

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический университет»

Е.П. Новокрещенова

ВВЕДЕНИЕ
В КРИСТАЛЛОХИМИЮ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2012

УДК 548.5

Новокрещенова Е.П. Введение в кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие / Е.П. Новокрещенова. Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2012. 81 с.

В учебном пособии рассмотрены вопросы определения энергетических характеристик кристаллических решеток с различными типами химической связи, описаны основные типы кристаллических структур, отражена связь физических свойств кристаллов с их структурой и характером химической связи. Приведены контрольные вопросы.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению подготовки бакалавров 210100 «Электроника и микроэлектроника» (профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»), дисциплине «Физическая химия материалов и процессов электронной техники».

Учебное пособие подготовлено в электронном виде в текстовом редакторе MS WORD XP и содержится в файле «Кристаллохимия.docx».

Табл. 12. Ил. 29. Библиогр.: 7 назв.

Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Н. Бормонтов); канд .физ.-мат. наук, доц. Е.П. Николаева

© Новокрещенова Е.П., 2012

© Оформление. ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2012

ВВЕДЕНИЕ

Анализ свойств полупроводниковых материалов, технологические процессы полупроводникового производства базируются на основных представлениях и законах кристаллохимии и физической химии.

Кристаллохимия изучает закономерности расположения атомов в кристаллах, природу химической связи между ними, а также зависимость физических и химических свойств кристаллических веществ от их строения. Она основана на обобщении результатов экспериментальных методов исследования атомной структуры кристаллов, на классических и квантовых теориях химической связи, на расчете энергии кристаллических структур с учетом симметрии кристаллов.

Основные задачи кристаллохимии: систематика кристаллических структур и описание наблюдающихся в них типов химической связи; интерпретация кристаллических структур (выяснение причин, определяющих строение того или иного кристаллического вещества) и их предсказание; изучение связи физических и химических свойств кристаллов с их структурой и характером химической связи.

В современной кристаллохимии сформулированы основные категории этой науки: морфотропия, полиморфизм, политипия и изоморфизм. Сущность этих понятий будет рассмотрена ниже.

1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1.1. Виды химической связи

При сближении атомов до расстояния порядка нескольких ангстрем между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называют валентными.

Различают несколько видов химической связи.

1.1.1. Гомеополлярная (ковалентная) связь

При этой связи у веществ объединение атомов в молекулу достигается за счет электронов, которые становятся общими для пар атомов. Плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами получается наибольшей.

Следует отметить, что перекрытие электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбит, а сопровождается существенным перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. При обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда в

межъядерном пространстве и приводит к возникновению сил притяжения.

В основе гомеоплярной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называют обменными силами, а их энергия — обменной энергией.

Важнейшей особенностью обменных сил является их сильная зависимость от направления спинов электронов, осуществляющих связь между взаимодействующими атомами. Связь будет сильной только в том случае, если спины антипараллельны. Гомеоплярные связи определенным образом ориентированы в пространстве и образуются только между ближайшими соседними атомами.

Молекулы с гомеоплярной связью бывают неполярными или полярными (дипольными) в соответствии с симметричным или асимметричным строением. Молекулы, в которых центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, называют *неполярными*. Если же в молекулах центры противоположных по знаку зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии друг от друга, то такие молекулы называют *полярными* или *дипольными*.

Гомеоплярная связь типична для органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у твердых веществ неорганического происхождения, если их кристаллические решетки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния (SiC) и др

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью. Подтверждением этому является высокая твердость и высокая температура плавления таких веществ как алмаз, карбид кремния.

1.1.2. Гетерополярная (ионная) связь

Ионная связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи реализуется в ионных кристаллах. Типичным примером ионных кристаллов являются галоидные соли щелочных металлов (NaCl, CsI, и др.). В ионном кристалле разноименно заряженные ионы чередуются в узлах решетки. Каждый ион испытывает сильное взаимодействие со стороны соседей.

1.1.3. Металлическая связь

Металлическая связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов (рис. 1.1 а). Притяжение между положительными атомными остовами и электронами обуславливает целостность металла.

Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку в ее основе лежит обобществление внешних валентных электронов.

Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла, и обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя «электронный газ». Не имея локализованных связей, металлические кристаллы (в отличие от ионных) не разрушаются при изменении положений атомов, т.е. им свойственна пластичность (ковкость) при деформациях. Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокой электро- и теплопроводностью.

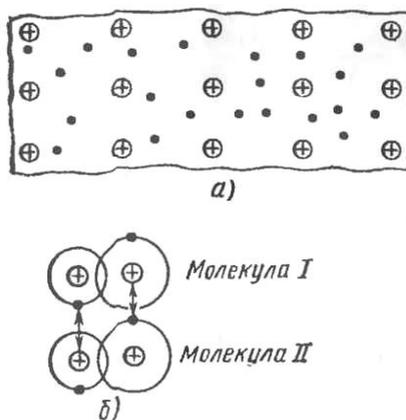


Рис. 1.1. Схема строения металлического проводника (а) и образования межмолекулярной связи Ван-дер-Ваальса (б)

1.1.4. Молекулярная связь

Молекулярная связь или связь Ван-дер-Ваальса, наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах (рис. 1.1 б). В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронных оболочек этих молекул. Подобное притяжение между флуктуирующими электрическими диполями получило название дисперсионного взаимодействия. Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь,

энергия ее примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Поскольку дисперсионное взаимодействие оказывается очень слабым, молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением. Поэтому молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина $T_{пл} = 50 - 52 \text{ } ^\circ\text{C}$).

1.2. Молекулярные и координационные решетки

По характеру химической связи кристаллы можно разделить на четыре основные группы: ионные, ковалентные, металлические и молекулярные кристаллы.

При конденсации атомов меди образуется металлический кристалл с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, в которой каждый атом меди окружен 12 соседями (рис. 1.2). Число периферических атомов (или молекул) вокруг центрального атома называется *координационным числом* (к.ч.). Для меди к.ч.=12 .

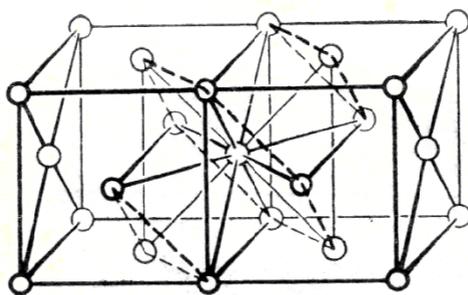


Рис. 1.2. ГЦК решетка

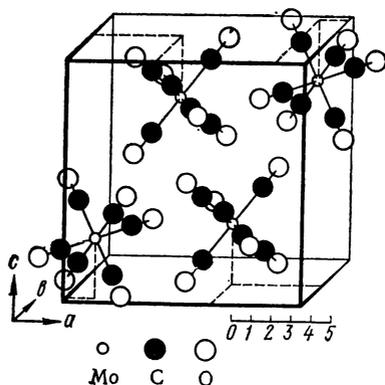


Рис. 1.3. Структура молекулярного кристалла $\text{Mo}(\text{CO})_6$

При конденсации молекул с образованием кристалла иногда молекулярная структура сохраняется (рис.1.3):



Однако более частым случаем является отсутствие молекулярной структуры в кристалле:



В решетке NaCl (рис.1.4 а) каждый ион одного знака равномерно связан с шестью ионами другого, к.ч. = 6. Молекул в кристалле нет. Такой кристалл называется координационным ионным.

В кристаллохимии принято обозначать вещество, находящееся в газовой фазе, в круглых скобках, в кристаллическом состоянии – в квадратных.

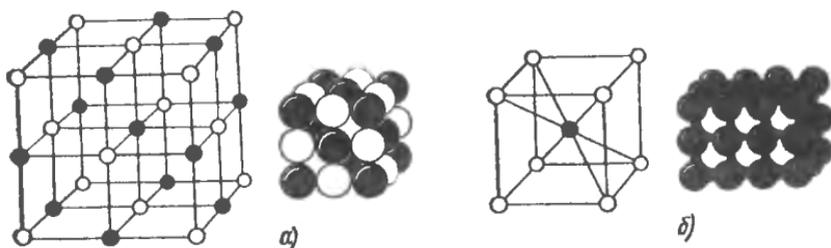


Рис. 1.4. Структуры типа NaCl (а) и CsCl (б)

При конденсации Si образуется координационный кристалл с четырьмя ковалентными связями, к.ч. = 4 (рис.1.5).

Ионные, ковалентные и металлические решетки образуют класс *координационных* решеток, в которых силы связи между центральным атомом и всеми соседями в координационной сфере одинаковы и молекулы в решетке отсутствуют.

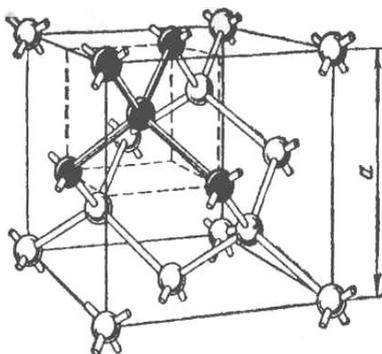


Рис. 1.5. Структура типа алмаза

Рассмотрим элементарную ячейку кристалла NaCl (рис.1.4 а). Будем считать, что в центре ячейки расположен ион Na^+ и от него распространяется сферическая волна. Она

достигает первого слоя из 6 ионов Cl^- в центрах граней куба (к.ч. = 6). Форма фигуры из 6 анионов – октаэдр. Второй слой состоит из 12 катионов Na^+ в центрах ребер (к.ч. = 12); третий слой – из 8 анионов Cl^- в вершинах куба (к.ч. = 8) и далее: в четвертой сфере к.ч. = 6, в пятой сфере к.ч. = 24 и т.д. Образуется структура из множества концентрических разнозаряженных многогранников.

В молекулярных кристаллах наблюдается локальная анизотропия связей: внутримолекулярные силы намного превышают межмолекулярные.

