_2$	32	$L_6 = L_3P$	$\bar{6}$
$L_3 = L_3C$	$\bar{3}$	$L_6$	6
$L_3$	3	Кубічна сингонія, вища категорія	
		$3L_24L_3$	23
		$3L_44L_36L_3$	432
		$3L_24L_33PC$	m3
		$3L_44L_36P$	$\bar{4}3m$
		$3L_44L_36L_29PC$	m3m

Нижче приведені описи найважливіших класів симетрії, що включають зведення про вибір координатних напрямків, і розшифровку міжнародних символів класів симетрії. Для зручності користування ці описи дані по сингоніях.

У кожному з п'яти класів симетрії кубічної сингонії обов'язково присутні чотири похилі прості осі симетрії третього порядку ( $4L_3$ ), що зорієнтовані в просторі як об'ємні діагоналі куба. У міжнародному символі класу симетрії цьому відповідає символ 3 у другій позиції.

За координатні напрямки в кубічних кристалах приймають три взаємно перпендикулярні напрямки, що збігаються з трьома взаємно перпендикулярними осями симетрії: або  $3L_2$  (у класах симетрії 23 і  $m\bar{3}$ ), або  $3L_4$  (у класах симетрії 432 і  $m\bar{3}m$ ), або  $3L_4$  (у класі симетрії 43m).

Якщо в кристалі присутні і координатна вісь симетрії, і координатна площина симетрії, то при записі міжнародного символу класу симетрії перевагу віддають площинам симетрії й у першій позиції міжнародного символу в кубічних кристалах вказують координатний елемент симетрії, у другій позиції – символ 3. В останній, третій позиції міжнародного символу класу симетрії кубічного кристала відбивається наявність діагональних елементів симетрії.

У такий спосіб міжнародний символ свідчить про наявність у кристалі лише найважливіших елементів симетрії. Про присутність інших елементів симетрії можна зробити висновок на підставі відповідних теорем про взаємодію елементів симетрії. Так, виходячи з міжнародного символу  $m\bar{3}m$  можна визначити, що в кубічному кристалі (символ 3 по другій позиції записують тільки в кубічних кристалах) присутні і координатні, і діагональні площини симетрії. Оскільки через кожну з трьох координатних осей проходять паралельно осі дві координатних і дві діагональних площини симетрії, то відповідно до теореми про взаємодію пересічних площин симетрії лінія перерізання площин буде віссю симетрії четвертого порядку і для трьох координатних осей одержимо  $3L_4$ . На підставі тієї ж теореми можна визначити, що лінії перерізу діагональних площин симетрії з перпендикулярними координатними площинами симетрії є осями симетрії другого порядку ( $6L_2$ ) і т.і.

У першій позиції міжнародного символу кожного класу симетрії тетрагональної сингонії вказують символ присутньої вертикальної осі симетрії четвертого порядку (4 чи  $\bar{4}$ ), потім наявність горизонтальної площини симетрії (якщо така площина входить до складу даного класу симетрії) за допомогою символу /m. У наступних позиціях міжнародного символу для простих (неінверсійних) класів симетрії вказують наявність чотирьох вертикальних площин симетрії (у класах  $4mm$  і  $4/mmm$ ), а при відсутності – наявність чотирьох горизонтальних осей симетрії другого порядку (у класі 422). У міжнародному символі інверсійного класу симетрії  $\bar{4}2m$  друга позиція відповідає наявності двох горизонтальних

взаємно перпендикулярних осей симетрії другого порядку (прийнятих за осі координат  $OX$  і  $OY$ ), а третя позиція вказує на дві вертикальні діагональні площини симетрії.

Для опису кристалів тетрагональної сингонії застосовують ортогональну систему координат ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) із двома однаковими осьовими одиницями ( $a_0 = b_0 \neq c_0$ ) уздовж горизонтальних координатних напрямків. Останнє співвідношення між осьовими одиницями легко проілюструвати на прикладі класу симетрії 422. Дійсно, два горизонтальних взаємно перпендикулярних атомних ряди, що приймають за горизонтальні осі координат, у тетрагональних кристалах еквівалентні і можуть збігатись при повороті на елементарний кут  $90^\circ$ . Такий збіг підтверджує рівність двох осьових одиниць  $a_0 = b_0$ . Разом з тим, ніякими наявними в тетрагональних кристалах елементами симетрії неможливо накласти горизонтальні і вертикальні атомні ряди (горизонтальна вісь симетрії другого порядку з елементарним кутом  $180^\circ$  накладає будь-як координатний напрямок сам на себе), що вказує на невідповідність структур горизонтальних і вертикальних атомних рядів і розбіжність у них міжатомних відстаней ( $a_0 \neq c_0$ ,  $b_0 \neq c_0$ ).

Запис міжнародних символів класів симетрії *гексагональної сингонії* багато в чому нагадує символіку тетрагональних кристалів.

У першій позиції міжнародного символу вказують вертикальну вісь симетрії шостого порядку (6 чи  $\bar{6}$ ) і, якщо вона є, горизонтальну площину симетрії (у класах  $6/m$  і  $6/mmm$ ).

У наступних позиціях міжнародного символу класу симетрії гексагонального кристала вказують або наявність шести вертикальних площин симетрії (у класі  $6mm$  і  $6/mmm$ ), або наявність шести горизонтальних осей симетрії (у класі 622). В другій і третій позиціях міжнародного символу інверсійного класу симетрії  $6m2$  вказують відповідно наявність трьох вертикальних площин симетрії і трьох горизонтальних осей симетрії другого порядку. Слід зазначити, що горизонтальні осі симетрії другого порядку є лініями перерізу вертикальних площин симетрії з горизонтальною площиною симетрії (яка міститься в інверсійній осі симетрії шостого порядку  $L_6 = L_3P$ ).

Як осі координат для опису гексагональних кристалів вибирають: присутню вертикальну вісь симетрії шостого порядку (6 чи  $\bar{6}$ ) -- за вісь  $OZ$ , і дві горизонтальні осі симетрії другого порядку, що складають кут  $120^\circ$ , -- за осі  $OX$  і  $OY$  ( $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$ ). Як і у випадку тетрагональних кристалів, при відсутності осей симетрії другого порядку горизонтальні координатні напрямки вибирають рівнобіжними нормаліям до площин симетрії.

Як було вже зазначено, з метою досягнення однотипності символів еквівалентних атомних рядів і еквівалентних атомних площин до двох горизонтальних осей координат  $OX$  і  $OY$  додають третю горизонтальну вісь  $OU$ , що утворює з осями  $OX$  і  $OY$  рівні кути ( $120^\circ$ ). Опис кристалів у

першому випадку називають установкою Міллера, а в другому випадку – установкою Браве.

У класах симетрії *тригональної сингонії* обов'язково присутня одна з осей симетрії третього порядку – проста ( $L_3$ ) чи інверсійна ( $L_{\bar{3}}$ ), символ якої вказують у першій позиції міжнародного символу класу симетрії (відповідно 3 чи  $\bar{3}$ ). Щоб уникнути непорозуміння нагадаємо, що подібним символом 3, але записаним у *другій позиції*, ми позначали в кубічних кристалах наявність *чотирьох* осей симетрії третього порядку.

В *другій позиції* міжнародного символу класу симетрії *тригональної сингонії* вказують наявність вертикальних площин симетрії (у класах  $3m$  і  $\bar{3}m$ ), а у випадку їхньої відсутності – наявність горизонтальних осей симетрії другого порядку (у класі 32).

Особливістю опису тригональних кристалів є можливість використання двох координатних систем - ромбоедричної і гексагональної. У ромбоедричній системі всі три осі координат займають похиле положення, утворюючи рівні кути як між собою, так і з вертикальною віссю симетрії третього порядку; ці осі координат рівнобіжні ребрам елементарного *ромбоедра*, як показано на рис.1.8 Опис тригональних кристалів у даній системі називають R-установкою.

У кожному із класів симетрії *ромбічної сингонії* чітко відбиті три взаємно перпендикулярних напрямки: це або три взаємно перпендикулярні осі симетрії другого порядку – у класах 222 і  $mmm$ , або три взаємно перпендикулярні площини в класі  $mmm$  (точніше, нормалі до площин симетрії), або дві нормалі до площин симетрії в сукупності з віссю симетрії другого порядку, що є лінією перерізу двох перпендикулярних площин симетрії, у класі  $mm$ .

У кожній позиції міжнародного символу класу симетрії *ромбічної сингонії* вказують площину симетрії, розташовану перпендикулярно координатному напрямку, а при її відсутності – вісь симетрії другого порядку, рівнобіжну координатному напрямку, причому зазначені елементи симетрії записують у порядку проходження координатних осей ( $Ox-Oy-Oz$ ).

У кристалах *ромбічної сингонії* всі осьові одиниці різні ( $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ), оскільки кути між осями координат рівні  $90^\circ$  ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), то елементарний кут тут складає  $180^\circ$ .

На відміну від кристалів *ромбічної сингонії* в трьох класах симетрії *моноклінної сингонії*  $m$ ,  $2$ ,  $2/m$  не тільки відсутні повторювані елементи симетрії, але за допомогою наявних елементів симетрії вдасться виділити в кристалі лише *один* напрямок, що або збігається з віссю симетрії другого порядку (у класах  $2$  і  $2/m$ ), або розташовується перпендикулярно площині симетрії (у класі  $m$ ) і яке приймають за вісь  $Y$ .

Відповідно до закону Браве вибір двох інших координатних напрямків роблять за представленими у кристалі найбільш щільними

атомними рядами (наприклад, за ребрами кристала), що перпендикулярні осі симетрії другого порядку чи розташовані паралельно площині симетрії.

Зазначене взаємне розташування осей координат визначає величину кутів між ними ( $\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ ). Дана координатна система, як і інші координатні системи кристалів нижчої категорії, характеризується розбіжністю осьових одиниць ( $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ).

У двох класах симетрії *триклинної сингонії*  $\bar{1}$  і  $\bar{1}$  цілком відсутні й осі симетрії, і площини симетрії (у класі  $\bar{1}$  єдиний елемент симетрії – центр симетрії). Тому тут координатні напрямки вибирають рівнобіжними найбільш щільним атомним рядам чи найбільш розвигтим ребрам кристала, знов-таки дотримуючись закону Браве. Координатна система характеризується незбіжними осьовими одиницями ( $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ) і нерівними косими координатними кутами:  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  (найменування сингонії можна перевести як «тричі косокутна»).

### Контрольні запитання

1. Чому у кристалах відсутні осі симетрії п'ятого та шьомого порядків?
2. Яка різниця між центром симетрії та центром інверсії?
3. Яка ознака належності кристала міжнародним символам симетрії, кубічній та гексагональній сингоніям?
4. Кристали яких сингоній об'єднуються у середню категорію і за якою ознакою?
5. До якої сингонії відноситься кристал з міжнародним символом симетрії  $42m$ ?
6. Назвати елементи симетрії кристала, який описується групою 432, і їх кількість.

## 3 ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ В КРИСТАЛАХ

### 3.1 Класифікація хімічних зв'язків

Відомо, що при заданих зовнішніх умовах структура речовин залежить від їхнього хімічного складу, а фізичні властивості - від хімічного складу і структури.

Прийнявши за основу електропровідність, усі речовини можна розділити на провідники, напівпровідники і діелектрики. Однак навіть при настільки грубій класифікації можна помітити, що різні поліморфні модифікації деяких речовин постійного складу потрапляють у різні групи.

Зміна розташування частинок у структурі викликає зміну реакції речовини на зовнішні впливи, відповідає істотній зміні стану зовнішніх оболонок атомів, а отже, і сил взаємодії між ними.

При зближенні атомів між ними починається взаємодія, характер якої істотно залежить від структури їхніх електронних оболонок, причому вирішальну роль відіграють електрони зовнішньої оболонки - валентні електрони. Доля в хімічних процесах електронів наступної оболонки значно слабкіша, а електрони, розташовані на внутрішніх оболонках, практично не впливають на хімічні властивості атомів. Отже, у загальному випадку, якщо енергія взаємодіючих атомів А і В менша сумарної енергії ізольованих атомів, то між атомами переважають сили притягання і вони утворюють стійку молекулу АВ. Сили, що діють між атомами, є силами електричної взаємодії, у якій основну роль відіграють валентні електрони. Тому класифікація речовин за типом хімічних зв'язків носить якісний характер і оперує такими поняттями, як число валентних електронів, конфігурація зв'язків, валентні числа і міжатомні відстані.

Внаслідок неоднакової електронної будови атомів, що належать до різних груп періодичної системи, характер взаємодії однойменних атомів змінюється при переході від інертних газів до лужних металів. Відомо, що зовнішня електронна оболонка інертних газів заповнена і тому дуже стійка. Стійкість зовнішньої оболонки з восьми електронів виявляється, зокрема, у тому, що взаємодія атомів інертних газів з однойменними або сторонніми атомами надзвичайно слабка. При цьому точка плавлення кристалів інертних газів, а також точка кипіння рідинного стану, що утворюється, дуже низькі, тобто кількість теплової енергії, що необхідна для розриву зв'язків, які діють між атомами в конденсованому стані, дуже мала. Ці слабкі сили притягання, що виявляються в атомів інертних газів при низьких температурах, називають силами Ван-дер-Ваальса. Атоми з заповненими валентними оболонками мають сферичний розподіл електричного заряду, і, не маючи постійних електричних моментів, не можуть збуджувати в інших атомів індуковані моменти. Походження сил Ван-дер-Ваальса обумовлено наявністю в таких атомів миттєвих диполів. Сили Ван-дер-Ваальса є слабкими взаємодіями, у яких валентні електрони

безпосередньо не беруть участі, а тому їх не зараховують до хімічних зв'язків.

За визначенням Полінга, хімічний зв'язок між двома атомами або групами атомів існує тільки в тому випадку, якщо сили, що діють між ними, приводять до утворення агрегату, досить стабільного для того, щоб можна було розглядати його як незалежне молекулярне утворення. Всі елементи, за винятком інертних газів, здатні утворювати незалежні молекулярні утворення або кристали.