Количественной характеристикой внутримолекулярной связи является энергия диссоциации молекулы на атомы D_{AA} или D_{AB} , например, $A_2 = A + A$ или $AB = A + B$ при стандартной температуре (в кДж/моль).

Количественная характеристика межмолекулярных сил является энергия испарения (сублимации) 1 моля S_{AA} или S_{AB} при той же температуре.

В типичных молекулярных решетках (H_2 , O_2 , N_2) энергия диссоциации превышает энергию сублимации в сотни раз, например, для H_2 $D_{AA} = 436$ кДж/моль, $S_{AA} = 0,904$ кДж/моль, $m_{AA} = D_{AA}/S_{AA} = 482$. Большое значение коэффициента m_{AA} (от 10 до 500) характеризует молекулярный характер решетки.

В координационных решетках $m_{AA} \approx 1$. В координационных решетках связь между центральным атомом или ионом и всеми соседями в первой координационной сфере одинаковы, одинаковы и межатомные расстояния.

В ионных решетках наблюдаются средние координационные числа: 6 с отклонениями до 8 и 4, вызванными взаимодействием электронных оболочек. К.ч. = 8 (рис.1.4 б) вызвано дополнительным притяжением оболочек больших ионов (CsCl , CsBr , CsI) под действием дисперсионных сил. К.ч. = 4 обусловлено поляризацией электронной оболочки аниона электронной оболочкой катиона (CdS , ZnS), при этом харак-

тер связи становится более ковалентным. Энергетическая прочность ионных решеток составляет 500 – 900 кДж/моль.

Для типичных *ковалентных решеток* характерны малые координационные числа - 4 (алмаз, кремний) или 2/4 (куприт Cu_2O). В структуре алмаза электронные связи направлены из центра тетраэдрического координационного многогранника к его вершинам под углом $109^\circ 28'$. Энергетическая прочность двухэлектронной связи, выраженная энергией сублимации с образованием одноатомного газа, составляет от 210 до 710 кДж/моль (для кремния – 427 кДж/моль, для алмаза – 711 кДж/моль).

Металлы образуют *металлические решетки* с высокими координационными числами: 12 (плотные упаковки) и 8 (объемоцентрированная кубическая решетка – ОЦК - рис.1.6). Энергия сублимации металлов составляет значения от 84 до 830 Дж/моль.

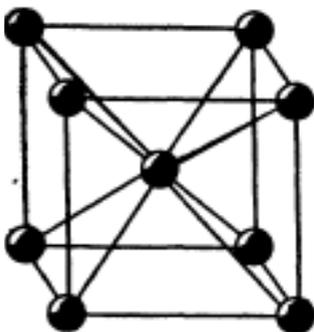


Рис. 1.6. ОЦК решетка

Инертные газы в кристаллическом состоянии имеют плотные упаковки – гексагональную (He) или кубическую (Ne, Ar, Xe, Kr) с к.ч. = 12. Связь в них осуществляется силами Ван-дер-Ваальса (дисперсионными силами), энергетическая прочность которых очень мала: от нескольких кДж/моль

до их долей. Дисперсионные силы возрастают с увеличением объема атома и числа наружных электронов в нем; при этом возрастают температуры плавления и кипения.

По величине энергии сублимации межмолекулярные связи в *молекулярных решетках* близки к связям в решетках кристаллических инертных газов с тем же числом электронов: $S_{N_2} = 5,56$ кДж/моль, $n = 14$ электронов; $S_{Ar} = 6,3$ кДж/моль, $n = 18$ электронов.

1.3. Распределение электронной плотности в кристалле

Ионная связь обусловлена в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов.

Степень ионизации атомов, образующих ионный кристалл, велика, поэтому электронные оболочки ионов соответствуют электронным оболочкам атомов инертных газов. Нейтральные атомы лития и фтора имеют электронные оболочки: $Li^0 : 1s^2 2s^1$; $F^0 : 1s^2 2s^2 2p^5$; а ионизированные атомы – $Li^+ : 1s^2$; $F^- : 1s^2 2s^2 2p^6$, что соответствует атомам He и Ne. Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки, распределение зарядов в них сферически симметрично. Поэтому и распределение зарядов каждого иона в ионном кристалле приближенно обладает сферической симметрией, которая незначительно нарушается в области соприкосновения соседних тронная плотность. В области между ионами наблюдается низкая электронная плотность

Распределение электронной плотности в кристалле экспериментально подтверждается рентгеновским анализом.

При образовании ковалентной связи плотность электронного заряда между атомами большая, т.к. валентные электроны являются «общими». Вторым ярко выраженным свойством ковалентной связи является ее пространственная направленность. Она возникает потому, что результирующее электронное облако, образуемое валентными электронами,

несферично и вытянуто вдоль определенных направлений. ионов.. Для образования ковалентной связи требуется перекрытие электронных облаков взаимодействующих атомов, поэтому атомы оказываются ориентированными друг относительно друга. Ковалентная связь возникает при перекрывании атомных орбиталей неспаренных валентных электронов, имеющих антипараллельные спины.

Связи, образуемые атомами, имеющими в валентной оболочке электроны одного типа, называются «чистыми», например, в H_2 происходит наложение атомных орбиталей s-электронов.

Связи, образуемые атомами, имеющими валентные электроны разного типа (s, p, d...), называются смешанными или гибридными.

Связи, которые дают максимальное перекрывание по прямой, соединяющей центры атомов, называются σ - связями. Все простые однократные связи являются σ - связями: в молекуле H_2 связи образуют s-s электроны, в HCl – s-p электроны, Cl_2 – p-p электроны.

Если в молекуле образуются кратные связи (двойные, тройные), то между атомами образуются одна σ -связь и одна или две π -связи, перпендикулярные σ -связям. π -связи слабее, чем σ -связи. На рис. 1.7 изображено образование σ - и π -связей.

На рис. 1.8 показано образование простых и кратных связей атомом углерода.

Атом углерода может осуществить четыре σ -связи (этан) под углом $109^{\circ}28'$, или три σ -связи под углами 120° и одну π -связь, им перпендикулярную (этилен), либо две σ -связи под углом 180° и две π -связи, им перпендикулярные (аллен). С точки зрения кратных связей атом углерода не является тетраэдрическим.

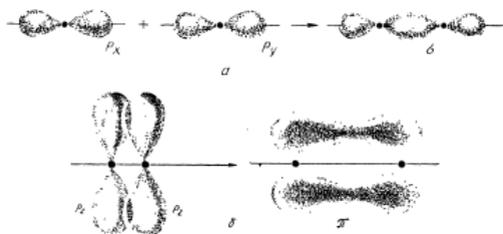


Рис. 1.7. Схема перекрывания валентных р-электронов: а - образование σ -связи; б - боковое перекрывание двух р-орбиталей при образовании π -связи

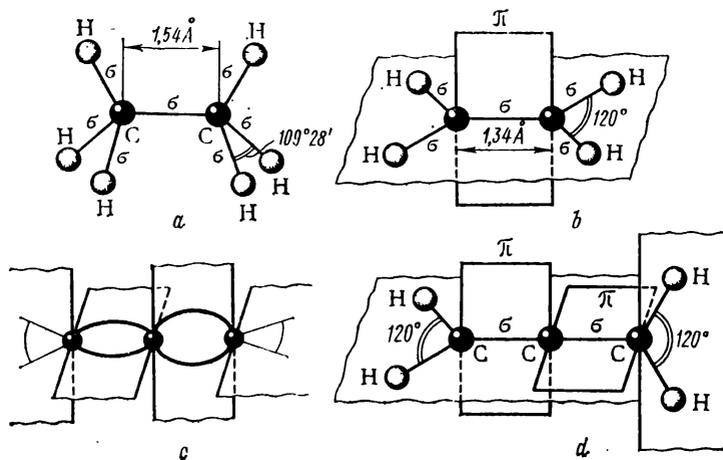


Рис.1.8. Схема связей: а - в этане, б - в этилене, с, d - в аллене

1.4. Электроотрицательность

Между кристаллами с ковалентным и ионным типами связей имеется непрерывный ряд кристаллов с промежуточными типами связи. Оценить, в какой степени данная связь является ковалентной или ионной, можно величиной x , названной Полингом электроотрицательностью (электронегативностью). Она характеризует способность атома к присоединению электрона. Если электроотрицательности атомов А и В равны, $\Delta x = x_A - x_B = 0$, то связь будет ковалентной. Чем больше Δx , тем больше доля ионного состояния.

Электроотрицательность атома пропорциональна сумме первого потенциала ионизации и энергии присоединения электрона. В табл. 1.1 приведены электроотрицательности различных элементов.

Таблица 1.1

Электроотрицательности элементов

Элемент	x	Элемент	x	Элемент	x	Элемент	x
H	2,1	Na	0,9	K	0,8	Sr	1,0
Li	1,0	Mg	1,2	Ca	1,0	Y	1,3
Be	1,5	Al	1,5	Sc	1,3	Zn	1,6
B	2,0	Si	1,8	Ti	1,6	Sn	1,7
C	2,5	P	2,1	Ge	1,7	Sb	1,8
N	3,0	S	2,5	As	2,0	Te	2,1
O	3,5	Cl	3,0	Se	2,4	I	2,4
F	4,0			Br	2,8		
				Rb	0,8		

Полинг предложил кривую зависимости доли ионного состояния или степени ионности связи от Δx – рис.1.9.

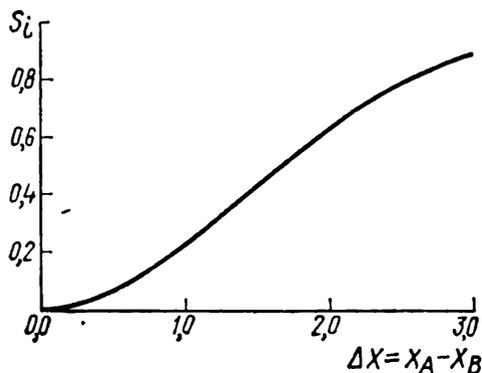


Рис. 1.9. Кривая Полинга – доля ионной составляющей химической связи в зависимости от разности электроотрицательностей элементов

Значения $\Delta\chi$ является одним из критериев выбора модели химической связи, по которой можно оценить энергетическую прочность кристаллической решетки и рассчитать период решетки, используя для этого значения атомных или ионных радиусов элементов соединения. Если доля ионности связи составляет до 10 %, то связь можно считать ковалентной, если доля ионности более 20 %, можно использовать модель ионного кристалла.

1.5. Расчет энергетической прочности ионной решетки

В ионном кристалле ион одного знака окружает слой противоположно заряженных ионов, затем следует слой ионов того же знака и т.д. Рассмотрим ионный кристалл типа NaCl (рис. 1.4 а), в первой координационной сфере которого находятся 6 ионов противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{1} =$

$a/2$, где R - расстояние между центрами ионов, a – период кубической решетки; во второй координационной сфере находятся 12 ионов того же знака на расстоянии $R\sqrt{2}$, в третьей сфере – 8 ионов противоположного типа на расстоянии $R\sqrt{3}$ и т.д.

Энергия кулоновского взаимодействия центрального иона со всем его окружением будет выражаться суммой

$$U = - \frac{e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = - A \frac{e^2}{R}. \quad (1.1)$$

В сумме слагаемых, записанных в скобках, числителем являются координационные числа, знаменателем – относительные радиусы первой, второй и далее координационных сфер.

Величина A , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от структуры, но не зависит от периода решетки. Она называется постоянной Маделунга в честь ученого, впервые (в 1918 г.) рассчитавшего такие суммы для наиболее важных решеток.

Постоянные Маделунга для различных структур приведены в табл. 1.2.

Энергия кулоновского взаимодействия ионов в изолированной молекуле равна $-\frac{e^2}{R}$, (т.е. $A = 1$). В кристалле энергия взаимодействия возрастает примерно на 75 %.

Если заряды ионов отличны от 1, например, для кристалла $M^{+Z}X^{-Z}$, энергия кулоновского взаимодействия равна

$$U = - A \frac{e^2 Z^2}{R} \quad (1.2)$$

При сближении ионов помимо энергии притяжения следует учитывать энергию сил отталкивания.

Для любого типа взаимодействия атомов потенциальная энергия складывается из энергий притяжения и отталкивания – рис.1.10.

Таблица 1.2

Константы Маделунга для различных структур

Структурный тип	К.ч. и форма полиэдра	A
CsCl, куб.	8, куб	1,7627
NaCl, куб.	6, октаэдр	1,7476
NiAs, гекс., c/a = 1,30	6, октаэдр и тригональная призма	1,665
ZnS, куб.	4, тетраэдр	1,638
PtS, тетр., c/a = 1	4, плоский квадрат	1,605

Природа химической связи одина для всех типов кристаллов: это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояния, когда перекрываются электронные оболочки.

Для кристаллов с любым типом химической связи результирующая энергия взаимодействия может быть записана в виде *обобщенной функции Ми*

$$U = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^p} \quad (p > m) \quad , \quad (1.3)$$

где первое слагаемое соответствует энергии притяжения, второе – отталкивания.

При $m = 1$ и $p = 5 - 12$ формула (1.3) соответствует сильному взаимодействию и выражает энергию в ионном кри-

сталле; при $m = 6$ и $p = 12$ соответствует наиболее слабому взаимодействию и выражает энергию молекулярных кристаллов, в которых силами взаимодействия являются дисперсионные силы (силы Ван-дер-Ваальса).

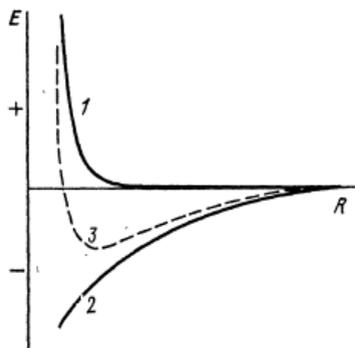


Рис.1.10. Потенциальная энергия взаимодействия для любого типа химической связи в зависимости от межатомного расстояния: 1 – отталкивания, 2 – притяжения, 3 - суммарная энергия

Энергия отталкивания может быть выражена и через экспоненциальную функцию, тогда

$$U = -\frac{a}{R^m} + B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right), \quad (1.4)$$

где ρ является некоторой константой.

Для ионного кристалла с учетом формулы (1.1) выражения для энергии (1.3) и (1.4) имеют вид

$$U = -\frac{Ae^2}{R} + b/R^n, \quad (1.5)$$

$$U = -\frac{Ae^2}{R} + B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right). \quad (1.6)$$

В состоянии равновесия энергия решетки минимальна, для равновесного межатомного расстояния R_0 выполняется условие экстремума

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R=R_0} = \frac{Ae^2}{R_0^2} - \frac{nb}{R_0^{n+1}} = 0, \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R=R_0} = \frac{Ae^2}{R_0^2} - \frac{1}{\rho} B \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = 0. \quad (1.8)$$

Это позволяет исключить константы b и B и перейти к уравнениям

$$U = -\frac{Ae^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = -\frac{Ae^2}{R_0} \frac{n-1}{n}, \quad (1.9)$$

$$U = -\frac{Ae^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (1.10)$$

Уравнение (1.9) называется уравнением *Борна-Ланде*, а (1.10) – *Борна-Майера*. Неизвестные параметры отталкивания n и ρ могут быть определены из данных по сжимаемости кристаллов, которая связана со второй производной $\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}$. Величина n изменяется от 6 для галогенидов Li до 13 для галогенидов Ag . Для не очень малых ионов щелочных металлов ($NaCl$, KCl) $n = 9$. Среднее значение ρ оказалось более постоянным и равным $(0,035 \pm 0,005)$ нм, при средних значениях межатомных расстояний $R_0 = 0,3$ нм, энергия отталкивания составляет около $1/10$ энергии решетки.

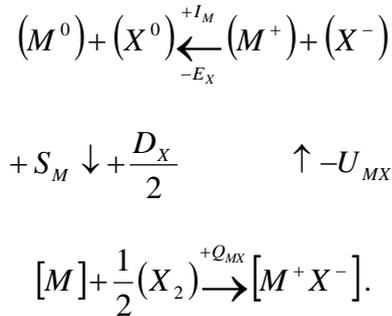
Энергетическая прочность решетки рассчитывается для 1 моля и берется с обратным знаком:

$$U = \frac{e^2 Z_1 Z_2 A N_0}{R_0} \frac{n-1}{n}, \quad (1.11)$$

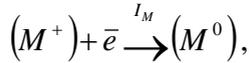
где Z_1, Z_2 – заряды ионов, N_0 – число Авогадро. Формула (1.11) называется *уравнением Борна*.

Энергетическая прочность решетки – это та энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно удаленных ионов. Еще один способ определения энергетической прочности ионного кристалла – использование для расчета кругового процесса *Борна – Габера*.

Запишем цикл Борна – Габера для ионного кристалла MX , где M – атом металла, X – атом галогена. В квадратных скобках обозначены вещества в кристаллическом состоянии, в круглых скобках – вещества в газообразном состоянии. Рядом со стрелками, показывающими переход из одного состояния в другое, записаны энергетические изменения: энергия, выделяемая системой, считается со знаком (+), а затрачиваемая – со знаком (-):



Для того, чтобы кристалл $[M^+ X^-]$ разложить на ионы (M^+) и (X^-) , требуется затратить энергию решетки U_{MX} ; при превращении ионов в нейтральные атомы выделяется энергия ионизации катиона I_M , а энергия E_X , равная средству галогена к электрону, затрачивается:



при конденсации атомов металла освобождается энергия сублимации S_M , а при образовании молекулы (X_2) из двух атомов галогена – выделяется энергия диссоциации молекулы на атомы D_X . (Круговой процесс записывается для одного атома галогена в соответствии с химической формулой кристалла). Наконец, из кристалла металла $[M]$ и газообразного галогена (X_2) снова возникает исходный кристалл $[M^+ X^-]$ с освобождением теплоты образования кристалла из простых веществ Q_{MX} .

Так как в круговом процессе нет потерь энергии, составим баланс энергии:

$$-U_{MX} + I_M - E_X + S_M + \frac{D_X}{2} + Q_{MX} = 0,$$

откуда

$$U_{MX} = Q_{MX} + \frac{D_X}{2} + S_M - E_X + I_M. \quad (1.12)$$

Все величины, стоящие в правой части равенства, могут быть определены экспериментально (из таблиц физико-химических величин). Поэтому такой метод определения энергии решетки называется «экспериментальным».

Энергия образования кристалла из простых веществ Q_{MX} с точностью до знака совпадает с энтальпией их образования из простых веществ $\Delta H_{298}^0 : Q_{MX} = -\Delta H_{298}^0$.

Для всех энергетических величин расчет ведется на 1 моль вещества, поэтому энергию сродства к электрону и энергию ионизации из электроновольт переводят в джоули на моль. $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Умножив на число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, получим $96,48 \text{ кДж/моль}$.

Если заряд аниона отличен от единицы, то вместо E_X надо записать энергию присоединения n электронов $\sum_n E_{nX}$,

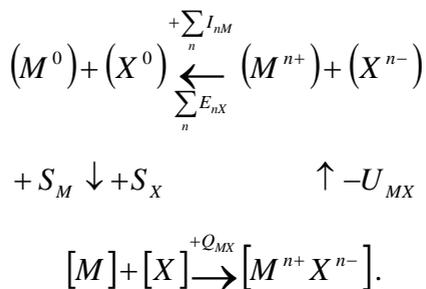
при этом знак перед $\sum_n E_{nX}$ изменится на противоположный,

так как энергия выделяется лишь при присоединении одного электрона к нейтральному атому, а при присоединении двух и более электронов энергия затрачивается. Например, для кислорода $E_1 = 1,46 \text{ эВ}$ (средство к электрону); а при присоединении двух электронов $\sum (E_1 + E_2) = -6,7 \text{ эВ}$.