Розглянемо, наприклад, хлор. При досить високій температурі газ в основному складається з окремих атомів. При охолодженні хлор утворює двохатомні молекули і при звичайній температурі існує у вигляді таких молекул. Для їхнього розподілу на атоми потрібно затратити значну енергію. При подальшому охолодженні відбувається зрідження і затвердіння; рідина і тверде тіло складаються з таких же молекул  $Cl_2$ . Ці молекули зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса, що, однак, значно слабкіші сил, що зв'язують атоми в молекулах. Це проявляється в тому, що кристал плавиться при  $-120^\circ C$ , але при  $1800^\circ C$  тільки 0,04% молекул розщеплюються на атоми. Міжатомний зв'язок, що встановлюється в молекулі хлору, називають *ковалентним* (гомеоплярним).

Таким чином, при звичайних умовах атом  $Cl$  не є стійким і, щоб набути стійкості, прагне з'єднатися з іншим атомом, утворити ковалентний зв'язок. Стійкість обумовлюється тим, що два атоми хлору, які мають по 17 електронів кожний на зовнішній оболонці, прагнуть заповнити її до 18 електронів і одержати конфігурацію аргону. Це досягається тим, що кожний атом виділяє по одному електрону і два ших електрони одночасно належать двом атомам.

Атом хлору може досягти аргонної конфігурації і шляхом утворення електронного зв'язку з іншими елементами, коли атом  $Cl$  захоплює у свого партнера один електрон і перетворюється в іон  $Cl^-$ . Атом  $Na$ , наприклад, може одержати аргонну конфігурацію, втрачаючи один електрон. Утворення з'єднання полягає в переході одного електрона від  $Na$  до  $Cl(Na^+ + Cl^-)$ . Між такими протилежно зарядженими іонами існує велика сила притягання, яка називається *іонним* зв'язком.

Основні властивості металів визначаються *металічним* зв'язком, що здійснюється взаємодією вільних електронів і позитивно заряджених іонів. У цих умовах сили зв'язку мають сферичну симетрію, а конденсовані стани характеризуються великими координаційними числами.

Таким чином, існує чотири типи зв'язку: 1) Ван-дер-Ваальса; 2) ковалентний; 3) металічний; 4) іонний.

Ковалентний і металічний зв'язки можуть діяти між ідентичними атомами і тому називаються гомеоплярними. Іонний зв'язок може

проявитися тільки між іонами різнорідних елементів і тому називається гетерополярним.

Хімічно активні елементи можна розділити на дві групи: метали і металоїди. Всі елементи підгрупи А є металами. Для елементів підгрупи В спостерігається поступова зміна властивостей від металевих до металоїдних. Межу, що відокремлює метали від неметалів, називають межею Цинтла (у табл. 3.1 жирна лінія). Поблизу цієї межі розташовані елементи, які характеризуються ковалентними зв'язками і мають напівпровідникові властивості: С, Si, Ge, Sn, Se, Te. Найбільш чисельною групою є метали, що складають близько 80% всіх елементів.

### 3.2 Поняття про електронегативність атомів

В основі міжатомних взаємодій лежить взаємодія атомів з електронами; атоми, що утворюють молекули чи кристали, зв'язані один з одним за допомогою валентних електронів. Характер взаємодій у значній мірі визначається здатністю атомів віддавати або здобувати електрони. Ця здатність в одному випадку характеризується величиною потенціалів іонізації, а в іншому - енергією спорідненості атома з електроном.

Перший потенціал іонізації атома показує значення енергії, необхідної для відриву одного з його периферійних електронів. Крива залежності першого потенціалу іонізації від порядкового номера елемента має явно виражений періодичний характер. Мінімальний потенціал іонізації (3 – 5eV) мають лужні метали, в атомів яких у зовнішній оболонці є всього лише один електрон. Найбільше значення потенціалу іонізації спостерігається в благородних газах  $I_{ne} = 24,5eV$ .

Крім того, при наближенні електрона до нейтрального атома між ними виникають сили взаємодії, здебільшого сили притягання. Енергія взаємодії змінюється з відстанню за законом, відмінним від закону Кулола, приблизно як  $\frac{1}{r^4}$ . Число енергетичних рівнів, що утворюються при такій взаємодії, буде кінцевим. Якщо існують стійкі рівні, то атом буде прагнути захопити зайвий електрон і перетвориться у негативний іон. У цих випадках, енергія захоплення електрона, яку називають енергією спорідненості атома з електроном, позитивна. Найбільшу спорідненість із електроном мають атоми галоїдів ( $E = 3 - 4eV$ ). З металів найбільшу спорідненість із електроном мають атоми важких одновалентних металів ( $E_{Cu} \cong 1,0, E_{Au} \cong 2,4eV$ ).

Таблиця 3.1

										Лінія Цинтла					He			
H											B	C	N	O	F	Ne		
											0,95	0,66	0,8		1,60			
											-							
Li	Be												Si	P	S	Cl	Ar	
1,57	1,13												1,34	1,3			1,91	
■	○																●	
○ ○																		
Na	Mg	Al																
1,92	1,60	1,43																
■	○	●																
○ ○																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
2,36	1,97	1,60	1,45	1,36	1,28	1,31	1,27	1,26	1,24	1,28	1,37	1,37	1,39	1,48	1,6		1,98	
■	●	○	■	■	■	■	■	○	○	●	○	○	○	○	○		○	●
○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	
2,53	2,16	1,81	1,60	1,47	1,40	1,36	1,37	1,34	1,37	1,44	1,52	1,57	1,58	1,61	1,7		2,20	
■	●	○	○	■	■	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	●
○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
2,74	2,25		1,55	1,46	1,41	1,37	1,34	1,35	1,38	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82	1,8			
■	■		○	■	■	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
○ ○	○ ○		○ ○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							
		1,87	1,8	1,53	1,54	1,5												
		●	■	■	■	■												
		○	○	○	○	○												

- ГЦК 12 }  
 ○ ГЕКС 12 } Координатійне  
 ■ ОЦК 8 } число  
 ⊕ ГЕКС или ГЦК  
 ○ Деформоване ГЕКС  
 - Особливий тип  
 ● Деформована ГЦК

Лінія Цинтла

При взаємодії різнорідних атомів істотне значення має їхня здатність захоплювати чи віддавати валентний електрон. Ця здатність визначається так званою *електрнегативністю*, що є відносною характеристикою. Атом В при взаємодії з атомом А може захоплювати в нього електрон, а при взаємодії з атомом С віддавати йому свій електрон. За величиною електрнегативності атоми розташовуються в ряд:  $A < B < C$ . За кількісну величину електрнегативності атома можна прийняти півсуму потенціалу іонізації й енергії спорідненості до електрона:

$$X = \frac{1}{2}(I + E) \quad (3.1)$$

Якщо розташувати елементи в ряд за електрнегативністю, то цей ряд почнеться з найбільш електропозитивних елементів, тобто найбільш схильних до утворення позитивних іонів (лужні метали, що мають малі енергії іонізації і малі енергії спорідненості до електрона). На іншому кінці цього ряду будуть найбільш електрнегативні елементи, тобто найбільш легко утворюючі негативно заряджені іони (галогени, що мають великі потенціали іонізації, і значну спорідненість з електроном). Слід зазначити, що, у той час як потенціали іонізації можуть бути визначені з великою точністю за спектроскопічними даними, надійних методів визначення енергії спорідненості з електроном поки не існує. Тому для побудови практичної шкали електрнегативностей атомів застосовують умовні одиниці, значення яких виводять таким способом.

При сполученні будь-яких різнорідних атомів завжди буде мати місце більш-менш значна різниця електрнегативностей і, отже, сумарна сила зв'язку повинна містити іонний компонент. Це дозволяє дати інше означення електрнегативності.

Розглянемо молекулу АВ, що містить одинарний зв'язок між двома різнорідними атомами. Якщо ці атоми дуже близькі за властивостями, то між ними встановлюється нормальний ковалентний зв'язок.

Якщо ж атоми А і В значно відрізняються один від одного (один більш електрнегативний ніж інший), то, на підставі теорії хімічних зв'язків, енергія реального зв'язку більше енергії, яка б відповідала нормальному ковалентному зв'язку між цими атомами. Ця додаткова енергія обумовлена появою додаткової іонної складової хімічного зв'язку.

Різниця  $\Delta E$  між істинною енергією зв'язку А-В і енергією, обчисленою для нормального ковалентного зв'язку, у припущенні, що остання дорівнює середньоарифметичному з енергіями зв'язку А-А й В-В, зростає із збільшенням різниці електрнегативностей між атомами А і В:

$$\Delta E = E(A-B) - \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)] \Delta E \geq 0 \quad (3.2)$$

Істинні енергії зв'язку в двоатомних молекулах дорівнюють енергіям дисоціації на атоми і можуть бути визначені за допомогою термохімічних чи спектроскопічних методів.

Визначаючи різницю  $\Delta E$  між реальною й обчисленою енергіями, можна побудувати шкалу електронегативностей. Такі розрахунки дають для різних пар атомів А і В різницю електронегативностей атомів А та В. Знайдені значення  $\Delta E$  не задовольняють співвідношення адитивності, тобто їх не можна представити у вигляді різниці членів, характерних для двох атомів, що утворюють зв'язок. Але квадратні корені з цих значень приблизно задовольняють дану вимогу, що дозволяє приписати елементам такі значення електровід'ємності, при яких їх різниці приблизно рівні  $\sqrt{\Delta E}$

$$X_A - X_B = \sqrt{\frac{\Delta E}{23,06}} = 0,208\sqrt{\Delta E eV} \quad (3.3)$$

Відзначимо, що  $\Delta E$  дорівнює теплоті, що виділяється при реакції  $\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \rightarrow AB$ . Оскільки більшість елементів в звичайних станах містить одинарні ковалентні зв'язки, то для розрахунку можна безпосередньо використовувати тепловий ефект  $Q$  реакції.

У табл. 3.2. приведені значення електронегативностей елементів.

Таблиця 3.2

Елемент	X	Елемент	X	Елемент	X
Li	1,0	B	2,0	As	2,0
Na	0,9	Al	1,5	Sb	1,9
Au	2,4	Ga	1,6	Bi	1,9
Be	1,5	C	2,5	O	3,5
Mg	1,2	Si	1,8	S	2,5
Ca	1,0	Ge	1,8	se	2,4
Sr	1,0	Sn	1,9	Te	2,1
Ba	0,9	N	3,0	H	2,1
Zn	1,6	P	2,1	F	2,0
Cd	1,7			Cl	3,0
Hg	1,9			Br	2,8
				J	2,9

Щодо поняття електронегативності слід виділити наступне:

- а) електронегативність не є строго визначеною фізичною величиною, яку можна безпосередньо виміряти;
- б) значення електронегативності залежить від числа зарядів, що несе іон;
- в) поняття електронегативності використовується головним чином для оцінювання ступеня іонності розглянутого зв'язку, і тому має значення тільки різниця електронегативностей. При цьому може виявитися, що той самий атом, у залежності від природи інших атомів, з якими він зв'язаний, може в одних випадках виявляти електропозитивні властивості, а в інших — електронегативні.

Введення поняття електронегативності, через широко застосовуваний у теоретичній хімії принцип адитивності, говорить про те, що хімічний зв'язок у молекулах чи кристалах має не ідеальний — іонний, ковалентний чи металічний, а якийсь проміжний характер.

У чисто ковалентних зв'язках електронна щільність розподілена повністю симетрично між атомами, і її центр ваги знаходиться посередині міжатомної відстані. У чисто іонних з'єднаннях максимум електронної хмари зв'язку збігається з центром одного з іонів. У випадку ж проміжного полярного зв'язку центр ваги електронної хмари зміщений від середини міжатомної відстані до одного із сусідніх атомів. Цей зсув, виражений у відсотках, іноді називають ступенем іонності зв'язку. Ступінь іонності полярного зв'язку А – В повинна бути пропорційна різниці електронегативностей.

Число кристалів, хімічний зв'язок у яких можна розглядати як чисто ковалентний (наприклад, алмаз) чи чисто іонний (наприклад, LiF), незрівнянно менше, ніж число кристалічних з'єднань, у яких зв'язок має проміжний характер. Однак визначення ступеня іонності зв'язку і її вплив на фізичні і фізико-хімічні властивості кристалів з переважно ковалентним зв'язком, якими є напівпровідникові з'єднання, ще недостатньо вивчені. Крім того, для вивчення структури і загальних закономірностей зміни основних властивостей складних кристалічних речовин цілком достатнє знання чистого іонного чи ковалентного зв'язку. Говорячи далі про речовини з іонним або ковалентним зв'язком, маємо на увазі не ідеальний зв'язок, а переважно іонний або ковалентний.

### 3.3 Іонний зв'язок

Коли різниця електронегативностей велика, тобто коли взаємодіють атоми більш електропозитивного металу (Li) з більш електронегативним металоїдом (F), стійкість електронної конфігурації інертних газів досягається завдяки переходу валентного електрона атома металу до атома металоїду. У результаті утворюються протилежно заряджені іони, що настільки міцно зв'язують усі валентні електрони, що практично відсутня можливість електропровідності. Характер упакування цих іонів у

кристалічних ґратах визначається розмірами аніонів і катіонів, що розташовуються на таких відстанях один від одного, що сили притягання зарядів врівноважуються силами відштовхування, які діють між електронними оболонками іонів. Іонний зв'язок між сусідніми атомами не має спрямованості.

Приймаючи в першому наближенні, що іони мають форму твердих куль з радіусом  $r_a$  і  $r_k$ , що несуть заряди  $e_a$  й  $e_k$ , силу взаємодії між ними можна виразити законом Кулона:

$$F = \frac{1}{\epsilon} \frac{e_a e_k}{(r_a + r_k)^2} \quad (3.4)$$

де  $\epsilon$  — діелектрична проникність середовища, у якій розташовані кулі.