Если заряд катиона отличен от единицы, то вместо I_M нужно взять сумму энергий ионизации $\sum_n I_{nM}$.

Круговой процесс записывается для всех ионов, которые входят в химическую формулу кристалла, например, для кристалла $[M^{2+} X_2^{1-}]$ в круговом процессе будут участвовать один атом металла и два атома галогена.

Если второй компонент не образует молекулы, а находится в твердом состоянии, например, сера, то вместо D_X следует брать S_X :



Формула для расчета прочности решетки примет вид

$$U_{MX} = Q_{MX} + S_M + S_X + \sum_n I_{nM} + \sum_n E_{nX} . \quad (1.13)$$

1.6 . Ионные радиусы

По кратчайшему расстоянию в кристаллической решетке атомы или ионы касаются друг друга. Межионное (кратчайшее) расстояние R_0 в ионном кристалле представляют как сумму радиусов катиона r_k и аниона r_a : $R_0 = r_k + r_a$.

Существуют различные таблицы ионных радиусов, например, Гольдшмидта (эмпирические), Полинга (теоретические), Захариасена («эмпирико-теоретические») и др.

Значение ионного радиуса для одного и того же атома зависит от заряда иона: у катионов с увеличением заряда ионный радиус уменьшается, а у анионов – наоборот, возрастает.

Для большинства ионных решеток структура зависит от соотношения ионных радиусов. Кулоновское взаимодействие между ионами является ненаправленным и ненасыщенным.

Ненасыщенность проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т.е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом, т.е. создать плотную упаковку. Поэтому координационное число растет с увеличением размера катиона – рис.1.11.

Пределы изменения отношения радиуса катиона к радиусу аниона $k = r_k/r_a$, рассчитанные Магнусом и Гольдшмидтом для структур с различными координационными числами, приведены в таблице 1.3.

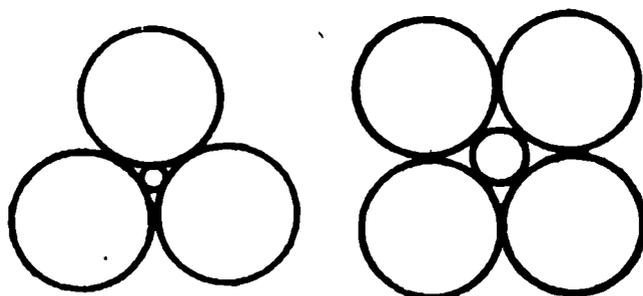


Рис. 1.11. Связь между конфигурацией атомов в координационной сфере и отношением ионных радиусов $k = r_k/r_a$

Таблица 1.3

Связь отношения ионных радиусов с координационными числами ионных решеток

Координационное число	Конфигурация ионов	Отношение радиусов $k = r_k/r_a$
3	Треугольник $AХ_3$	$0,153 \leq k \leq 0,225$
4	Тетраэдр $AХ_4$	$0,225 \leq k \leq 0,414$
6	Октаэдр $AХ_6$	$0,414 \leq k \leq 0,732$
8	Куб $AХ_8$	$0,732 \leq k \leq 1,0$
12	Плотная кубическая или гексагональная	1,0

Ионные радиусы зависят от координационного числа.

Координационное число записывается в виде нижнего индекса у ионного радиуса, например, r_4 , r_6 , r_8 , r_{12} .

Обычно в таблицах указываются радиусы для к.ч. = 6, что соответствует решетке типа NaCl.

Уменьшение к.ч. приводит к уменьшению ионных радиусов: при переходе от к.ч. = 12 к к.ч. = 6 – на 12 %, от к.ч. = 8 к к.ч. = 6 – на 4 %, от к.ч. = 4 к к.ч. = 6 увеличивается на 6 % .

Далеко не все структуры подчиняются правилу отношения ионных радиусов . Особенно это касается ионов с большими зарядами (Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , I^{+7}), т.к. такие большие заряды энергетически невыгодны. Факт образования одними и теми же веществами модификаций с разными к.ч. свидетельствует о том, что проблема образования структур не может быть сведена к упаковке шаров данного диаметра.

1.7. Уравнение А.Ф. Капустинского

Расчет энергетической прочности ионной решетки по уравнению Борна (1.11) возможен, если известен тип кристаллической решетки и межионное расстояние R_0 . Если структура кристалла неизвестна, то оценить энергию решетки можно по эмпирическому уравнению Капустинского

$$U = 1070,9 \frac{mZ_k Z_a}{r_k + r_a} \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], \quad (1.14)$$

где m – число ионов в химической формуле кристалла; Z_k и Z_a – заряды ионов; r_k и r_a – ионные радиусы катиона и аниона по Гольдшмидту в ангстремах.

1.8. Атомные радиусы

В решетках с неионным характером связи (т.е. в атомных решетках) нельзя пользоваться значениями ионных радиусов. Для них существуют таблицы атомных радиусов.

Для нахождения атомного радиуса из значения периода решетки a простого вещества определяют кратчайшее расстояние $2r$ между двумя атомами в решетке и делят его пополам (по кратчайшему расстоянию атомы касаются друг друга).

Для кристалла меди с решеткой ГЦК (рис. 1.2) $a = 0,3608$ нм, кратчайшее межатомное расстояние равно половине диагонали грани куба: $2r = a\sqrt{2}/2$, откуда для кристалла меди $r_{12} = 0,1275$ нм. Индекс 12 указывает координационное число, т.к. атомные радиусы зависят от к.ч.

Уменьшение координационного числа приводит к снижению атомного радиуса, которое может быть выражено следующим рядом, в котором r_{12} принят за 1:

$$r_{12} = 1,0; r_8 = 0,97; r_6 = 0,94; r_4 = 0,98 - 0,9.$$

Если записать аналогичную зависимость для ионных радиусов, то получится ряд, в котором радиусы сильнее зависят от к.ч.:

$$r_{12} = 1,0; r_8 = 0,92; r_6 = 0,88; r_4 = 0,82.$$

Значения атомных радиусов нельзя принимать за радиусы изолированных атомов в газообразном состоянии.

Атомные радиусы называются «металлическими» и «ковалентными».

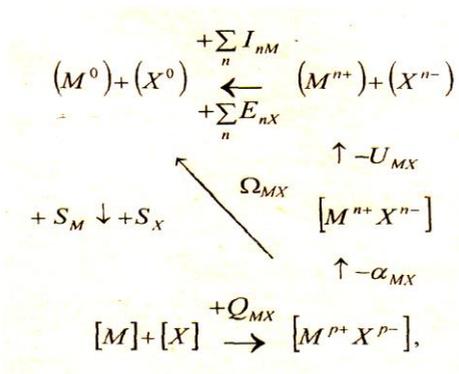
1.9. Расчет энергетической прочности атомной решетки

Для расчета энергии атомной решетки модель ионного кристалла непригодна, т.е. уравнения Борна и Капустинского применять нельзя, а также нельзя рассчитать энергию по круговому процессу Борна-Габера.

Энергетическую прочность кристаллических решеток с неионным характером связи можно оценить через *энергию атомизации* Ω – энергию удаления в бесконечность (сублимации) атомов кристаллической решетки химического соедине-

ния или простого вещества с образованием одноатомного пара в основном состоянии, взятую с обратным знаком.

Энергия атомизации может быть определена из кругового процесса:



где α_{MX} – энергия перехода из идеального ионного состояния с целочисленными зарядами (n – целое число) на ионах к реальному, например, ковалентному с небольшими дробными зарядами p^+ и p^- ; Q_{MX} – тепловой эффект образования кристалла MX из простых веществ; S_M , S_X – энергии сублимации металла и неметалла.

Энергия атомизации Ω_{MX} определяется из левой части кругового процесса (из правой части можно увидеть отличие энергии ионной решетки U_{MX} от энергии атомной Ω_{MX}):

$$\Omega_{MX} = Q_{MX} + S_M + S_X \quad (1.15)$$

или

$$\Omega_{MX} = Q_{MX} + S_M + \frac{D_X}{2}, \quad (1.16)$$

если второе вещество (неметалл) образует молекулу.

В формуле (1.15) S_M и S_X можно заменить на Ω_M и Ω_X .

Приведенный круговой процесс для определения энергии атомизации в отличие от процесса Борна-Габера не имеет собственного имени.

Контрольные вопросы

1. Объясните влияние типа химической связи на свойства кристаллов.
2. Что называется координационным числом?
3. Укажите координационное число для кремния.
4. Какие кристаллические решетки называются координационными?
5. Что является характеристикой внутримолекулярной связи в молекулярных решетках?
6. Что является характеристикой межмолекулярной связи в молекулярных решетках?
7. Перечислите особенности ковалентной связи.
8. В чем отличие σ - и π - связей?
9. Что можно определить по кривой Полинга?
10. Объясните физический смысл постоянной Маделунга.
11. Как рассчитать энергетическую прочность ионной решетки?
12. Что выражает обобщенная функция Ми?
13. В чем отличие уравнения Борна-Ланде от уравнения Борна-Майера?
14. Объясните физический смысл уравнения Борна.
15. Что можно рассчитать через круговой процесс Борна-Габера?
16. Что обозначают I_M , E_X , S_M , S_X , D_X , Q_{MX} в круговом процессе Борна-Габера?

17. От чего зависит структура ионного кристалла?
18. В чем отличие атомных радиусов от ионных?
19. Как можно рассчитать атомный радиус атома?
20. Для кристаллов с каким типом связи применимо уравнение Капустинского?
21. Чем отличаются радиусы r_{12} и r_4 ?
22. Как рассчитывается энергетическая прочность решеток с неионным характером связи?
23. Объясните физический смысл энергии атомизации.
24. Объясните, почему ионные кристаллы стремятся образовать структуру с плотной упаковкой?
25. Почему ковалентные кристаллы образуют структуры с низкими координационными числами?
26. Можно ли считать атомный радиус как радиус изолированного атома?
27. Можно ли считать ионный радиус как радиус изолированного атома?

2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

2.1. Способы описания и изображения атомного строения кристалла

2.1.1. Кристаллы

Периодичность структуры является наиболее характерным свойством кристаллов. В периодической решетке всегда можно выделить *элементарную ячейку*, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего кристалла. Образование каким-либо элементом или соединением определенной пространственной решетки в основном зависит от размеров атомов и электронной конфигурации их внешних оболочек.

Русский ученый Е. С. Федоров почти за 40 лет до того, как были найдены методы рентгеноструктурного анализа, рассчитал возможные расположения частиц в кристаллических решетках различных веществ и предложил 230 пространственных групп. Геометрически возможны лишь 14 различных пространственных решеток, получивших название решеток Браве и являющихся основой шести кристаллических систем, приведенных в табл. 2.1 и на рис. 2.1. Иногда считают ромбоэдрическую, или тригональную, систему ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) самостоятельной седьмой системой.

Если атомы расположены только в вершинах элементарной ячейки, то решетка называется *примитивной* или *простой*. Если атомы есть и на гранях или в объеме ячейки, то решетка будет сложной (например, базо-, объемо- и границентрированной).

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных кристаллов — монокристаллов или состоять из совокупности большого числа мелких кристалликов (зерен).

Таблица 2.1

Пространственные решетки кристаллических систем

Кристаллическая система	Пространственная решетка	Соотношение между осевыми углами и осявыми единицами
1. Триклинная	I – простая	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2. Моноклинная	II – простая III – базоцентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
3. Ромбическая или орторомбическая	IV – простая V – базоцентрированная VI – объемноцентрированная VII – гранецентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Гексагональная	VIII – простая IX – ромбоэдрическая	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
5. Тетрагональная	X – простая XI – объемноцентрированная	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. Кубическая	XII – простая XIII – объемноцентрированная XIV – гранецентрированная	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

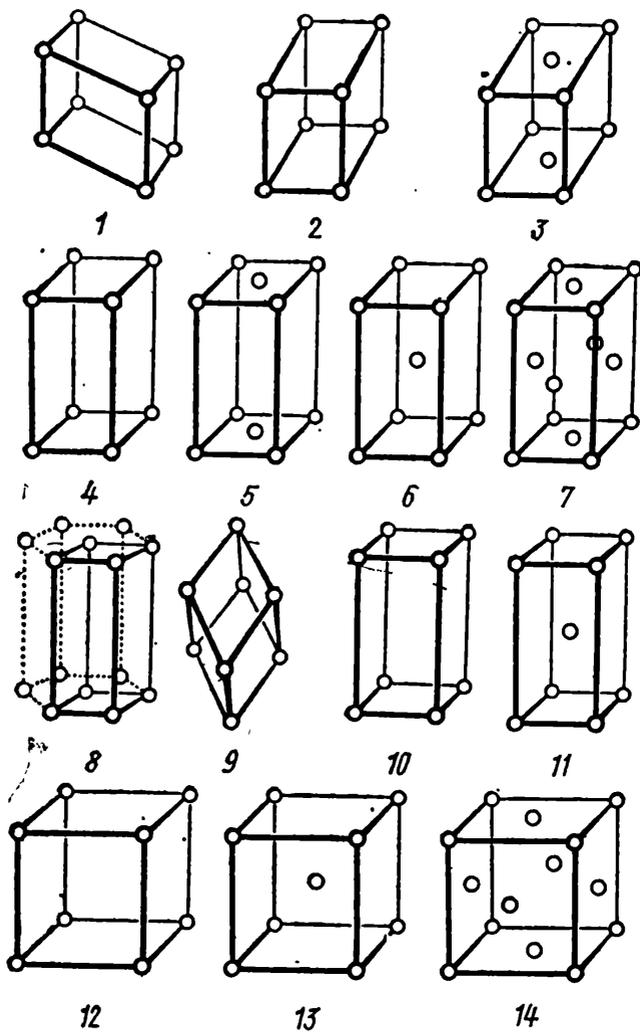


Рис. 2.1. Решетки Браве

В случае поликристалла в пределах каждого зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границах раздела регулярное расположение частиц нарушается.

Монокристаллы характеризуются анизотропией свойств. В поликристаллических телах анизотропия в большинстве случаев не наблюдается, однако с помощью специальной обработки могут быть получены текстурированные материалы с ориентированным расположением кристаллов.

Так как монокристаллы анизотропны, то при определении электрических, механических и других свойств необходимо указывать расположение кристаллографических плоскостей и направления в кристаллах. Для этого используют индексы Миллера.

2.1.2. Индексы Миллера

Пусть плоскость отсекает на осях координат отрезки OA , OB и OC (в единицах периода решетки). Рассчитаем обратные им величины $H = 1/OA$, $K = 1/OB$, $L = 1/OC$ и определим наименьшие целые числа с таким же соотношением, как $H : K : L = h : k : l$. Целочисленные (hkl) называются индексами Миллера плоскости.

В кубических кристаллах индексы (100) относятся к плоскости, параллельной осям Y и Z ; индексы (010) — к плоскости, параллельной осям X и Z , а (001) — к плоскости, параллельной осям X и Y . В кристаллах с ортогональными осями эти плоскости вместе с тем перпендикулярны соответственно осям X , Y и Z .

Для обозначения направлений в кристалле применяют индексы в виде наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора, параллельного данному направлению. В отличие от обозначения плоскостей их пишут в квадратных скобках. В кубических кристаллах эти направ-

ления перпендикулярны плоскости с теми же индексами. Положительное направление оси X обозначают $[100]$, положительное направление оси Y — $[010]$, отрицательное направление оси Z — $[00\bar{1}]$, диагональ куба — $[111]$ и т.д. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений приведены, на рис. 2.2.

Плоскости, отсекающие равные отрезки, но расположенные в других октантах, эквивалентны в кристаллографическом и физико-химическом отношениях. Они образуют совокупность эквивалентных плоскостей — $\{hkl\}$ или систему плоскостей, у которых h, k, l могут быть записаны в любом порядке и с любым числом минусов перед индексами. Минус записывается над индексом.

Положение направления в пространственной решетке может быть легко определено координатами атома, ближайшего к началу координат и лежащего на данном направлении.

Совокупность эквивалентных направлений или система направлений обозначается $\langle hkl \rangle$, где h, k, l могут быть записаны в любом порядке и с любым числом минусов: $\langle 100 \rangle$ - совокупность направлений, параллельных всем ребрам куба; $\{100\}$ - совокупность плоскостей, параллельных всем граням куба.

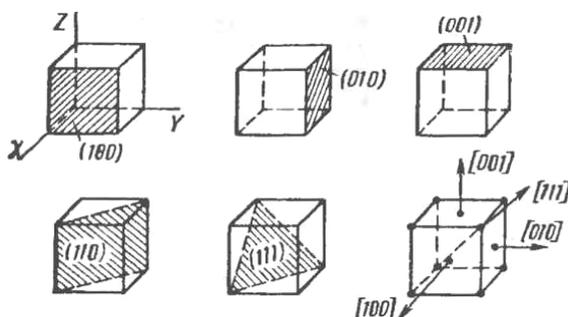


Рис. 2.2. Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера

2.1.3. Примеры решения задач

Пример 1. Определить индексы плоскости, отсекающей на осях решетки отрезки $A = 1$, $B = 2$, $C = -4$.

Отношения величин, обратных отрезкам, $1/A : 1/B : 1/C = 1/1 : 1/2 : 1/(-4)$. Доводим это отношение до отношения трех целых чисел, умножая на общий знаменатель 4, дополнительными множителями будут 4 и 2. $1/A : 1/B : 1/C = 4 : 2 : (-1)$.

Это и будут искомые h , k , l . Индексы плоскости $(4\bar{2}1)$.

Пример 2. Определить отрезки, которые отсекает на осях решетки плоскость (023) .

Записываем величины, обратные индексам плоскости: $1/0$, $1/2$, $1/3$. Умножаем на общий знаменатель, равный 6 (доводим отрезки до целых чисел). Отрезки, отсекаемые плоскостью на осях, будут равны $A = \infty$, $B = 3$, $C = 2$. Эта плоскость будет параллельна оси x , так как $A = \infty$.

2.1.4. Полиморфизм

Некоторые твердые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такое свойство материалов называют *полиморфизмом*, а отвечающие им кристаллические структуры называют полиморфными формами или *аллотропными* модификациями вещества.

Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, принято обозначать буквой α ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают соответственно буквами β , γ и т.д.

Полиморфизм широко распространен среди технических материалов и имеет важное значение для их обработки и эксплуатации.

Классическим примером полиморфизма является низкотемпературное превращение белого олова (β -Sn) в серое (α -Sn), известное в технике как «оловянная чума».

Практический интерес представляет полиморфизм углерода — существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Однако при повышении давления устойчивость алмаза растет, а графита падает, и при достаточно высоких давлениях алмаз становится более устойчивым. Если при этом повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. На этом принципе основано получение искусственных алмазов. В Советском Союзе их промышленное производство началось в 1961 г. Синтез проводят под давлением порядка 10^{10} Па при температуре на уровне 2000 °С. Получаемые таким образом искусственные алмазы имеют более высокую прочность и твердость, нежели природные кристаллы.

2.1.5. Изоморфизм

Изоморфизм – это свойство химически и геометрически близких атомов и ионов и их сочетаний замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя кристаллы переменного состава.

Изоморфные кристаллы кремния и германия образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Оба этих вещества кристаллизуются в структуре алмаза, период решетки германия $a = 0,565$ нм, кремния $a = 0,542$ нм, различие в периодах составляет менее 4 %, поэтому возможно образование твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью, в которых атомы германия и кремния располагаются в узлах алмазной решетки.

Плотность, период решетки, твердость в изоморфном ряду смешанных кристаллов Si – Ge меняются линейно. Под-

бором различных изоморфных составов удастся варьировать области рабочих температур и электрофизические параметры для этих и других твердых растворов полупроводниковых соединений.

2.1.6. Стекла и другие аморфные тела

Минимальному значению свободной энергии соответствует кристаллическое состояние твердых тел. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно в процессе затвердевания. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды.

Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют *аморфными*. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения.

Наглядным примером аморфных веществ могут служить стекла и многие пластики.

В стеклах при отсутствии периодичности в строении можно наблюдать определенный *ближний порядок*, т.е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома (т.е. расположение атомов в первой координационной сфере), тогда как в кристаллах сохраняется *дальний порядок*.

Стеклообразное состояние можно рассматривать как состояние сильно переохлажденной жидкости, т.е. жидкости с очень высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Однако такое состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому при отжиге может

происходить «расстекловывание» материала, т.е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние.

2.2. Плотные упаковки

Объяснение строения кристаллов основано на представлениях о плотных упаковках. Для устойчивости кристаллической структуры требуется условие минимума его потенциальной энергии.

Одним из факторов, уменьшающих потенциальную энергию, является плотнейшая упаковка. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки свойственна всем типам кристаллических структур, но сильнее всего она выражена в металлических и ионных структурах, где связи ненаправлены.

Если рассматривать атомы в кристалле как касающиеся шары, то наиболее плотно уложить их можно двумя способами, которые соответствуют кубической и гексагональной упаковкам. В одной плоскости задача имеет одно решение: вокруг центрального шара располагаются шесть шаров в вершинах правильного шестиугольника – рис. 2.3, а. Следующий ряд (сверху) надо укладывать на первый так, чтобы центры тяжести шаров попадали в промежутки между шарами первого ряда (в лунки) - рис.2.3, а – пунктир. Центры тяжести шаров второго ряда показаны черными кружками. До сих пор упаковка по кубическому и гексагональному типу совпадают.

Если шары третьего ряда (снизу от первого) уложить так, что их центры тяжести совпадут с центрами тяжести шаров верхнего ряда – рис.2.3, b, то получится плотнейшая гексагональная упаковка.

Если шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся на позиции, отмеченные белыми кружками на рис.2.3, a, то получим плотнейшую кубическую упаковку рис. 2.3, c. На рис. 2.3, d и e показано расположение атомов

первой координационной сферы в плотнейшей гексагональной и плотнейшей кубической упаковках.

В гексагональной упаковке треугольники верхнего и нижнего оснований повернуты в одну и ту же сторону, а в кубической – в разные. В гексагональной плотнейшей упаковке шары верхнего и нижнего рядов занимают «черные» позиции, а «белые» позиции остаются свободными. В результате по всей вертикали, проходящей через белые позиции, сохраняются незанятые места – люки, похожие на шахты лифтов. По этим люкам может происходить диффузия примесей. В кубической упаковке шары второго и третьего рядов поочередно занимают то белые, то черные позиции, уничтожая сквозные люки.

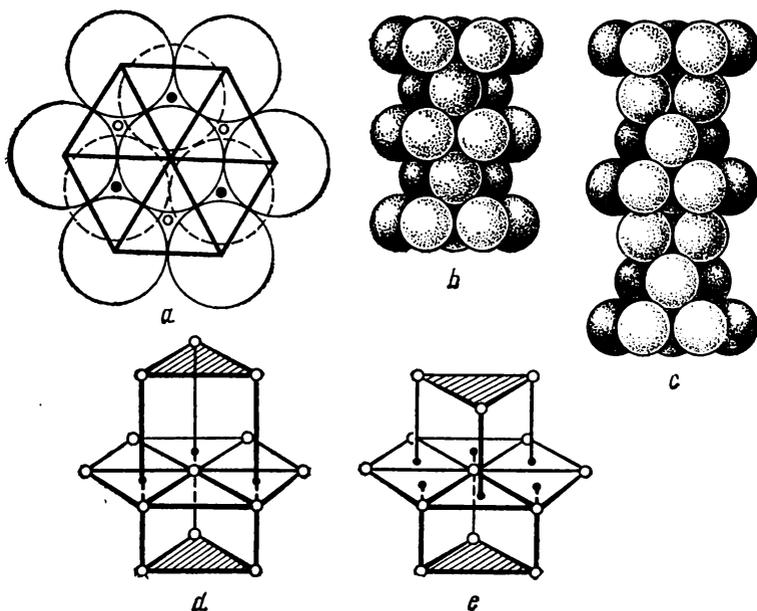


Рис.2.3. Плотные упаковки

В гексагональной упаковке чередуются два по-разному уложенных слоя АВАВАВ, а в кубической упаковке – три слоя АВСАВС.

Гексагональная плотная упаковка (ГПУ) изображена на рис. 2.4.

Элементарная ячейка ГПУ получится, если из шестигранной призмы вырезать третью часть: это призма, в основании которой лежит ромб с углом в 120° . Атомы расположены в вершинах призмы и один – внутри (в лунке, образованной тремя атомами, лежащими в основании призмы). Каждый атом окружен 12 соседями: шестью в той же плоскости, тремя снизу и тремя сверху (координационное число равно 12).

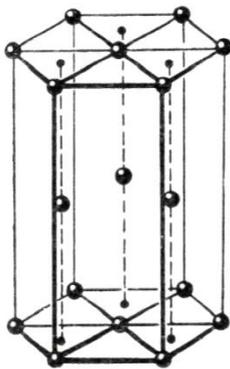


Рис.2.4. Плотнупакованная структура ГПУ

В ГПУ отношение высоты призмы к размеру в основании $c/a = 1,633$. ГПУ характерна для металлов Mg, Be, Zn, Cd, Tl, Ti, Zr, Hf, Sr и др.

Плотнейшая кубическая упаковка не сразу ассоциируется с гранцентрированной кубической элементарной ячейкой

(ГЦК) – рис. 2.5: для этого нужно рассмотреть две смежные элементарные ГЦК ячейки. Центральный атом шестиугольника лежит на середине смежной грани двух ячеек и имеет 12 соседей (расположение атомов в вершинах правильного шестиугольника выделено пунктиром, а также выделены два треугольника, соответствующие рис. 2.3).

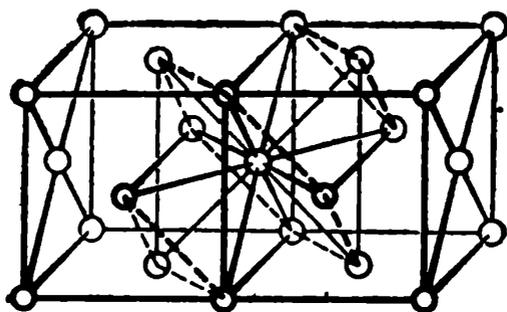


Рис.2.5. Плотнупакованная структура ГЦК

Плотнупакованные слои перпендикулярны направлениям $\langle 111 \rangle$ - пространственным диагоналям куба. В этой структуре все плоскости $\{111\}$ плотнупакованные, а лежащие в этих плоскостях направления $\langle 110 \rangle$ - диагонали граней - имеют наибольшую линейную плотность расположения атомов. Координационное число, так же, как в ГПУ, равно 12.

Плотнупакованной структурой ГЦК обладают металлы Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ -Fe, Ca, Tl, Nb, α -Co, Ni, Pd, Ir, Pt и др.

Независимо от типа плотной упаковки (ГЦК или ГПУ) при помещении атома в лунку, образованную тремя атомами, расположенными в плоскости предыдущего слоя, центры всех четырех атомов образуют тетраэдр, показанный на рис. 2.6.

Центр тетраэдра является междуузлем (промежуточной позицией между атомами в элементарной ячейке). Междуузлия плотных упаковок бывают двух типов: октаэдрические и тетраэдрические (рис. 2.6 изображает тетраэдрическое междуузлие).

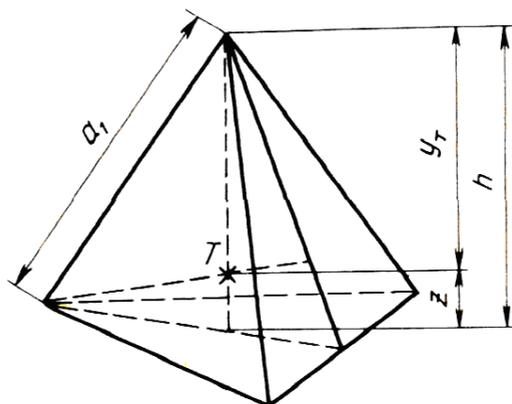


Рис.2.6. Тетраэдр, образуемый в плотной упаковке

На рис. 2.7 показано октаэдрическое междуузлие ГЦК решетки.

Октаэдрические междуузлия располагаются в центрах 12 ребер и в центре элементарной ячейки; всего их на одну элементарную ячейку приходится $12/4 + 1/1 = 4$ (каждое междуузлие на ребре принадлежит четырем смежным элементарным ячейкам). Число их совпадает с числом атомов, приходящихся на элементарную ячейку: $8/8 + 6/2 = 4$ (в вершинах куба 8 атомов, каждый из которых принадлежит 8 элементарным ячейкам, расположенные на шести гранях куба атомы принадлежат двум соседним ячейкам).

Тетраэдрические междоузлия располагаются в центрах 8 октантов (кубов с ребром, равным $a/2$, то есть объемом, равным $1/8$ объема ячейки), всего их имеется в элементарной ячейке $8/1 = 8$, вдвое больше, чем позиций атомов. На рис. 2.8 показаны все междоузлия ГЦК решетки.

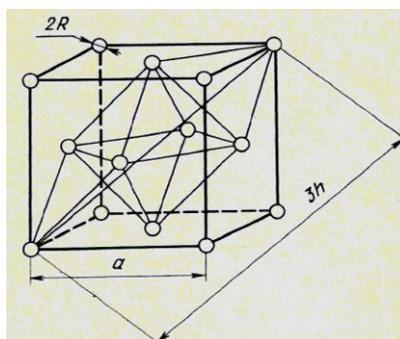


Рис.2.7. Октаэдрическое междоузлие в ГЦК решетке
(a - период решетки)

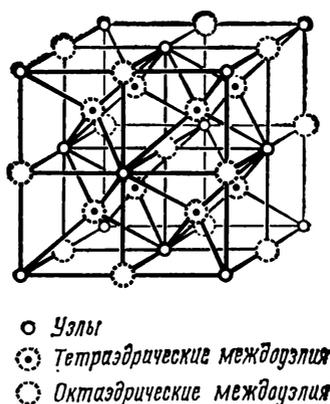


Рис.2.8. Октаэдрические и тетраэдрические междоузлия в ГЦК решетке

Из геометрических соображений можно рассчитать радиусы шаров, которые помещаются в октаэдрические и тетраэдрические междоузлия ГЦК решетки с радиусом атома R и периодом решетки a – рис. 2.5 и рис.2.6.