Сила взаємодії тим більша, чим більші заряди іонів і чим менші їхні радіуси. Величина електростатичної сили зв'язку визначає багато властивостей іонних кристалів, наприклад, їх температури плавлення і кипіння. Зі збільшенням міжатомних відстаней зменшуються температури плавлення і кипіння (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Кристалічна речовина	$r_a + r_k, \text{Å}$	$T_{пл}, \text{°C}$	$T_{кип}, \text{°C}$
<i>NaF</i>	2,31	988	1695
<i>NaCl</i>	2,79	801	1441
<i>NaBr</i>	2,94	740	1393
<i>NaI</i>	3,18	660	1300

При рівній міжатомній відстані чим більший заряд іонів, тим вища температура плавлення речовини (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Кристалічна речовина	$r_a + r_k, \text{Å}$	Заряд іонів	$T_{кип}, \text{°C}$
<i>NaF</i>	2,31	1	988
<i>CaO</i>	2,40	2	2570

Для виявлення іонного зв'язку в кристалах проводиться порівняння теоретичного й експериментального значення енергії ґрат. Енергією ґрат називають енергію, яку треба затратити, щоб розкласти кристал на ізольовані атоми.

Теоретичне значення енергії ґрат чисто іонного кристала визначається вираженням

$$-U = N \frac{\alpha Z^2 e^2}{r} \left( 1 - \frac{1}{m} \right) \quad (3.5)$$

де  $N$  — число Авогадро;

$z$  — валентність іонів;

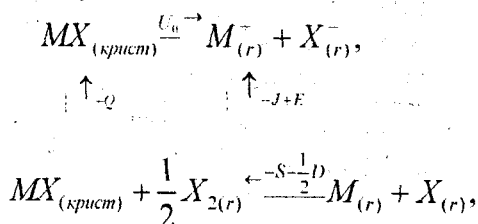
$m$  — коефіцієнт відштовхування, що обчислюється з визначення коефіцієнта стисливості речовини

$$\left( \beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{d\rho} \right);$$

$r$  — максимальна відстань;

$\alpha$  — константа Маделунга, що характеризує тип ґрат.

Експериментальне значення енергії ґрат визначають за допомогою кругового процесу Борна — Хабера. При цьому енергію ґрат погоджують з експериментально визначеними термохімічними величинами, проводячи такий цикл операцій:



де  $U_0$  — енергія ґрат;

$J$  — енергія іонізації парів металу;

$E$  — спорідненість парів металоїду до електрона;

$S$  — теплота возгонки;

$D$  — енергія дисоціації молекул металоїду;

$Q$  — теплота утворення кристала складу  $MX$  з компонентів.

Усі ці величини за винятком  $J$  і  $E$  являють собою величину зміни теплоємності при певних реакціях, приведених у відповідність зі стандартними умовами. Якщо повна зміна теплоємності кругового процесу дорівнює нулю, то

$$U_0 = Q + S + J + \frac{1}{2}D - E \quad (3.6)$$

У випадку чисто іонного зв'язку експериментальні дані збігаються з розрахунковими. Це має місце для кристалів, наприклад, LiF, NaF, NaCl.

При вивченні кристалічних структур переважно іонних з'єднань варто відмітити:

1) кульова симетрія розподілу зарядів на іонах обумовлює оточення даного іона великим числом іонів протилежного знака, тобто визначає велике координаційне число;

2) наявність сил відштовхування між однойменними іонами приводить до того, що однойменні іони прагнуть розташуватися якнайдалі один від іншого. Це сприяє симетричному розташуванню іонів одного знака навколо центрального іона протилежного знака;

3) координаційні числа аніонів і катіонів відносяться один до одного як відношення чисел атомів у хімічній формулі, що описує кристал (наприклад, для  $NaCl$ :  $K_{Na} = 6$ ;  $K_{Cl} = 6$ ; для  $CaF_2$ :  $K_{Ca} = 8$ ;  $K_F = 4$ ).

При вивченні структур кристалів елементарних речовин можна вивести атомні радіуси відповідно до експериментально визначених міжатомних відстаней. Рентгеноструктурні вимірювання іонних з'єднань у кристалах також дають відстані між сусідніми різнорідними іонами. Обмірювана сума радіусів задовольняє нескінченну кількість доданків. Оскільки атоми одного і того ж елемента можуть знаходитися в різних електронних станах у залежності від типу хімічної сполуки, то не можна підставити в розглянуту суму радіусів значення атомного радіуса, визначеного, наприклад, у кристалах металу. Тому для побудови шкали іонних радіусів необхідно використовувати теоретично розраховані, чи безпосередньо визначені значення радіуса одного з іонів переважно іонного з'єднання.

Теоретичний розрахунок іонних радіусів роблять виходячи з таких міркувань. Розподіл зарядів у атомах чи іонах, що мають стійку електронну конфігурацію благородних газів, має кульову симетрію. При переході від однієї зовнішньої електронної оболонки до іншої іонні радіуси розглянутих елементів повинні змінюватися стрибком. Приймається як вихідне положення, що іонний радіус повинний бути обернено пропорційний заряду ядра. Ефективний заряд ядра визначається з урахуванням ефекту екранування його електронними оболонками, тобто, його приймають рівним  $z - s$ , де  $z$  — порядковий номер елемента, а  $s$  — коефіцієнт екранування. Іонний радіус визначається виразом

$$r = \frac{Cn}{z - s}, \quad (3.7)$$

де  $Cn$  — константа, значення якої визначається головним квантовим числом зовнішньої електронної оболонки. Розраховані значення виявляються близькими до експериментальних. Експериментально був визначений іонний радіус фтору:  $r(F) = 1,33 \text{ \AA}$ , це дозволило знайти,

вимірюючи міжатомні відстані в ряді іонних кристалів, іонні радіуси інших елементів.

Наприклад:

$$r(\text{Na}^+) + r(\text{F}^-) = 2,31 \qquad r(\text{K}^+) + r(\text{F}^-) = 2,66 \qquad r(\text{K}^+) + r(\text{Cl}^-) = 3,14$$

$$\frac{r(\text{F}^-) = 1,33}{r(\text{Na}^+) = 0,98}$$

$$\frac{r(\text{F}^-) = 1,33}{r(\text{K}^+) = 1,33}$$

$$\frac{r(\text{K}^+) = 1,33}{r(\text{Cl}^-) = 1,81}$$

Мінливість атомних і, що спостерігається, іонних радіусів, зокрема їхня залежність за інших рівних умов від координаційних чисел, обумовлена взаємним впливом сусідніх частинок. Звичайно під час обговорення природи іонного зв'язку приймається, що в ідеальному випадку іони є твердими, недеформованими сферами. Однак іони ґратки знаходяться в електричному полі сусідніх атомів, унаслідок чого центр ваги протилежно заряджених іонів зміщується й утворюється диполь. Відбувається деформація електронної хмари іона, і його сферична форма спотворюється. Це явище називають *поляризацією іонів*. Поляризацію іонів можна виразити кількісно за допомогою дипольного моменту  $ed$ , де  $d$  — відстань, на яку зміщуються відносно один одного позитивні і негативні заряди іона.

Дипольний момент прямо пропорційний напруженості електричного поля  $E$ :

$$\mu = \alpha E = ed \tag{3.8}$$

Коефіцієнт пропорційності  $\alpha$  називають поляризованістю іона. Поляризованість кожного даного іона тим сильніша, чим легше деформується його електронна оболонка і чим більша напруженість електричного поля в ґратах. Таким чином, загальний ефект залежить від: 1) сприйнятливості кожного іона до поляризації; 2) від поляризуючої здатності іонів, розташованих навколо розглянутого іона. Можна припускати, що поляризованість негативно заряджених іонів повинна бути більшою поляризованості позитивно заряджених. Дійсно, у першому випадку загальний негативний заряд більший позитивного заряду ядра, внаслідок чого зовнішні електрони не так міцно зв'язані, ніж у позитивному іоні, у якому число негативних електронів менше заряду ядра.

Для ряду іонів, що несуть однаковий заряд, можна чекати збільшення поляризованості зі збільшенням розміру іона; причому цей ефект для негативних іонів повинний бути більш помітний, ніж для позитивних. Крім того, поляризуюча здатність іона тим більша, чим більший позитивний заряд і чим менший розмір іона. Тому атомні й іонні радіуси

мають певні залежності від порядкового номера в періодичній таблиці Менделєєва і заряду іона.

1. Для елементів, розташованих в одній колонці періодичної таблиці, при однаковому заряді іона радіус зростає зі збільшенням номера елемента:

$$r(\text{Li}^0) = 1,56; r(\text{Na}^0) = 1,86; r(\text{K}^0) = 2,21; r(\text{Rb}^0) = 2,36;$$

$$r(\text{Cs}^0) = 2,55;$$

$$r(\text{Li}^+) = 0,70; r(\text{Na}^+) = 1,00; r(\text{K}^+) = 1,33; r(\text{Rb}^+) = 1,52;$$

$$r(\text{Cs}^+) = 1,70$$

2. Для даного елемента іонний радіус збільшується при зростанні негативного заряду.

3. Для даного елемента іонний радіус зменшується при зростанні позитивного заряду:

$$r(\text{Fe}^0) = 1,26; r(\text{Si}^{4-}) = 1,98; r(\text{S}^{2-}) = 1,82; r(\text{Pb}^{4-}) = 2,15;$$

$$r(\text{Fe}^{2+}) = 0,8; r(\text{Si}^0) = 1,18; r(\text{S}^0) = 1,04; r(\text{Pb}^0) = 1,74;$$

$$r(\text{Fe}^{3+}) = 0,67; r(\text{Si}^{4+}) = 0,40; r(\text{S}^{6+}) = 0,34; r(\text{Pb}^{2-}) = 1,18;$$

$$r(\text{Pb}^{4+}) = 0,70$$

В іонізованій молекулі ефект поляризації одного іона полем іншого іона має односторонній характер і викликає утворення диполя. У кристалічних ґратах на один центральний поляризований іон діють декілька симетрично розташованих поляризованих іонів. Отже, утворення диполя не обов'язкове, і ефект поляризації проявиться в зменшенні міжатомних відстаней.

Оскільки поляризація і поляризовані дії іонів елементів різні, то очікується, що в гомологічних рядах з'єднань поляризація може привести до зміни координації іонів, тобто до зміни структурного типу.

Розглянемо, наприклад, ряд галогенідів срібла. Катіон  $\text{Ag}^+$  має сильно виражену поляризовану здатність. Поляризованість аніонів галогенів зростає із збільшенням їхніх радіусів (від F до J); при цьому спочатку спостерігається зменшення міжатомних відстаней (у порівнянні із сумою іонних радіусів), а потім відбувається зміна структурного типу (див. табл. 3.5).

Явище поляризації іонів обумовлює відхилення від чисто іонного зв'язку і є однією з причин того, що в більшості з'єднань зв'язок носить змішаний іонно-ковалентний характер.

Таблиця 3.5

Сполука AgX	$r(X) \cdot A$	Структурний тип	$r(Ag) + r(X)$	Міжатомні відстані $Ag - X, A$	Різниця ( $Ag - X$ ) - [ $r(Ag) + r(X)$ ]
AgF	1,33	NaCl	2,46	2,46	$\pm 0,00$
AgCl	1,81	NaCl	2,94	2,77	- 0,17
AgBr	1,96	NaCl	3,09	2,88	- 0,21
AgI	2,20	сфалерит	3,33	2,80	- 0,53

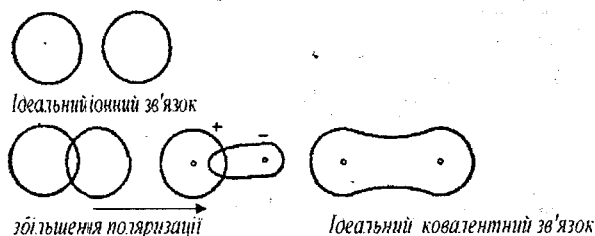
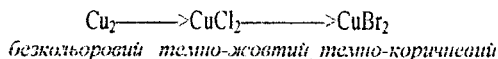


Рисунок 3.1 - Схема переходу від сильного іонного зв'язку до іонно-ковалентного, а потім до ковалентного

При з'єднанні з поляризуючими катіонами електронна оболонка аніона «жорсткіша», ніж у випадку газоподібного іона. Зовнішні електронні шари катіонів дещо зміщуються у бік катіонів. У результаті взаємодії даного аніона з катіонами все менших розмірів і більш високими зарядами зсув його електронних оболонок стає усе більш сильним і може привести до часткової, а згодом до майже повної нейтралізації заряду катіона, тобто до ковалентного зв'язку. Перехід від сильного іонного зв'язку до іонно-ковалентного, а потім до ковалентного можна представити у вигляді схеми рис. 3.1. Однак відсутність однозначного критерію поляризуючої дії катіона не дозволяє встановити кількісну характеристику хімічного зв'язку. Тому поняття поляризації іонного зв'язку, даючи досить наочне, але тільки якісне пояснення виникнення іонно-ковалентних зв'язків, не може бути використане для визначення складу і структури з'єднання.

Відиначимо, що підвищення поляризації в гомологічних рядах супроводжується зміною багатьох фізичних властивостей; наприклад, поглинання світла (колір кристала) змінюється в ряді:



### 3.4 Структури найщільніших кульових упакувань

Коли кристалічна речовина характеризується ненаправленими і ненасиченими зв'язками, то відповідно до мінімуму потенційної енергії взаємодії частинок випливає, що кожен атом або іон прагне взаємодіяти з можливо великим числом сусідніх атомів чи іонів. Це приводить до утворення структур з найбільшим координаційним числом ( $K=12$ ). Приймаючи атоми у вигляді нестисливих, рівновеликих куль радіусом  $R$ , їх найбільш компактне упакування можна одержати за допомогою

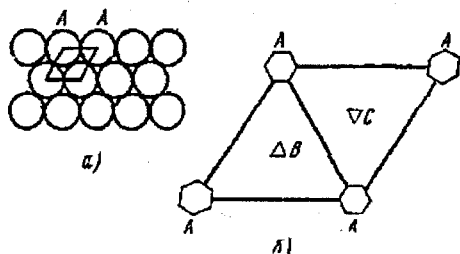


Рисунок 3.2 - Двовимірне найщільніше упакування куль (а) та елементарна комірка (б)

таких побудов. Розглянемо двовимірне найщільніше упакування куль  $A$  (рис. 3.2, а). Воно являє собою періодичну структуру з гексагональною симетрією і координаційним числом, рівним шести. Між кулями щільного двовимірного шару утворяться дві групи трикутних порожнеч (лунок), позначених на рис. 3.2, (б)  $B$  і  $C$ .

При накладенні на цей плоский шар куль другого шару таких же куль, кулі другого шару займуть найбільш стійкі положення в лунках групи  $B$  чи  $C$ . При цьому вони виявляться в щільному контакті як з кулями першого шару, так і один з одним. Щільне кульове упакування в просторі можна одержати послідовним нанизуванням куль на осі  $A$ ,  $B$  і  $C$ , проведені перпендикулярно площині першого шару через центри куль і лунок. Щільне кульове упакування описується символом...  $ABACAB...$ , у якому кожна літера означає положення куль кожного послідовного шару щодо осей  $A$ ,  $B$  і  $C$ . З умови найщільнішого упакування випливає, що символів з двома однаковими сусідніми літерами не буває.

Варіанти кульового упакування двох сусідніх шарів по групах лунок  $B$  і  $C$  еквівалентні; починаючи з третього шару просторові упакування куль по лунках  $B$  чи  $C$  уже не рівнозначні.

Найпростішим щільним упакуванням куль є двошарове гексагональне упакування  $AB AB AB \dots$ , що характеризує відношення осей  $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1,63\dots$

Тришарове упакування  $ABC ABC ABC \dots$  - це єдине щільне кульове упакування, що відноситься до кубічної системи і має структуру гранецентрованого куба.

Велика кількість кристалів неорганічних з'єднань має структури з найщільнішим кульовим упакуванням. Часто зустрічаються кристали з'єднань, структуру яких можна розглядати як найщільніше кульове упакування атомів одного виду, в проміжках якого розташовані всі інші

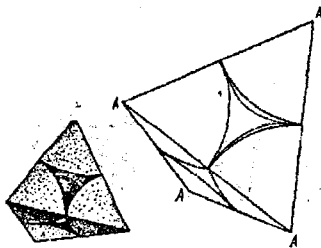


Рисунок 3.3 - Тетраедричні порожнечі в найщільнішому кульовому упакуванні

атоми. Розташування атомів у порожнечах, утворених найщільнішим кульовим упакуванням інших атомів, що складають остів кристалічної структури, повинне задовольняти елементи симетрії, їй властивій.

В усіх найщільніших кульових упакуваннях можна розрізнити два типи порожнеч: а) тетраедричні порожнечі, утворені чотирма кулями, розташованими у вершинах правильного тетраедра (рис. 3.3), б) октаедричні порожнечі, утворені шістьма кулями, розташованими у вершинах октаедра (рис. 3.4).

У найщільнішому кульовому упакуванні є таке співвідношення між кількістю порожнеч, що оточують дану кулю, і числом куль, що оточують порожнечу даного виду:

$$\frac{\text{Число октаедричних порожнеч, що оточують одну кулю}}{\text{Число куль, що оточують одну порожнечу}} = \frac{6}{6} = 1$$

$$\frac{\text{Число тетраедричних порожнеч, що оточують одну кулю}}{\text{Число куль, що оточують одну порожнечу}} = \frac{8}{4} = 2$$

Отже, у найщільнішому кульовому упакованні число октаедричних порожнеч дорівнює числу куль, що оточують її, а число тетраедричних порожнеч дорівнює подвоєному числу куль або октаедричних порожнеч. Число куль, що оточують порожнечу даного типу, визначається його координаційним числом. У порожнечу даного типу можна помістити кулю, що стикається з кулями найщільнішого упакування. За допомогою простих геометричних співвідношень визначають радіуси  $r$  сфер, що заповнюють тетраедричні та октаедричні порожнечі, які виражаються в функції від радіусів  $R$  куль найщільнішого упакування:

$$r_{\text{тетр}} = 0,225R$$

$$r_{\text{октаedr}} = 0,414R$$

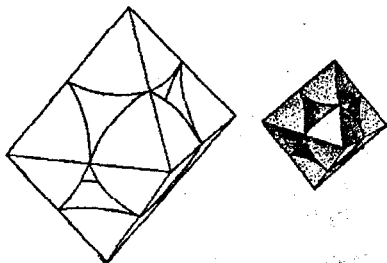


Рисунок 3.4 - Октаедричні порожнечі в найщільнішому кульовому упакуванні

Приймаючи як вихідне положення, що для іонних з'єднань стійкими є тільки грати, у яких має місце дотику куль-іонів, легко вивести співвідношення радіусів, при яких можливі зазначені координаційні числа (правило Магнуса) - див. табл. 3.6.

Таблиця 3.6

К	Симетрія	Формула	Відношення радіусів
8	Куб	$AX_8$	$1 \geq R \geq 0,732$
6	Октаедр	$AX_6$	$0,732 \geq R \geq 0,415$
4	Тетраедр	$AX_4$	$0,415 \geq R \geq 0,225$
4	Квадрат	$AX_4$	$0,732 \geq R \geq 0,415$
3	Трикутник	$AX_3$	$0,225 \geq R \geq 0,153$

... Кожен катіон оточений поліедром з аніонів, (тобто катіон знаходиться в тетраедричній або октаедричній порожнечі). Відстань катіон - аніон визначається сумою їхніх радіусів, а координаційне число катіонів - відношенням радіусів.

### 3.5 Ковалентний зв'язок

Речовин, у яких хімічний зв'язок переважно не іонний, надзвичайно багато. У неорганічних матеріалів зв'язок, як уже відзначалося, іонно-ковалентний. Кристалічних речовин з майже ідеальним ковалентним зв'язком порівняно мало; до них відносяться елементи, розташовані в правій частині таблиці Менделєєва, правіше лінії Цинтла.

Ковалентний зв'язок характеризується тим, що двом атомам належить пара електронів; ці спарені електрони називають *узагальненими*. Найпростіший приклад ковалентного зв'язку — молекула водню  $H_2$ .

Основа ковалентних зв'язків полягає в такому: стійкі молекули, утворені за допомогою ковалентних зв'язків, мають таку будівлю, при якій кожен атом досягає електронної конфігурації інертного газу чи іншої стійкої конфігурації, завдяки тому що узагальнені електрони можна вважати належними кожному зі зв'язаних атомів.

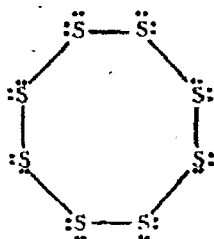


Рисунок 3.5 - Молекула сірки  $S_8$

Розглянемо можливі конфігурації ковалентних зв'язків в елементах VII, VI, V і IV B-підгруп.

Кристали цих елементів утворені шарами атомів, у яких кожен атом зв'язаний із трьома сусідніми атомами одинарними ковалентними зв'язками. У кристалі атоми групуються в двошарові пластинки, причому кожен атом одного шару стискається з трьома атомами, що лежать у другому шарі цієї ж пластинки (рис. 3.6). Ці атоми зв'язані між собою ковалентними зв'язками, а структура характеризується координаційним числом 3. Сусідні двошарові пластинки зв'язані між собою слабкими силами Ван-дер-Ваальса. У кристалі миш'яку міжатомні відстані усередині пластинки

дорівнюють  $2,51 \text{ \AA}$ , а відстань між сусідніми атомами, розташованими в різних пластинках, дорівнює  $3,15 \text{ \AA}$ . Це пояснює низьку міцність кристалів As, Sb, Bi.

Атомам елементів четвертої групи C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn не вистачає чотирьох електронів до повного октету, й тому вони можуть утворювати чотири ковалентних зв'язки. В алмазі кожен атом зв'язаний з чотирма сусідніми атомами, що розташовуються довкола нього по кутах правильного тетраедра (рис. 3.7). Всі атоми кристала алмазу міцно взаємозв'язані ковалентними спрямованими зв'язками, тому кристал відрізняється дуже високою твердістю.

Тетраедричне розташування чотирьох атомів вуглецю навколо кожного атома вуглецю у ґратах алмазу є властивістю ковалентного октету: чотири електронні пари октету незалежно від того, чи належать вони одному чи декільком атомам, прямують розташуватися в просторі по кутах правильного тетраедра. Кут між двома одинарними ковалентними зв'язками завжди прагне до кута тетраедра  $109^{\circ}28'$ . Це загальна властивість октету виявляється й у тому, що кільця і ланцюги атомів S, Se, Te нелінійні, а кут між зв'язками прямує до  $108^{\circ}$ .

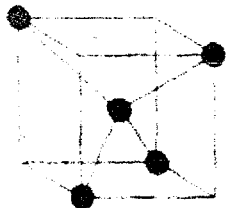


Рисунок 3.6 - Структура кристалічного миш'яку

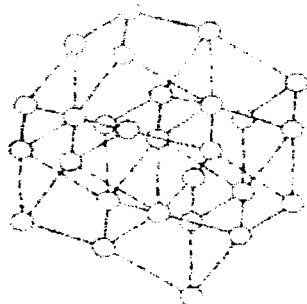


Рисунок 3.7 - Тетраедричне розташування атомів

Таким чином, ковалентні зв'язки характеризуються строгою спрямованістю, у результаті чого вони утворюють у залежності від своєї координації цілком визначені просторові конфігурації. Можна зробити і протилежний висновок: координація атомів елементів, зв'язаних ковалентним зв'язком, визначається правилом  $8-N$ , де  $N$  — число валентних електронів атомів, рівне номеру групи Періодичної системи. Для утворення одинарного ковалентного зв'язку необхідно, щоб атом мав орбіту, зайняту одним неспареним електроном; для встановлення чотирьох зв'язків атом вуглецю в ґратах алмазу повинен мати чотири неспарених

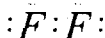
електрони. Однак конфігурація електронної хмари ізольованого атома вуглецю в його нормальному стані має лише два неспарених електрони:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , при цій конфігурації можуть установитися тільки два ковалентних зв'язки. У більшості з'єднань вуглець утворює чотири ковалентних зв'язки за рахунок того, що, вступаючи у взаємодію з іншими атомами, атом вуглецю збуджується й один електрон переходить з  $2s$  орбіти на менш стійку  $2p$ . У цьому стані його конфігурація записується  $1s^2 2s 2p^3$ . Отже, у загальному випадку спрямовані ковалентні зв'язки можуть мати різну конфігурацію, що характеризується прямим чи комбінованим спарюванням  $s$ ,  $p$  і  $f$  електронів. Кратність зв'язку визначає координаційне число і просторовий розподіл зв'язків по кутах (табл. 3.7).

У кристалах конфігурація ковалентного зв'язку обумовлює координаційне число і відповідно структуру кристалів. Однак структура хлору, селену, миш'яку не може бути виведена безпосередньо з конфігурацій зв'язків: структура об'ємного кристала визначається наявністю сил Ван-дер-Ваальса, що з'єднують окремі молекули чи ланцюжки, чи двошарові пластинки, у яких виявляються ковалентні зв'язки. У випадку ж алмазу структура визначається просторовою конфігурацією зв'язків.

Таблиця 3.7

Спарені електрони (зв'язок)	Координаційне число	Кути між зв'язками	Приклади
$P$	1	$90^\circ$	$Cl_2$
$p^1$	2	$109^\circ$	Se
$p^2$	3	$90^\circ$ (тривимірна)	Sb, SnS
$sp$	2	$180^\circ$	Hg в $HgCl_2$
$sp^2$	3	$120^\circ$ (плоска)	B в $BF_3$
$sp^3$	4	$109^\circ 28'$	C, Si, Ge

Атому галогену бракує одного електрона до повного октету електронів в атомі інертного газу. Така електронна структура може виникнути в результаті утворення ковалентного зв'язку з іншим атомом галогену:



При цьому атоми утримуються разом у двохатомних молекулах і зв'язок виявляється цілком насиченим, тобто відсутні електрони, що могли б взаємодіяти, приєднувати інші атоми. Тому у всіх агрегатних станах галогени складаються з двохатомних молекул.

Атому будь-якого елемента шостої групи, наприклад атому сірки, до повного октету бракує двох електронів. Такий октет створюється при утворенні ковалентного зв'язку з двома іншими атомами. Молекула, що виникає у такий спосіб, утворить кільце, яке складається з восьми атомів  $S_8$ , або дуже довгий ланцюг, у якому лише два кінцевих атоми мають незаповнену оболонку (рис. 3.5). Сірка зустрічається в цих двох модифікаціях, що помітно відрізняються деякими властивостями. Наприклад, кільцева сірка має блідо-жовтий колір, а ланцюгова — темно-червоний (темно-червоний колір визначається ненасиченими зв'язками кінцевих атомів).

Селен також зустрічається в цих двох кристалічних модифікаціях, а кристали телуру звичайно складаються з довгих ланцюгів. Окремі ланцюжки зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса.

Атоми кисню  $O_2$  утворюють двохатомні молекули з однією загальною парою електронів і з двома неспареними електронами і цим відрізняються від всіх інших елементів VI групи періодичної системи.

Азот утворює двохатомні молекули  $N_2$ , у яких атоми зв'язані потрійним зв'язком, тобто три електронні пари належать одночасно двом атомам азоту:



Фосфор, миш'як і сурма утворюють двохатомні молекули такого ж типу, як азот ( $X_2$ ), тільки в паровій фазі при дуже високих температурах. У паровій фазі при більш низьких температурах виникають чотириатомні молекули з одинарними зв'язками, що утворюють правильний тетраедр.

Зі сказаного випливає, що крім спрямованості, ковалентний зв'язок характеризується ще і насиченістю.

В атомах кремнію, германію і  $\alpha$ -олова відстань валентних електронів від ядра більша, ніж в атомі вуглецю, і тому зв'язок з ядром менший. Це виявляється як у зменшенні першого іонізаційного потенціалу, так і в зменшенні величини фізичних констант, що характеризують міцність зв'язків: температури плавлення, ширини забороненої зони. При переході від алмаза до сірого олова усе більше проявляються металічні властивості (блиск, електропровідність). Це може бути наслідком тільки того, що твердість і спрямованість ковалентних зв'язків усе більше знижуються.