Результаты расчета сведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Расчет размеров тетраэдрических и октаэдрических междоузлий в ГЦК решетке

Параметр	Формула для расчета
Период кристаллической решетки	$a = 2R\sqrt{2}$
Сторона тетраэдра	$a_1 = 2R = 0,71 a$
Высота тетраэдра	$h = 2R\sqrt{2/3}$
Длина пространственной диагонали куба	$D = 3h = 2R\sqrt{6} = a\sqrt{3}$
Расстояние от центра тетраэдра до основания	$z = R/\sqrt{6} = 0,41R = 0,145a$
Расстояние от центра тетраэдра до вершины	$Y_T = h - z = 3/\sqrt{6} R = 0,433a$
Расстояние от центра октаэдра до вершины	$Y_O = R\sqrt{2}$
Радиус тетраэдрического междоузлия	$r^T = Y_T - R = 0,225R$
Радиус октаэдрического междоузлия	$r^O = Y_O - R = 0,414R$

Очень велика роль междоузлий в протекании различных физических процессах: атомы могут смещаться в междоузлия, диффундировать, передвигаясь по ним.

Позиции в междоузлиях могут целиком или частично быть занятыми атомами других элементов, что приводит к изменению свойств и к образованию других структур. Атомные структуры таких соединений удобно описывать на основе теории плотных упаковок.

Из бинарных соединений в кубической плотной упаковке с заполнением соответственно октаэдрических и тетраэдрических междоузлий кристаллизуются NaCl и ZnS (сфалерит) и многие им изоморфные вещества.

Другая модификация ZnS (вюрцит) имеет структуру, построенную на основе ГПУ, в которой заполнены тетраэдрические междоузлия. Исключительное многообразие структур на основе плотных упаковок обнаружено в полиморфных и политипных модификациях карбида кремния SiC

Теория плотных упаковок позволила расшифровать ряд сложных структур минералов, металлических соединений и сверхпериодических структур.

В пустотах между атомами плотных упаковок металлов могут располагаться Si, C, O, H, N, образуя силициды, карбиды, окислы, гидриды, нитриды.

Образование твердых растворов внедрения определяется возможностью размещения растворяемых атомов в тетра- и октаэдрических междоузлиях.

Принцип плотной упаковки остается справедливым и для ионных соединений: анионы образуют плотную упаковку, а катионы размещаются в междоузлиях.

Различие в плотных упаковках появляется в расположении атомов третьего слоя (например, при росте кристалла атом может занять не свою, а соседнюю лунку), поэтому в ГЦК решетке могут появляться гексагональные области.

Нарушение последовательности в расположении плотноупакованных атомных плоскостей называется *дефектом упаковки*, это поверхностный (двумерный) дефект. Ввиду близости упаковок ГПУ и ГЦК некоторые металлы образуют обе структуры: Ca, Ni, Co.

2.3. Политипизм

Политипия (политипизм) – явление, характерное для некоторых плотноупакованных и слоистых структур.

Политипы – это структуры, построенные из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Наиболее ярко политипизм проявляется в карбиде кремния. Кроме карбида кремния политипия встречается в графите, молибдените MoS_2 , PbS_2 и других веществах со слоистой структурой.

2.4. Основные типы кубических структур

Основные типы кубических структур изображены на рис. 2.9. При описании структур приводят координационные числа – к.ч., через дробь обозначают к.ч. для двух соседних атомов; также указывают кратность элементарной ячейки – число атомов, приходящихся на одну ячейку.

Если атомы располагаются только в вершинах ячейки, то решетка простая (примитивная), на нее приходится $8/8 = 1$ атом (атомы расположены в восьми вершинах ячейки, каждый из них принадлежит восьми элементарным ячейкам).

Как было показано выше, на ГЦК элементарную ячейку приходится 4 атома, поэтому она называется четырехкратно примитивной.

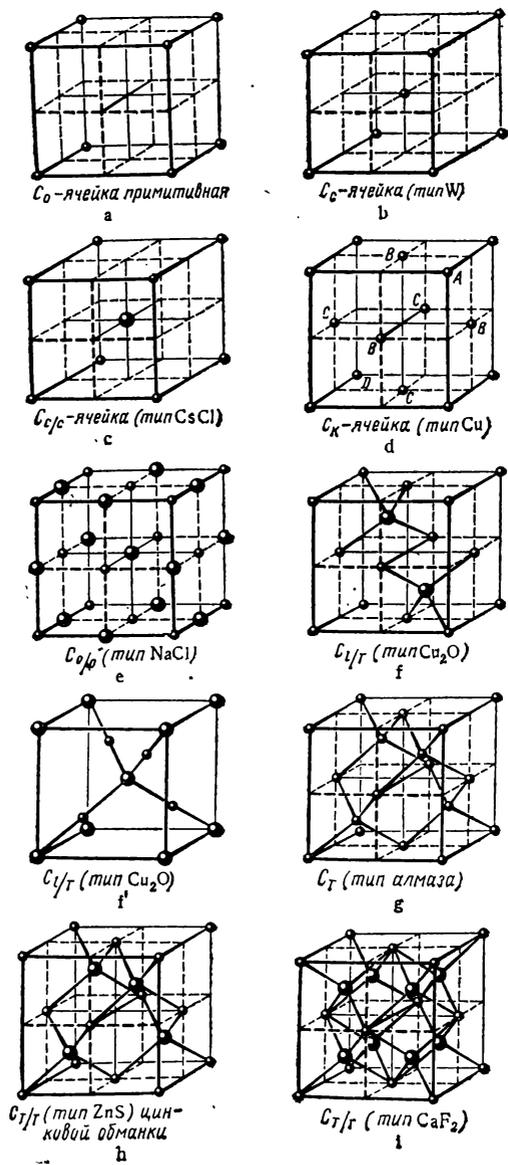


Рис. 2.9. Элементарные ячейки кубических структур

Рассмотрим основные типы структур, используя обозначения рис .2.9 :

a – примитивная, к.ч. – 6/6, такую решетку имеет только одно вещество α -Po, который при 36 °С переходит в β -Po с ромбоэдрической решеткой;

b – объемцентрированная двукратно примитивная, к.ч. – 8/8, обычно она называется ОЦК, такую решетку имеют W, щелочные металлы, V, Nb, Ta и др.;

c – объемцентрированная двукратно примитивная типа CsCl, к.ч. – 8/8, такую структуру имеют CsBr, CsI, RbCl и др. (решетку можно представить как две простые кубические подрешетки: одна из ионов Cs^+ , другая – из ионов Cl^- , встроенные друг в друга и сдвинутые на половину пространственной диагонали куба);

d – ГЦК четырехкратно примитивная типа меди, к.ч. – 12/12;

e – решетка типа NaCl: в ГЦК решетку нужно встроить такую же так, чтобы точка $\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$ первой решетки совпала с точкой $[[000]]$ второй (в двойных квадратных скобках записывают координаты узлов кристаллической решетки) , это соответствует сдвигу второй решетки на половину пространственной диагонали куба первой или, что равносильно, узел второй решетки $[[000]]$ поместить в точку $\left[\frac{1}{2}00\right]$ первой, это соответствует сдвигу второй решетки на половину ребра куба первой; таким образом получается решетка с восьмикратно примитивной элементарной ячейкой, к.ч. – 6/6, в которой будут заняты все четыре октаэдрические междуузлия, такую решетку имеют многие ионные кристаллы, полупроводники PbS, PbSe, PbTe и др.;

f – решетка типа куприта Cu_2O :если в ГЦК решетке из атомов меди заполнить атомами кислорода два тетраэдрических междуузлия в центрах двух октантов по одной простран-

ственной диагонали, то получится решетка шестикратно примитивная, к.ч. – 4/2;

f – решетка типа куприта Cu_2O , построенная на основе ОЦК решетки: в ОЦК решетку из атомов кислорода вставить 4 атома меди в центрах четырех октантов посередине между атомами кислорода в тетраэдрический координационный многогранник, такое представление решетки куприта чаще всего встречается в литературе; структуру куприта имеют соединения Ag_2O , Li_2O и др.;

g – решетка типа алмаза: в ГЦК решетку встроить такую же так, чтобы $[[000]]$ атом второй занял позицию $[[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$ первой, то есть это две ГЦК решетки, вставленные друг в друга и сдвинутые одна относительно другой на четверть пространственной диагонали куба, или это ГЦК решетка, в которой 4 из 8 тетраэдрических междоузлия (в шахматном порядке – через одно) заняты атомами того же сорта); решетка восьмикратно примитивная, к.ч. – 4/4, такую решетку имеют кремний, германий, серое олово;

h – решетка типа сфалерита (цинковой обманки ZnS): решетка, построенная по принципу алмазной, но вторая ГЦК решетка состоит из атомов другого сорта, решетка восьмикратно примитивная, к.ч. – 4/4; такую решетку имеют полупроводники типа A^3B^5 , A^2B^6 и др.;

i – решетка типа флюорита CaF_2 : в ГЦК решетку из атомов одного элемента встроить две такие же из атомов другого элемента так, что нулевой атом второй решетки займет позицию $[[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$ первой, а нулевой атом третьей – позицию $[[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$ первой, это соответствует заполнению всех восьми тетраэдрических междоузлий в ГЦК решетке из атомов одного типа атомами другого типа; решетка с двенадцатикратно примитивной элементарной ячейкой, к.ч. – 8/4; такую структуру имеют полупроводники Mg_2Si , Mg_2Ge и др.