Незважаючи на те, що спрямованість ковалентних зв'язків передбачає асиметрію електронної хмари атома і, звідси слідує що, у загальному випадку не можна говорити про атомні радіуси, було встановлено, що можна приписати атомам ковалентні радіуси, визначені як половина міжатомної відстані в газоподібних молекулах або кристалах. При цьому були встановлені такі закономірності.

1. Значення рівноважної відстані між атомами А і В, з'єднаними ковалентним зв'язком (одинарним, подвійним, потрійним і т.ін.), приблизно однакові в різних молекулах і кристалах. Відстань зв'язку А-В має постійне значення для будь-якої молекули, що містить цей зв'язок. Наприклад, відстань С-С в алмазі (одинарний ковалентний зв'язок) дорівнює  $1,54\text{Å}$ , а в органічних молекулах ( $\text{H}_3\text{-C-C-H}_3$ ) вона —  $1,52\text{—}1,55\text{Å}$ .

2. Відстані в ковалентних зв'язках аддитивно зв'язані один з одним. Відстань А-В дорівнює середньому арифметичному з відстаней А-А й В-В. Наприклад,  $\text{C-C} = 1,54\text{Å}$ ,  $\text{Si-Si} = 2,34\text{Å}$ ; середнє арифметичне дорівнює  $1,94\text{Å}$ , і ця величина збігається з експериментально виваженою відстанню Si-C в молекулі тетраметилсилана.

Отже, можна приписати елементам ковалентні радіуси, причому сума двох радіусів дорівнює рівноважній між'ядерній відстані даних атомів, з'єднаних одинарним ковалентним зв'язком.

Експериментальним шляхом встановлено, що ці радіуси застосовні також до ковалентних зв'язків із помітним іонним характером. Для чисто іонних зв'язків ці ковалентні радіуси незастосовні. Для кристалів типу алмаза, сфалериту, вюрциту, де кожен атом оточений чотирма іншими, утворюючи тетраedr, використовують тетраедричні ковалентні радіуси (табл. 2.8). Саме ці значення варто брати для оцінювання можливостей розчинення і дифузії домішок у напівпровідникових кристалах: Ge, Si, SiC, AlP, AlAs, AlSb, CoP, GeAs, CdTe, CdSe, HgSe, CuBr.

Таблиця 3.8

	Be 1,06	B 0,88	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,66
	Mg 1,40	Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
Cu 1,35	Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,18	Se 1,14	Br 1,11
Ag 1,53	Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,40	Sb 1,36	Te 1,32	J 1,28
Au 1,50	Hg 1,48	Tl 1,47	Pb 1,46	Bi 1,46		

Однак не можна переплутувати ці значення зі значеннями кристалічних радіусів Гольдшмідта й іонними радіусами.

### 3.6 Металічний зв'язок

Металічний зв'язок є гомеоплярним, але різко відрізняється від гомеоплярного ковалентного зв'язку.

У структурі алмаза, як відзначалося, кожен атом має чотири валентних електрони, і це дозволяє здійснити максимум ковалентних зв'язків. В елементів третьої групи є тільки три валентних електрони на атом, і, отже, кожен атом може утворити тільки три ковалентні зв'язки. Для того ж, щоб атом міг досягти стійкої електронної конфігурації благородних газів (октет електронів), він повинний був би одержати п'ять додаткових електронів. Тому октет електронів неможливо побудувати за допомогою ковалентних зв'язків. Цей же висновок справедливий і для елементів 1-ї і 2-ї груп.

Металеві елементи характеризуються утворенням моноатомних шарів і кристалічних структур з великими координаційними числами. При цьому кількість наявних валентних електронів виявляється недостатньою для зв'язування атомів за допомогою електронних пар або навіть окремих електронних зв'язків. Зв'язок забезпечується в результаті того, що атоми, віддаючи в утворену структуру свої валентні електрони, перетворюються в позитивно заряджені іони, що утримуються у вузлах ґрат завдяки електростатичній взаємодії з усією сукупністю електронів. Слід зазначити, що в теорії ковалентного зв'язку термін *валентність* використовується для опису числа зв'язаних електронів, що приходяться на атом у моделі колективізованих електронів. Валентністю іноді називають число електронів, які беруть участь в електричній провідності. Це число може бути значно менше, ніж число електронів, що знаходяться на зовнішній незаповненій оболонці ізолюваного атома.

Вивчення діаграм рівноваги і фізичних властивостей деяких систем, що включають перехідні метали першого довгого періоду таблиці Менделєєва, показало, що валентність перехідних металів може змінюватися не тільки в різних системах, але й у межах однієї системи при зміні складу сплавів.

Кількість електронів, що віддають атоми-компоненти сплаву в зону провідності, також не є цілком визначеною. Так, наприклад, елементи підгруп В, II, III, IV (цинк, галій, германій і ін.) при розчиненні в міді віддають у зону провідності сплаву тільки частину своїх валентних електронів.

Поняття металічного зв'язку менш виразно, чим поняття ковалентного чи іонного зв'язку. Тому для систематизації складних металічних фаз,

визначення їхніх структур і властивостей поки тільки класифікували порівняно невелику частину відомих інтерметалічних фаз.

Вивчення кристалічних структур металічних елементів дозволяє виявити деякі загальні положення про побудову металічних фаз.

1. Більшість металічних структур (53 з 82) належить до кубічної чи гексагональної сингонії із найщільнішим кульовим упакуванням атомів, з координаційним числом 12. Координаційне число 12 для рівновеликих куль є максимально можливим у тривимірному просторі і характеризує прагнення атомів металічних елементів до найбільшого заповнення простору.

2. Типом структури (21 з 29 структур, що залишилися), що часто зустрічається, є об'ємноцентрована кубічна структура з координаційним числом 8. Ряд елементів існує в двох поліморфних модифікаціях з координаційними числами 8 і 12. З геометричної точки зору можливі структури з координаційним числом менше 12 і більше 8, що повинні привести до кращого заповнення простору. Однак такі структури не утворюються. Перевага до восьмикратної координації пояснюється як прагнення до найбільш симетричного розташування атомів. Атомне оточення кожного атома в об'ємноцентрованій кубічній структурі з координаційним числом 8 більш симетрично, ніж оточення атомів у будь-якій іншій структурі з координаційним числом 9, чи 10.

3. У щільноупакованих структурах координаційне число дорівнює 12 тільки в тому випадку, коли відношення осей  $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1.633\dots$

При будь-якій зміні відношення осей число найближчих сусідів даного атома, тобто координаційне число, буде дорівнювати 6. У цьому випадку кожен атом має 6 сусідів, розташованих на найближчій відстані, і 6 сусідів, розташованих на трохи більшій відстані. Якщо в структурі кристала з'єднаємо кожен атом із всіма іншими атомами і заберемо всі зв'язки, за винятком найкоротніх, то з'єднані один з одним атоми утворять кристалічну решітку. Решітка може бути одно-, двох- і тривимірною. Більшість металів характеризується тривимірними решітками, тобто тенденція до утворення різноспрямованих решіток характерна для істинно металічних кристалів.

Коли забезпечуються найбільше заповнення простору, найбільш симетричні розташування атомів і їх тривимірна решітка, то виникає щільно упакована кубічна структура.

Зазначені особливості структур металічних елементів носять геометричний характер і не пояснюють появи тієї чи іншої структури. Однак вони можуть бути використані при вивченні і класифікації складних металічних фаз.

В іонних кристалічних структурах співвідношення компонентів відоме й обмежене невеликим числом можливих варіантів, а структура залежить від співвідношення радіусів іонів компонентів.

Під металевими сплавами звичайно маємо на увазі однофазні чи багатофазні суміші різних металевих чи неметалевих елементів, якщо вони хоча б в одній області концентрацій мають металічні властивості. Фази, що утворюються при сплаві двох чи декількох металів, являють собою або тверді розчини, або проміжні фази, до яких відносяться, наприклад, так звані інтерметалеві сполуки. Майже всі проміжні фази мають широку область існування; тому істотного фізичного розходження між твердими розчинами і проміжними фазами немає. За аналогією з іонними і ковалентними з'єднаннями вважають, що структура інтерметалічних з'єднань повинна залежати від відношення радіусів атомів компонентів.

Склад інтерметалевих з'єднань у загальному випадку не відповідає не тільки нормальній валентності, але і простим цілочисельним відношенням різновидних атомів (наприклад,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ,  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ).

Коли говорять про інтерметалеві сполуки і про їх певні стехіометричні склади, то мають на увазі деякий певний склад усередині гомогенної області, для якої спостерігається деякий правильний розподіл атомів. Незастосовність основного хімічного закону стехіометрії, що допускає насичення визначених валентностей, і зв'язаний з ним критерій стійкості сполук змушує використовувати як критерій стійкості сполук залежність знака і величини теплоти утворення сплаву від концентрації. Під теплоотою утворення розуміють енергію сполуки за винятком енергії чистих компонентів, узятих у відповідному складі сполуки кількісному співвідношенні і при тій же температурі. Нагадаємо, що вільна енергія  $G = H - TS$ , і тому навіть при позитивній теплоті сполука може утворитися і бути стійкою, якщо вона має безладний розподіл атомів, коли при досить високій температурі добуток  $TS$  робить негативною вільну енергію сполуки. Однак у цьому випадку рівноважний станом сполуки при низьких температурах є стан розпаду.

Вивчення великого числа діаграм рівноваги показало, що тільки в деяких досить рідкісних випадках (наприклад, у системі золото — срібло) та сама кристалічна структура зберігається у всій області концентрацій від одного металу до іншого. Звичайно при сплавах металів структура сплавів визначається цілим рядом факторів, а ступінь впливу кожного з них часто залежить від складу сплаву. Так, у багатьох системах при певних складах з'являються фази зі структурами, що сильно відрізняються від структури кожного з компонентів інтерметалічної сполуки. Відомо величезне число інтерметалічних сполук (постійного і змінного складів), але дотепер не вдається систематизувати залежність утворення певного типу сполук від

будь-якого одного чи декількох факторів, що могли б пояснити появу даної фази з даною структурою.

При розгляді структури сплавів металів необхідно враховувати наступне. Цілком неупорядкований розподіл полягає в тому, що хімічно різні атоми статистично рівномірно розподілені по всіх станах у ґратах. При цілком упорядкованому розподілі окремі вузли базису, а також усі точки, одержувані з них при трансляції ґрат, зайняті хімічно різними атомами в строгому порядку: цілком упорядкований розподіл можливий тільки при певному складі.

### 3.7 Молекулярний зв'язок

Найбільш загальним видом зв'язку, який виникає між будь-якими атомами і молекулами, є зв'язок Ван-дер-Ваальса. Майже в чистому вигляді вона виявляється між молекулами з насиченими хімічними зв'язками ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  і ін.), а також між атомами інертних газів. У загальному випадку ван-дер-ваальсовий зв'язок містить у собі дисперсійну, орієнтаційну й індукційну взаємодії.

*Дисперсійна взаємодія.* Розглянемо найпростіший приклад взаємодії двох атомів гелію (рис. 3.8, а, б). Розподіл електронної щільності в атомі гелію має сферичну симетрію, внаслідок чого його електричний момент дорівнює нулю. Але це означає лише, що дорівнює нулю середнє значення електричного моменту. У кожен же момент часу електрони розташовуються у певних точках простору, створюючи миттєвий швидко мінливий електричний диполь. При зближенні двох атомів гелію в русі електронів цих атомів встановлюється кореляція (узгодження), що і приводить до виникнення сил взаємодії.

Якщо рух скорельовано так, як показано на рис. 3.8, а, то між миттєвими диполями виникає притягання, що приводить до появи сил зв'язку між атомами; при кореляції, показаної на рис. 3.8, б, між атомами виникає відштовхування. Тому що при реалізації конфігурації рис. 3.8, а енергія системи знижується, то ця конфігурація є більш ймовірної і здійснюється найчастіше, що й обумовлює появу постійно діючої сили притягання, що зв'язує атоми гелію. Така взаємодія називається дисперсійною. Кількісний розрахунок, проведений Лондоном, привів до такого виразу для енергії дисперсійної взаємодії:

$$U_{дисп} = -\frac{3}{4} \alpha^2 E_{іон} \frac{1}{r^6} \quad (3.9)$$

де  $\alpha$  — поляризованість частинок;  $E_{іон}$  — енергія їхньої іонізації;  $r$  — відстань між ними.

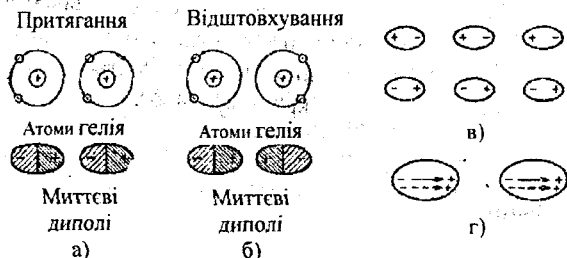


Рисунок 3.8 - Ван-дер-ваальсовий зв'язок:

а, б – дисперсійна взаємодія; в – орієнтаційна взаємодія; г – індукційна взаємодія

*Орієнтаційна взаємодія.* Якщо молекули мають постійний дипольний момент  $M$ , тобто є полярними, то між ними виникає електростатична взаємодія, що прагне розташувати молекули в строгому порядку (рис. 3.8, в), тому що при такому розташуванні енергія системи зменшується. Правильна орієнтація порушується тепловим рухом. Тому енергія системи, обумовлена орієнтацією молекул, сильно залежить від температури. При низьких температурах, коли досягається повна орієнтація молекул, енергія взаємодії визначається співвідношенням:

$$U_{op} = -\frac{M^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3.10)$$

де  $r$  — відстань між молекулами.

При високих температурах, як показав Кеезом, енергія орієнтаційної взаємодії

$$U_{op} = -\frac{M^4}{24\pi^2\epsilon_0^2 kT r^6} \quad (3.11)$$

*Індукційна взаємодія.* В полярних молекул, що мають високу полярність, може виникати наведений (індукований) момент під дією поля постійних диполів сусідніх молекул (рис. 3.8, г; штриховою лінією показані індуквані диполі). Енергія взаємного притягання, що виникає внаслідок взаємодії між твердим диполем першої молекули й індукованим диполем другої молекули, як показав Дебай, визначається співвідношенням

$$U_{in} = -\frac{\alpha M^2}{8\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \quad (3.12)$$

де  $M$  — постійний дипольний момент молекули;  $\alpha$  — її поляризованість. Таку взаємодію називають індукційною, чи деформаційною.

Таким чином, енергія зв'язку Ван-дер-Ваальса буде найбільшою для полярних молекул, для яких одночасно виявляються всі три види взаємодії: дисперсійна, орієнтаційна й індукційна. Причому найбільш сильною є орієнтаційна взаємодія, на частку якої приходиться, наприклад, у воді 77% енергії зв'язку (19% — на дисперсійну і 4% — на індукційну). Неполарні ж молекули зв'язуються одна з одною практично тільки завдяки дисперсійній взаємодії.

Ван-дер-ваальсовий зв'язок є найбільш слабким зв'язком з енергією порядку одиниць кілоджоулів на моль. Тому всі структури, обумовлені цим зв'язком, мало стійкі, легколеткі і мають низькі точки плавлення. В електричному відношенні вони є ізоляторами. Багато кристалів цього типу прозорі для електромагнітного випромінювання аж до далекої ультрафіолетової області спектра.

На закінчення необхідно підкреслити, що в реальних кристалах кожен з розглянутих зв'язків у чистому вигляді майже ніколи не зустрічається. Практично завжди має місце накладення двох і більше типів зв'язку. Один з них, як правило, превалює що, визначає структуру і властивості тіла.

### 3.8 Хімічні зв'язки в напівпровідникових сполуках

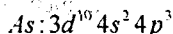
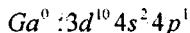
Ковалентний зв'язок може спостерігатися тільки між ідентичними атомами; іонний зв'язок виявляється у всіх сполуках у результаті різниці електронегативності компонентів. Чим більша різниця електронегативностей, тим чіткіше виявляється іонний характер зв'язку. Проміжний ковалентно-іонний зв'язок описується як комбінація чисто іонного і чисто ковалентного зв'язків. Це означає, що в з'єднаннях хвильова функція валентних електронів може бути формально представлена у вигляді суми двох членів:

$$\psi = C_1 \psi_{\text{ков}} + C_2 \psi_{\text{іон}} \quad (3.13)$$

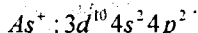
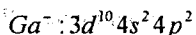
Отже, для сполук  $MX$  потрібно знайти ті перерозподіли валентних електронів між атомами  $M$  і  $X$ , які в одному випадку дозволяють представити це з'єднання як чисто іонне, а в іншому — як чисто ковалентне. Чисто іонну конфігурацію можна одержати, перетворюючи атоми в протилежно заряджені іони з таким числом зарядів, щоб електронегативний атом придбав конфігурацію благородного газу. Наприклад, для сполук  $GaAs$  іонна формула буде мати вигляд:  $Ga^{3+}As^{3-}$ .

Для опису сполуки як чисто ковалентної витікає, з огляду на координацію атомів у кристалі, визначити можливу конфігурацію чисто

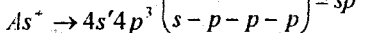
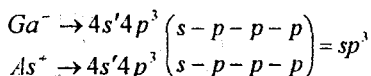
ковалентного зв'язку. Кристали сполуки GaAs належать до структурного типу сфалериту з координаційним числом 4 і тетраедричним розташуванням атомів. Тетраедричний розподіл зв'язків забезпечується при спарюванні електронів за формулою  $sp^3$ , тобто і атом Ga, і атом As шляхом збудження своїх електронів на більш високі енергетичні рівні, а також шляхом обміну електронів повинні досягти електронної конфігурації  $sp^3$ :



Перехід одного  $p$  електрона атома As до атома Ga:



Збудження  $s$  електронів:



Для утворення фіктивного чисто ковалентного зв'язку необхідно, щоб атоми придбали заряди з іншим знаком, чим заряди в іонних з'єднаннях.

Реальний зв'язок повинний відповідати таким значенням коефіцієнтів  $C_1$  і  $C_2$ , при яких енергія, що відповідає хвильовій функції  $\psi$ , була б мінімальна.

Більшість кристалічних напівпровідникових сполук можна розглядати як переважно ковалентні сполуки, у яких через різницю валентностей і електровід'ємностей встановлення спрямованих ковалентних зв'язків досягається в результаті появи надлишкових зарядів (стосовно нейтрального стану) на атомах компонентів. Величина цих ефективних зарядів може бути визначена експериментально, наприклад шляхом вивчення смуг оптичного поглинання на коливаннях ґрат. Значення ефективних зарядів іноді використовують, щоб характеризувати частку іонного зв'язку в переважно ковалентних кристалах. Приймаючи, що алмаз, кремній і германій є чисто ковалентними кристалами, тобто що їхні атоми не несуть зарядів ( $q = 0$ ), для ряду сполук були визначені такі значення ефективних зарядів:



$$GaSb \quad q = 0,33$$

$$InSb \quad q = 0,42$$

$$GaAs \quad q = 0,51; 0,46$$



$$CdSe \quad q = (0,55 - 0,68)$$

$$CdTe \quad q = (0,62 - 0,95)$$

$$ZnSe \quad q = (0,1 - 0,7)$$

$$\text{InAs} \quad q = 0,56$$

$$\text{ZnS} \quad q = 0,85$$

$$\text{AlSb} \quad q = 0,53; 0,48$$

$$\text{CdS} \quad q = (0,73 - 0,90)$$

$$\text{GaP} \quad q = 0,58$$

$$\text{InP} \quad q = 0,68 (0,60)$$

Отримана послідовність зростання ефективних зарядів приблизно відповідає послідовності зростання різниць електровід'ємностей атомів компонентів.

Поняттю *ефективний заряд* атомів, зв'язаних переважно ковалентним зв'язком, притаманна невизначеність. Дійсно, зарядом атома іменується заряд, що знаходиться усередині об'єму, що оточує атом. Для іонного кристала це визначення цілком прийнятне, тому що електронна щільність між сусідніми іонами дуже мала, і об'єм, займаний кожним іоном, можна визначити досить точно. У ковалентних кристалах узагальнення електронів приводить до значного підвищення електронної щільності в напрямках зв'язку, і тому не можна визначити об'єму, що обмежує один атом. Отже, і величина заряду виявляється залежною від довільно обраних розмірів атомного об'єму.

На підставі цього поняття «ефективний заряд» не слід давати буквального значення, а розглядати його як деяку експериментально обумовлену характеристику сполук, що дозволяє їх класифікувати.

Говорячи про ковалентно-іонний зв'язок, необхідно оперувати хоча б якісними критеріями, що дозволяють судити про переважно іонний чи ковалентний характер зв'язку. Для цього можна використовувати значення радіусів і структуру сполуки, що утвориться. Якщо, приписуючи атомам даної сполуки ковалентні радіуси, що відповідають їхнім координаціям у кристалі, одержимо суму, ідентичну експериментально обумовленим міжатомним відстаням, то можна стверджувати, що ця сполука переважно ковалентна.

Крім того, зіставляючи структуру кристала і відношення іонних радіусів атомів компонентів, можна перевірити, чи відповідає реальна координація атомів значенню координаційного числа, що повинне задовольняти правила Магнуса. Наприклад, для утворення іонних кристалів з чотвірюю координацією відношення радіусів компонентів повинне знаходитися в межах:

$$0,41 \geq \frac{r_c}{r_a} \geq 0,225$$

Розглянемо гомологічний ряд сполук, наприклад,  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^I B^{VII}$ . Якщо в цих сполуках іонний зв'язок, то міжатомні відстані повинні різко змінюватися зі зміною зарядів іонів; якщо ж міжатомні відстані

змінюються незначно (як це дійсно має місце), то можна вважати, що зв'язок переважно ковалентний.

Викладені в попередніх параграфах короткі зведення про хімічні зв'язки, координаційні числа атомів чи іонів і про типові кристалічні структури лежать в основі вивчення взаємодій різнорідних атомів, природи і властивостей фаз, що утворюються. Відзначено, що поняття, за допомогою яких описується природа міжатомних зв'язків, є емпіричними характеристиками атомів (атомні радіуси, електровід'ємність, ефективні заряди). Але в ряді випадків якісні характеристики дозволяють закономірно змінювати властивості відомих матеріалів шляхом зміни їхнього хімічного складу або синтезувати аналоги відомих матеріалів.

Одержання нових напівпровідникових матеріалів необхідно як для розвитку прикладної напівпровідникової електроніки, так і для вивчення залежностей основних властивостей від їхнього хімічного складу. Спочатку необхідно, мабуть, відшукати сполуки різнорідних атомів, завдяки яким можна одержати фази з напівпровідниковими властивостями. Далі, виготовивши досить велику кількість таких синтетичних матеріалів і вивчивши їхні властивості, можна спробувати установити закономірності зміни їх властивостей від хімічного складу і структури. Розглянемо матеріали, що мають найбільше практичне значення і найбільш перспективні. Більшість таких матеріалів являє собою бінарні сполуки, що характеризуються тетраедричною координацією атомів і кристалізуються в ґратах типу сфалериту чи вюрциту. Тому обмежимося визначенням складу алмазоподібних сполук.

Відзначимо, що належність різних речовин до одного структурного типу аж ніяк не означає, що характер хімічних зв'язків у цих речовинах ідентичний. Наприклад, напівпровідникові сполуки PbS належить до структурного типу NaCl, хлорид натрію є переважно іонними сполуками, а сульфід свинцю — переважно ковалентними сполуками.

В основі сучасних досліджень в області кристалохімії напівпровідників лежать результати кристалохімічних робіт, виконаних у двадцятих роках. Так, Гримм і Зоммерфельд у 1926 р. сформулювали правило, відповідно до якого всі сполуки з кристалічними ґратами, близькими до ґрат алмаза, споріднені з алмазом не тільки з погляду тетраедричної координації атомів, але і за типом хімічного зв'язку. Для утворення тетраедричних фаз не обов'язково, щоб атоми компонентів мали однакове число електронів; досить, щоб сума електронів, що доставляються для встановлення зв'язку, дорівнювала восьми. Для забезпечення цієї умови в бінарній сполуці AX атоми A і X повинні належати відповідно до  $N-1$  і  $(8 - N-1)$  груп періодичної системи, розташованих по різні боки від 4-ї групи. Сума атомних номерів елементів таких сполук постійна (див. табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Хімічний склад	Сума атомних номерів	Відстань А-Х в кристалі, Å
Ge – Ge	32 + 32	2,44
Ga – As	31 + 33	2,44
Zn – Se	30 + 34	2,45
Cu – Br	29 + 35	2,46

Незмінність міжатомних відстаней свідчить про переважно ковалентні взаємодії між атомами в кристалах даних різних сполук. Усі ці сполуки мають напівпровідникові властивості, аналогічні властивостям елементів IV підгрупи. Умова, відповідно до якої середнє число валентних електронів, що приходяться на кожен атом сполуки, повинне дорівнювати чотирьом, обмежує кількість можливих сполучень елементів різних груп, що приводить до утворення тетраедричних фаз. Число сполук з двох елементів з 7 різних груп таблиці Менделєєва

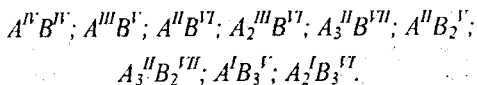
$$C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!} = \frac{7!}{2!(7-2)!} = 21.$$

Раніше зазначена умова, мабуть, здійсненна для таких сполук, у яких один з елементів відноситься до групи лівіше четвертої, тобто має число валентних електронів менше чотирьох, а другий — більше чотирьох. Тому 12 сполук можна усунути. Бінарні з'єднання з 4 валентними електронами на атом входять у 9 сполук. Загальний вираз правила Гримма — Зоммерфельда для бінарних з'єднань формули  $A_nB_m$  є

$$\frac{ne_A + me_B}{n+m} = 4 \quad (3.14)$$

де  $e_A$  та  $e_B$  — число валентних електронів атомів А і В;  $e_A$  — повинне дорівнювати 1—4, а  $e_B$  — 4—7 електронам.

Знаючи число електронів, легко визначити коефіцієнти  $n$  і  $m$ . Можливі такі комбінації елементів:  $(e_A)_n(e_B)_m$ :



Маючи зазначений список бінарних з'єднань, можна знайти їхні численні трикомпонентні похідні.

Розділення речовин за характером міжатомного зв'язку — іонним, ковалентним і металічним — відповідає їх якісному розділенню на діелектрики, напівпровідники і провідники. Характер міжатомних зв'язків визначає багато фізичних і фізико-хімічних властивостей матеріалів. Тому робляться численні спроби установити кореляцію між найважливішими властивостями напівпровідникових матеріалів і їх різними кристалохімічними характеристиками. Як вказувалося, правила передбачення хімічного складу тетраедричних напівпровідникових фаз дозволили виявити і синтезувати велике число таких сполук і одержати експериментальні дані про їхні фізичні властивості.

Відомо, що властивості напівпровідників обумовлені ковалентним характером зв'язків між атоми що їх утворюють. Однак частка ковалентного зв'язку залежить від природи атомів, зокрема від числа валентних електронів і їхнього атомного номера.

Розглянемо напівпровідникові елементи IV групи: алмаз, кремній, германій і олово. Із збільшенням атомного номера спрямований ковалентний зв'язок стає усе слабкіший, і в олова вже намічається перехід до гомеоплярного металічного зв'язку. Розходження між ковалентним напівпровідником і металом полягає в наступному. У металах участь електронів в утворенні зв'язків приводить до появи лише частково заповнених валентних оболонок атомів; залишаються порожні «металічні» орбіти, що дають можливість валентним електронам переносити струм. У напівпровідникових кристалах установлення ковалентного зв'язку приводить до заповнення орбіт  $sp_3$ ; щоб електрон міг вільно рухатися через кристал, його потрібно перевести на більш високу орбіту. Енергія, необхідна для цього руху, відповідає ширині забороненої зони даного матеріалу і зменшується із збільшенням атомного номера елемента і впливу «металічного» компонента зв'язку, що зростає.

Звернемося тепер до аналогів елементів IV групи ( $A^{III}V$ ,  $A^{IV}VI$ ) і прийемо, що збільшення різниці електронегативностей атомів компонентів відповідає збільшенню частки іонного зв'язку. Як відзначалося, участь іонного компонента зв'язку може бути охарактеризовано величиною ефективних зарядів атомів компонентів.

Значення ковалентного зв'язку в напівпровідниках обумовлено ефектом вирівнювання періодичного потенціалу кристала електронними містками між зв'язаними атомами. З підвищенням іонності зв'язків різниця між максимальною і мінімальною величинами потенціалу кристала росте, що веде до збільшення енергії активації електронів  $E_g$ . Таким чином, існує залежність між шириною забороненої зони і кристалохімічними величинами, що характеризують міцність ковалентних зв'язків у ряді цих елементів. Питання про вибір кристалохімічної характеристики матеріалу

є дуже складним через неоднозначність понять використовуваних для оцінювання зв'язку. Було, наприклад, встановлено, що енергія ковалентного зв'язку між двома електронами, спорідненими сусідніми атомами, що розташовані на мінімально можливій відстані один від одного, обернено пропорційна довжині зв'язку. Тому як характеристику можна взяти довжину зв'язку і показати, що експериментальні значення ширини забороненої зони і довжини зв'язку досить точно задовольняють

$$\text{рівняння: } \sqrt{E_g} = \frac{10}{d^2}$$

Як відзначалося, у випадку іонних кристалів енергія ґрат є енергетичним критерієм, що характеризує міцність і природу зв'язків. У випадку ковалентних кристалів як енергетична характеристика використовується енергія атомізації  $\Delta G_{at}$ . Енергією атомізації називають енергію, яку необхідно затратити, щоб перевести кристалічні прості речовини чи сполуки в стан ізольованих атомів:

$$(AB)_{ТВ} = A + B. \quad (3.15)$$

Між енергією атомізації і ентальпією утворення сполук відповідно до рівняння

$$(A)_{ТВ} + (B)_{ТВ} = (AB)_{ТВ} + Q \quad (3.16)$$

існує залежність

$$\Delta G_{am} = Q + \Delta G_A^s + \Delta G_B^s \quad (3.17)$$

де  $\Delta G_A^s$  й  $\Delta G_B^s$  — енергії сублімації твердих елементів А и В з утворенням одноатомної пари.

Співвідношення (3.17) дозволяє визначити енергію атомізації, коли ентальпія утворення й енергія сублімації відомі. Вільна енергія характеризує внутрішню енергію кристала через ентальпію і його упорядкованість через ентропію. Тому, хоча термодинаміка і не враховує атомістику матеріалів, термодинамічні величини описують результуючий енергетичний стан речовини. Процес сублімації найбільш повно характеризує міцність зв'язків атомів у кристалі, оскільки при цьому відбувається перехід від сильних міжатомних зв'язків у кристалі до практично не взаємодіючих, ізольованих атомів у паровій фазі.

Звідси випливає, що між шириною забороненої зони й енергією атомізації повинна існувати кореляція. Якби ширина забороненої зони залежала тільки від міцності зв'язку, то коефіцієнт пропорційності мав би постійні значення для всіх сполук  $A^{III}B^V$ ;  $A^{IV}B^{VI}$ ;  $A^VB^{VII}$ . Графік  $E_g = f(G_{at})$ , представлений на рис. 3.9, показує, що хоча ця залежність носить лінійний характер:  $E_g = gG_{am}$  коефіцієнт  $g$  має різні значення для різних груп матеріалів. Це означає, що ширина забороненої зони залежить не тільки від міцності зв'язків, але і від їхнього характеру, тобто вона має



Властивості зв'язку повинні знайти відображення в коефіцієнті  $g$ , що повинний виражатися у вигляді деякої функції від ефективних зарядів атомів компонентів, різниці електронегативностей і положення атомів у Періодичній таблиці. Збільшення різниці електронегативностей збільшує міцність зв'язку, а збільшення атомних номерів атомів-партнерів її послабляє. Позначаючи через  $C$ ,  $M$  і  $P$  деякі умовні величини, що характеризують впливи ковалентної, металічної й іонної складових зв'язку, можна записати

$$g = v_{ef} (C - M + P) \quad (3.18)$$

Чисельні значення величини  $M$  повинні бути функцією сумарного атомного номера атомів-партнерів ( $\Sigma Z$ ); величина  $P$  є функцією різниці електронегативностей атомів-партнерів.

Для визначення ефективного заряду  $v_{ef}$  Б. Ф. Ормонт запропонував таке емпіричне правило: ширина забороненої зони повинна бути, за інших рівних умов, пропорційна відношенню чисел валентних електронів

атомів-партнерів в деякому степені:  $\left(\frac{e_B}{e_A}\right)^n$ , де  $n = 1,2$  (табл. 3.11)

Таблиця 3.11

Речовина	IV - IV	III - V	II - VI
$\left(\frac{e_B}{e_A}\right)$	$\frac{4}{4} = 1$	$\frac{5}{3} = 1,6$	$\frac{6}{2} = 3$
$\left(\frac{e_B}{e_A}\right)^{1,2}$	$\left(\frac{4}{4}\right)^{1,2} = 1$	$\left(\frac{5}{3}\right)^{1,2} = 1,85$	$\left(\frac{6}{2}\right)^{1,2} = 3,72$

Таким чином, між шириною забороненої зони й енергією атомізації виходить така залежність:

$$E_g = \left(\frac{e_B}{e_A}\right)^n [C - f_1(\Sigma Z) + f_2(\Delta X)] \Delta G_{ам} \quad (3.19)$$

Ормонт запропонував таке розрахункове рівняння

$$E_g = \left( \frac{e_B}{e_A} \right)^{1,2} [0,86 - 0,0076(\Sigma Z) + 0,2\Delta X] \Delta G_{am} \quad (3.20)$$

У табл. 3.12 приведені чисельні значення, необхідні для розрахунків за цим рівнянням.

Збіг розрахункових даних з експериментальними значеннями ширини забороненої зони варто визнати цілком задовільним.

Таблиця 3.12

Речовина	$\Sigma Z$	$\Delta X$	$\Delta G_{am}$	$E_g$ (експерим.)	$E_g$ (розрах.)	Зауваження
BN	12	1,0	314,6	4,6	5,6	Речовини детально досліджені
SiC	20	0,7	300	2,8	2,5	
AlAs	46	0,5	170	2,2	1,92	
GaP	46	0,6	170(?)	2,25	1,99	
AlSb	64	0,3	160	1,6	1,33	
GaAs	64	0,4	146	1,40	1,22	
InP	64	0,6	155	1,30	1,40	
GaSb	82	0,4	135	0,70	0,78	
BP	20	0,1	265	5,9	3,5	Недосліджені речовини
AlN	20	1,5	252	$\geq 5$	4,7	
AlP	28	0,6	190	2,4	2,7	
Bas	38	0	220	---	2,3	
GaN	38	1,4	202,6	3,25	3,2	

### 3.9 Тверді розчини

Одним з можливих шляхів керування основними властивостями напівпровідникових речовин є виготовлення твердих розчинів двох чи декількох відомих напівпровідникових елементів чи сполук. Відомі і вивчені методи виготовлення і властивості твердих розчинів Ge — Si, GaAs — GaP і багатьох інших. При утворенні таких твердих розчинів їхні властивості закономірно змінюються при зміні співвідношень компонентів; це дозволяє, наприклад, забезпечувати безупинну зміну ширини забороненої зони й інших напівпровідникових властивостей.

Керування структурно-чутливими властивостями більшості напівпровідникових матеріалів здійснюється шляхом введення в їхні ґрати невеликих кількостей певним чином обраних домішок. При цьому утвориться твердий розчин.

Велика частина металевих сплавів, використовуваних для виготовлення омичних контактів до напівпровідників, також є твердими розчинами.

Нарешті, більшість конструкційних і спеціальних металевих сплавів є багатоконпонентними твердими розчинами.

За прийнятим визначенням, твердими розчинами називаються такі тверді фази, у яких співвідношення між компонентами можуть змінюватися без порушення однорідності.

Рентгенографічні дослідження твердих розчинів, проведені паралельно з вимірюванням їхньої щільності, показали, що існує три структурних типи твердих розчинів: 1) заміщення, 2) втілення, 3) вилучення.

У твердих розчинах заміщення, що виникли на основі хімічного елемента, атоми розчиненої речовини заміщують у кристалічних ґратах атоми розчинника, розподіляючись серед них статистично.

У кристалах твердих розчинів втілення атоми розчиненого елемента не заміщують атоми розчинника, а розташовуються в міжатомних проміжках кристалічних ґрат.

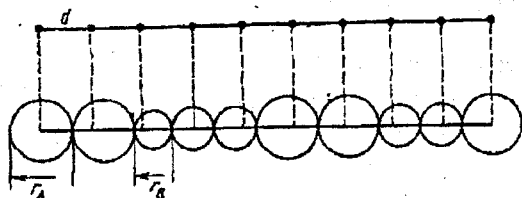


Рисунок 3.10 - Схема спотворення будови одновимірного сплаву

Тверді розчини втілення звичайно утворюються при розчиненні неметалів з малими атомними радіусами (наприклад, H, N, C, B) у металах перехідних груп.

Нестехіометричні сполуки, що є фазами змінного складу, можна розглядати як тверді розчини. Якщо відхилення від стехіометрії обумовлені надлишком чи недовіком одного з атомів (наприклад, атомів А) бінарної сполуки АВ, то в першому випадку утвориться твердий розчин втілення (атоми компонента А знаходяться між вузлами); у другому випадку — твердий розчин вилучення (утворення вакантних вузлів на підґратці А).

Незалежно від типу усі тверді розчини мають атомарний характер: у кристалічних ґратах твердого розчину можна знайти лише атоми, а не молекули розчиненої речовини.

Оскільки атоми розчинника і розчиненого елемента мають різні радіуси, кристалічна ґрата твердого розчину заміщення повинна бути спотворена (рис. 3.10). Ще більш різкі спотворення виникають при втіленні атомів і при утворенні вакансій.

Власне кажучи не можна говорити про якийсь певний період кристалічних ґрат твердого розчину: період цей у різних ділянках ґрати різний; можна говорити лише про середнє його значення (яке виміряється при рентгенографічному дослідженні). Таку середню величину називають періодом кристалічних ґрат твердого розчину.

Визначення періодів ґрат твердого розчину в поєднанні з точним вимірюванням щільності  $d$  дозволяє установити тип твердого розчину. За експериментальними даними знаходять загальне число атомів  $n$ , що приходяться на елементарний осередок кристалічних ґрат твердого розчину. Якщо  $n$  збігається з  $n_0$  нормальним числом атомів в осередку даної кристалічної структури, значить розчин побудований за типом заміщення, при  $n > n_0$  розчин побудований за типом втілення й при  $n < n_0$  — за типом вилучення.

При утворенні твердих розчинів заміщення розчинення елементів з меншим атомним радіусом, ніж атомний радіус розчинника, виникає зменшення періоду ґрат; при розчинення ж елементів з великим атомним радіусом період ґрат зростає.

Первісні дослідження привели до висновку, що у твердих розчинах період кристалічних ґрат  $a$  змінюється за лінійним законом :

$$a = a_1 \cdot (a_2 - a_1)C, \quad (3.21)$$

де  $a_1$  — період ґрат розчинника;

$a_2$  — період ґрат розчиненого компонента;

$C$  — концентрація твердого розчину, % (атомн.).

Пізніші дослідження показали, що описуваний рівнянням (3.21) закон аддитивності є лише першим, іноді дуже грубим наближенням.

Яка ж невзаємна розчинність елементів? Дотепер не вдалося установити сукупності умов, що були б не тільки необхідні, але і достатні для необмеженої взаємної розчинності двох елементів. На підставі наявного експериментального матеріалу сформульовані лише необхідні, але не завжди достатні для цього умови.

1. Безупинні ряди твердих розчинів за типом заміщення утворюються між елементами, що мають однакові кристалічні ґрати. Якщо елементи, що сплаваються, поліморфні, то необмежена взаємна розчинність може спостерігатися лише між їхніми ізоморфними модифікаціями.

2. Атомні радіуси і, отже, періоди кристалічних ґрат елементів, що сплавляються, не повинні відрізнятися більше ніж на 10—15%.

3. Електрохімічні властивості (спорідненість з електроном) елементів, що сплавляються, не повинні сильно відрізнятися, інакше виявляється тенденція до утворення металічних з'єднань, видно для виконання цієї умови елементи, що сплавляються, повинні належати до однієї групи Періодичної системи елементів чи до суміжних, споріднених груп. При досить великій різниці атомних радіусів відбувається розрив суцільної області однофазних твердих розчинів на діаграмі стану.

Якщо елементи, що сплавляються, належать до різних (притому, досить далеких) груп Періодичної системи, взаємодія між різнорідними атомами буде інша, чим взаємодія між атомами того самого елемента; енергія зміщення буде велика і взаємна розчинність металів буде обмежена. У випадку негативної енергії зміщення буде виникати металічне з'єднання, у випадку позитивної — суміш твердих розчинів компонентів А в В, і В в А.

### 3.10 Структура кристалів алмазу і алмазоподібних напівпровідників

Структура ковалентних кристалів алмаза, кремнія і германія визначається тетраедричною координацією атомів у результаті встановлення хімічних зв'язків  $sp^3$ . Кожен атом знаходиться в центрі тетраедра, у вершинах якого розташовано чотири інших атоми. Такий тетраедр може бути вписаний у куб (див. рис. 3.6). Однак структуру алмаза не можна одержати шляхом набору таких кубів, оскільки в цьому випадку кожен атом мав би вісім найближчих сусідів і мав би об'ємноцентровану ґратку. В алмазних ґратах кожен куб, що містить центрований тетраедр, відділений від сусіднього центрованого куба нецентрованим кубом такого ж розміру. Нескінченно повторюваним елементом, що утворить ґрати алмаза, є великий куб, що містить вісім октаєдрів, з яких чотири центровані, а чотири нецентровані (рис. 3.11). Позначимо сторону цього великого куба через  $a$  і приймемо її за постійну ґрат алмаза. Відстань між двома найближчими сусідніми атомами тоді

буде дорівнювати  $\sqrt{\frac{3a}{4}}$ . При зсуві на  $(a, 0, 0)$ ,  $(0, a, 0)$  і  $(0, 0, a)$  ґрата накладається одна на одну, що доводить її кубічну симетрію. Кристал алмаза можна також відтворити за допомогою трансляцій  $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$ ,  $(0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$ .

Остання трансляція характерна для ґранецентрованих кубічних кристалів. Отже, ґрати алмаза, можна представити у вигляді двох взаємно проникних ґранецентрованих кубічних ґрат з постійною ґрати  $a$ ,

одна з яких має один атом у точці  $(0, 0, 0)$ , а інша — у точці  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  (див. рис. 3.13, що зображує аналогічну алмазну структуру сфалериту).

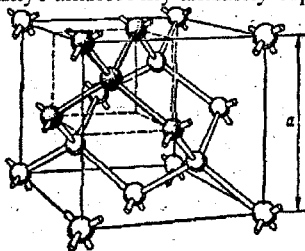


Рисунок 3.11 - Елементарний елемент структури типу алмаз

Кожний з цих двох кубів містить до восьми атомів, чотири з яких розташовані усередині куба; у центрах граней знаходяться шість атомів, кожний з яких одночасно належить двом великим кубам, так що на кожен куб приходить по три атома. Вісім атомів, розташованих у вершинах кожного куба, належать (кожний) вісьмом сусіднім кубам, так що до даного куба відноситься тільки один атом. Таким чином, число атомів, що містяться в одиниці об'єму, дорівнює  $8/a^3$ . Для германія  $a = 5,65754 \cdot 10^{-8}$  см, число атомів в одиниці об'єму дорівнює  $4,45 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>; для кремнію  $a = 5,43072 \cdot 10^{-8}$  см, число атомів дорівнює  $5,00 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>.

Багато бінарних напівпровідникових сполук характеризуються тетраедричною координацією  $sp^3$  атомів, відповідно до якої всі атоми одного компонента (атоми А) повинні знаходитися в центрі тетраедрів, атоми іншого компонента (атоми В) у його вершинах (рис. 3.12, а). Таке строго упорядковане взаємне розташування двох видів атомів можна описати за допомогою двох взаємно проникних тетраедрів; при цьому можливі дві конфігурації: рівнобіжна (рис. 3.12, б) і антипаралельна (рис. 3.12, в). Ці конфігурації тетраедрично розташованих атомів двох видів відрізняються одна від одної елементами симетрії і, отже, дозволяють побудувати два типи ґрат: кубічної сингонії (структура типу сфалериту) і гексагональної сингонії (структура типу вюршиту). Основне розходження між цими структурами полягає в послідовності упакування атомних шарів, причому вона виявляється в розташуванні не найближчих атомів, а більш далеких.

Розглянемо проєкцію одного шару простих тетраедрів на площину креслення (рис. 3.12, г). Дана структура складається із шару атомів А (на рисунку білі кола), потім із шару атомів В й другого шару атомів А (прямокутники), проєкція яких збігається з проєкцією атомів В. Для забезпечення тетраедричної координації всіх атомів тетраедри розташовані таким чином, що проєкції всіх атомів лежать у вузлах

правильної гексагональної сітки, що складається з поперемінних центрованих і нецентрованих трикутників.

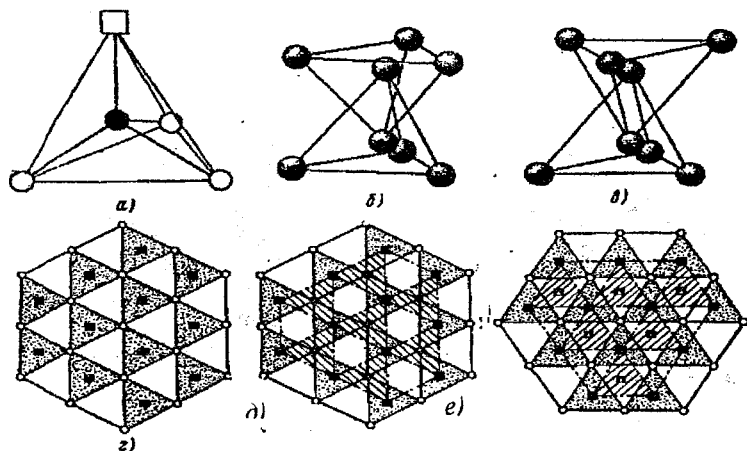


Рисунок 3.12 - Можливі розташування атомів в алмазоподібних напівпровідниках

Проекції рівнобіжних і антипаралельних взаємопроникних тетраедрів представлені на рис. 3.12, *д* і *е*. Структура складається з чотирьох шарів атомів; проекції трьох перших шарів відповідають рис. 3.12, *а* та четвертий шар на рис. 3.12, *б* утворений атомами В (чорні кола). Якщо позначити всі можливі положення проекції через А, В та С, то всі атоми повинні бути нанизані на осі, що проходять через ці точки. Як видно з рисунків, антипаралельне розташування взаємопроникних тетраедрів приводить до чергування шарів А В С А В С ..., що відповідає кубічній сингонії й описує структуру сфалериту; рівнобіжне розташування тетраедрів відповідає гексагональній сингонії з чергуванням атомів А В А В і описує структуру вюрциту.

Структура сфалериту аналогічна структурі алмаза, тільки з тією відмінністю, що в ґратах сфалериту чергуються атоми двох різних елементів. Її можна представити у вигляді двох зміщених гранецентрованих ґрат, одна з яких утворена атомами А, а інша атомами В (рис. 3.13). Формула симетрії  $3L_4^2 4L^3 6\sigma$ ; площини симетрії  $\{110\}$ ; осі симетрії третього порядку  $\langle 111 \rangle$ ; дзеркально-поворотні осі четвертого порядку  $\langle 100 \rangle$ . Симетрія ґрат сфалериту, через наявність у ній атомів двох видів, більш низька, ніж симетрія ґрати алмаза.

У ґратах сфалериту, внаслідок чергування атомів двох видів, відсутня інверсійна симетрія, і це приводить до того, що в кристалах за напрямком  $(111)$  є полярні осі, що у свою чергу приводить до розходження між

площинами  $\{111\}$ . Еквівалентними площинами є грані:  $[\bar{1}\bar{1}1]=[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]=[\bar{1}\bar{1}1]=[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  та грані  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]=[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]=[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]=[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .

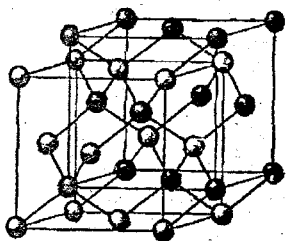


Рисунок 3.13- Структура сфалериту

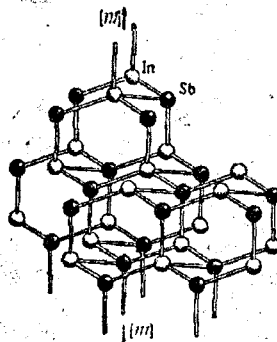


Рисунок 3.14 - Полярність напрямків  $111$  в структурі сфалериту

Полярність напрямків  $\{111\}$  і розходження між площинами  $[111]$  і  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  показані на рис. 3.14. Кристалографічна площина  $[111]$  складається з двох геометричних площин, кожна з яких містить атоми тільки одного виду, у результаті чого на зовнішню поверхню кристалографічних площин виходять атоми А або В. Площини, на зовнішню поверхню яких виходять атоми А, умовно називають поверхнями А; а площини, на зовнішню поверхню яких виходять атоми В - поверхнями В. Відповідно напрямки  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  називають напрямками А, а напрямки  $\{111\}$  - напрямками В. Ідентифікація А і В поверхонь може бути здійснена методом рентгенівської дифракції.

Полярність кристалографічних напрямків  $\{111\}$  обумовлює анізотропію ряду властивостей і процесів, таких як травлення, адсорбція, кристалографічна досконалість граней і їхня мікротвердість, ріст кристалів. Для пояснення ефектів, що спостерігаються, у сполуках  $A^{III}B^V$  була запропонована модель поверхонь А і В. Відповідно до цієї моделі атоми V групи, що населяють поверхні В, використовують для встановлення зв'язку з градами тільки три з наявних п'яти валентних електронів і розпоряджаються таким чином двома електронами, здатними взаємодіяти з частинками зовнішньої фази. Атоми III групи, що населяють поверхні А, використовують усі три валентних електрони на встановлення зв'язку з градами. Отже, поверхні В повинні бути більш реакційно-здатні, чим поверхні А, що і спостерігається на практиці, зокрема при проведенні процесів травлення.

Алмазоподібні сполуки, що складаються з двох видів атомів, не можуть утворювати чисто ковалентні кристали, тому що через різницю електровід'ємностей атомів компонентів у ряді властивостей завжди з'являється іонний компонент зв'язку.

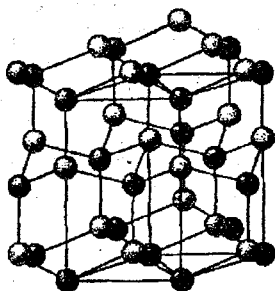


Рисунок 3.15 - Грата вюрциту

Встановлено, що в кристалах зі структурою цинкової обманки сколювання легше всього відбувається уздовж площин  $\{110\}$ , тоді як у кристалах зі структурою алмаза — уздовж площин  $\{111\}$ . Це обумовлено тим, що в структурі цинкової обманки площини  $\{111\}$  утворюються по черзі або тільки III-атомами, або тільки V-атомами. Якщо такі площини протилежно заряджені, то між ними існує електростатичне притягання і розділити їх важко. Однак кожна площина  $\{110\}$  складається з рівної кількості атомів з III і V груп атомів, так що між цими площинами не виникає електростатичних сил, і тому розділити їх відносно легко. Виходячи з даних про характер сколювання, можна зробити деякі висновки про ступінь іонного зв'язку в кристалах сполук III-V. Фосфід галію сколюється тільки по площинах  $\{110\}$ , що вказує на значну частку іонного зв'язку; в антимоніді алюмінію і в арсеніді галію спостерігається слабке сколювання по площинах  $\{111\}$ , що вказує на меншу частку іонного зв'язку; в антимоніді галію, арсеніді індію й антимоніді індію, крім сколювання по площинах  $\{110\}$ , виявлене досить помітне сколювання по площинах  $\{111\}$ , яке означає, що в цих сполуках частка іонного зв'язку ще менша.

На рис.3.15 зображена структура вюрциту, що відноситься до гексагональної сингонії. Її просторова група тотожна щільно упакованим гексагональним гратам, за винятком того, що в ній відсутня дзеркальна площина, перпендикулярна осі С. Вісь С є полярною, і площини  $\{0001\}$  відрізняються одна від одної так само, як площини  $\{111\}$  і  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  у гратах сфалериту.

## Контрольні запитання

1. Які елементи, що містяться по лінії Цинглі таблиці Менделєєва мають властивості металів, а які напівпровідників? Чому?
2. Як визначають електронегативність атома?
3. Чисто бінарне іонне з'єднання має стійку кристалічну ґратку, у якої менший за розміром катіон охоплений більш крупними аніонами (правило Магнуса). Виходячи з цього, знайти відношення радіусів іонів протилежного знаку  $K = \frac{r_k}{r_a}$ , при яких можливе утворення стійких структур з координаційними числами 4, 6 та 8.
4. Як змінюється радіус іона при :
  - а) однаковому заряді зі збільшенням номера елемента;
  - б) збільшенні його негативного заряду;
  - в) збільшенні його позитивного заряду?У чому суть явища поляризації іонів у іонних сполуках елементів?
5. Визначити індекс площин, щільність атомів яких максимальна у кристалі кубічної системи, що має структуру гранецентрованого куба?
6. Яке координаційне число кристалічної ґратки з ковалентним хімічним зв'язком атомів відповідно: третьої, четвертої, п'ятої груп Періодичної системи?
7. Яка суть металевого хімічного зв'язку?
8. Яка взаємодія між молекулами дає найбільшу енергію зв'язку Ван-дер-Ваальса?
9. До яких груп періодичної системи повинні відноситись елементи, що утворюють бінарні сполуки з переважно ковалентним хімічним зв'язком ?
10. Який вплив співвідношення величин атомних радіусів елементів твердого розчину заміщення на період кристалічної ґратки ?
11. Скільки атомів припадає на елементарну комірку:
  - а) об'ємноцентрований куб;
  - б) типу алмаз?

## Література

1. Шубников А.В. Избранные труды по кристаллографии. – М.: Наука, 1976.
2. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990.
3. Желудев И.С. Физика кристаллов и симметрия. – М.: Наука, 1987.
4. Паулинг Л. Природа химической связи. – М.: Госхимиздат, 1947.
5. Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики. – М.: Высш.школа, 1976.
6. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высш.школа, 1976.
7. Власенко А.Н., Співак О.Ю. Матеріалознавство для студентів теплоенергетичних спеціальностей: Навчальний посібник./ МО : науки України – Вінниця: ВДТУ, 2002.

*Навчальне видання*

**Олексій Васильович Грабчак**

**Основи матеріалознавства.**

**Частина I. Основи кристалографії та кристалохімії**

**Навчальний посібник**

Оригінал-макет підготовлено автором

Редактор В.О.Дружиніна

Коректор З.В.Поліщук

Навчально-методичний відділ ВНТУ

Свідоцтво Держкомінформу України

серія ДК №746 від 25.12.2001

21021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, ВНТУ.

Підписано до друку 13.04.04 р.

Формат 29,7x42¼

Друк різнографічний

Тираж 75 прим.

Зам. № 2004-65

Гарнітура Times New Roman

Папір офсетний

Ум. друк. арк. 4.85

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі

Вінницького національного технічного університету

Свідоцтво Держкомінформу України

серія ДК №746 від 25.12.2001

21021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, ВНТУ