2.5. Основные типы гексагональных структур

Помимо ГПУ важной гексагональной структурой является решетка типа вюрцита ZnS . Для ее построения надо совместить две ГПУ решетки: одну из атомов серы, вторую из атомов цинка таким образом, чтобы нулевая точка второй центрировала тетраэдр атомов первой решетки – рис.2.10.

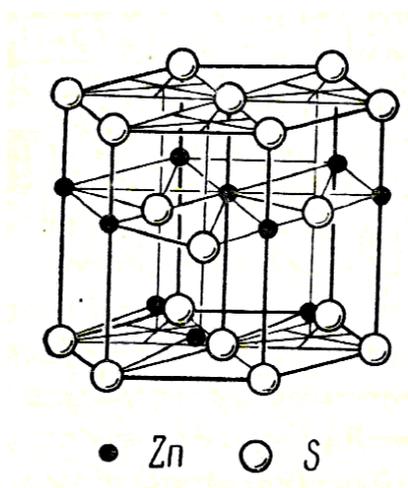


Рис.2.10. Решетка типа вюрцита

Строение первой координационной сферы (тетраэдр) в вюрците, сфалерите и алмазе одинаковы, так как они построены на основе плотных упаковок.

Решетка сфалерита так же, как и вюрцит, может быть построена из двух ГЦК, вставленных друг в друга по принципу тетраэдрической координации.

Решетка вюрцита имеет четырехкратно примитивную элементарную ячейку, к.ч. – $4/4$. Такая решетка характерна для полупроводниковых соединений типа A^2B^6 .

Элементарная ячейка вюрцита изображена на рис. 2.11.

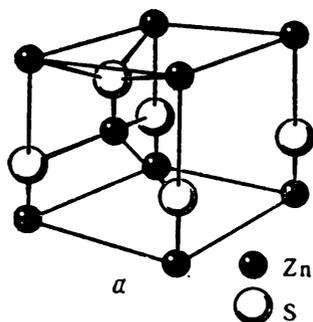


Рис. 2 .11. Элементарная ячейка вюрцита

Гексагональной слоистой решеткой характеризуется структура графита – рис. 2.12. В графите расстояния между атомами в плоскости сеток равны 0,142 нм, а между плоскостями – 0,335 нм (в алмазе расстояния между атомами равны 0,154 нм).

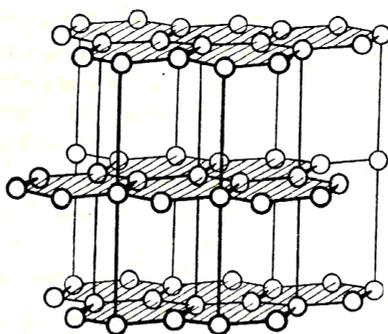


Рис.2.12. Структура графита

Более сложные гексагональные структуры наблюдаются у арсенида никеля NiAs – рис.2.13. Каждый атом никеля окружен 6 атомами мышьяка, расположенными в вершинах октаэдра, а каждый атом мышьяка – 6 атомами никеля, расположенными в вершинах тригональной призмы; к.ч. = 6/6. Решетка такого типа характерна для антимонидов, сульфидов, селенидов, теллуридов различных металлов.

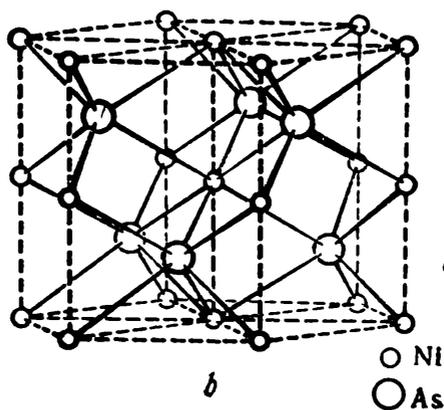


Рис.2.13. Структура арсенида никеля

2.6. Способы описания кристаллических структур

Многообразие встречающихся в природе кристаллических структур может быть описано несколькими способами:

- первый способ: элементарной ячейкой кристаллической решетки;
- второй способ: элементарной ячейкой Бравэ и базисом решетки. Базисом решетки называется минимальное число атомов (ионов) или групп атомов (ионов), связанных с узлами

решетки Бравэ, транслируя которые можно построить всю кристаллическую решетку. Базис задается координатами атомов;

– третий способ: совокупностью взаимопроникающих решеток. Сложные решетки можно представить себе в виде нескольких подрешеток (решеток Бравэ), вставленных друг в друга и смещенных в каком-либо направлении на некоторое расстояние;

– четвертый способ: в терминах плотнейших упаковок. Сложные структуры могут быть описаны через заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот в плотнейших упаковках.

Выбор метода представления сложных кристаллических решеток определяется представлениями удобства и наглядности.

Одна из важнейших кристаллических решеток – решетка *типа алмаза*. Ее имеют Ge, Si и серое олово (α -Sn). Элементарная ячейка содержит 8 атомов. Координационное число алмаза равно 4. Базис решетки алмаза состоит из двух атомов, имеющих координаты $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$, решетка Бравэ – ГЦК. Решетку можно представить как две ГЦК решетки (решетки Бравэ), вставленных друг в друга и сдвинутых на четверть пространственной диагонали. Решетку алмаза можно представить как ГЦК решетку, в которой 4 из 8 тетраэдрических междоузлий (в шахматном порядке – через одно) заняты атомами того же сорта.

В соответствии с типами химической связи различают металлические, ионные, ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы, поэтому кристаллические решетки могут состоять либо из атомов, либо из ионов.

При подсчете числа частиц, приходящихся на элементарную ячейку сложных кристаллических решеток, пользуют-

ся термином «число структурных единиц», под которым понимают суммарное число разнородных частиц. В ионных кристаллах это суммарное число катионов и анионов, в ковалентных и ионно-ковалентных кристаллах – суммарное число катионных и анионных элементов. В полупроводниковых соединениях типа A^3B^5 , A^2B^6 и A^1B^7 принято считать A – катионным элементом, а B – анионным элементом.

Расположение атомов в кристаллической решетке *сфалерита* (кубической модификации цинковой обманки ZnS) подобно расположению атомов в структуре алмаза, но одна ГЦК решетка образована атомами цинка (катионный элемент), а вторая – атомами серы (анионный элемент). Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 8. Координационное число как для катионного, так и для анионного элементов равно 4. Кристаллическую решетку сфалерита удобно описывать третьим и четвертым способами.

Гексагональной модификацией ZnS является кристаллическая решетка *вюрцита*, которая может быть легко описана третьим способом как две ГПУ решетки, одна из атомов Zn , другая из атомов S , вставленные друг в друга таким образом, чтобы нулевая точка второй решетки центрировала тетраэдр атомов первой решетки. Строение первой координационной сферы в вюрците и сфалерите одинаково.

Решетку сфалерита так же, как и вюрцита, можно построить из двух решеток плотных упаковок – ГЦК, вставленных друг в друга таким образом, чтобы нулевая точка второй решетки центрировала тетраэдр атомов первой.

Координационное число в вюрците для катионного и анионного элементов равно 4.

Решетка типа сфалерита характерна для многих полупроводниковых соединений типа A^3B^5 и некоторых соединений типа A^2B^6 , а вюрцита – для соединений типа A^2B^6 . Некоторые из соединений типа A^2B^6 , SiC могут существовать в двух кристаллических модификациях, в этом случае сфалерит является низкотемпературной модификацией, а вюрцит – высокотемпературной.

Кристаллическая решетка *каменной (поваренной) соли NaCl*: элементарная ячейка содержит 4 иона натрия (катиона) и 4 иона хлора (аниона), т.е. содержит 8 структурных единиц, координационное число равно 6 как для катиона, так и для аниона. Решетку NaCl можно представить как ГЦК решетку Бравэ с базисом из двух разноименных ионов с координатами $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1/2\ 0\ 0]]$.

Решетку NaCl можно представить как две ГЦК решетки, одна из ионов Na, другая – из ионов Cl, вставленные друг в друга и сдвинутые на половину ребра куба (или сдвинутые на половину пространственной диагонали куба).

Решетку NaCl можно представить как ГЦК решетку из ионов Na, все октаэдрические междоузлия которой заполнены ионами хлора (и наоборот). Решетку типа NaCl имеют многие ионные кристаллы, некоторые окислы (MgO, MnO и др.), полупроводниковые соединения типа A^4B^6 (PbS, PbSe, PbTe).

Кристаллическая решетка *хлористого цезия CsCl* может быть представлена как ОЦК решетка, составленная из разноименных ионов: ионы Cs – в вершинах куба, а ион Cl – в центре (или наоборот).

Эту же решетку можно представить как две простые кубические решетки, одна из ионов Cs, другая – из ионов Cl, вставленные друг в друга и смещенные на половину пространственной диагонали.

Решетка CsCl легко представляется как простая кубическая решетка (Бравэ) с базисом из двух разноименных ионов с координатами $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 2. Координационное число для катионов и анионов равно 8. Решетка CsCl характерна для многих галогенидов (цезия, аммония, рубидия) и других соединений.

Кристаллическая решетка *флюорита* CaF_2 удобно описывается в терминах плотнейших упаковок: в ГЦК решетке, образованной ионами кальция, заполнены все восемь тетраэдрических междоузлий ионами фтора. Решетка флюорита может быть представлена как ГЦК решетка с базисом из трех атомов: кальция с координатами $[[0\ 0\ 0]]$ и фтора с координатами $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$ и $[[3/4\ 3/4\ 3/4]]$ (или $[[3/4\ 1/4\ 1/4]]$). Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 12. Координационное число для ионов кальция 8, для ионов фтора 4. Структуру типа флюорита имеют соединения BaF_2 , Mg_2Si , Ma_2Ge и др.

Кристаллическая решетка *перовскита* $CaTiO_3$ (метатитаната кальция), изображенная на рис.2.14, состоит из атомов трех сортов. Атомы кальция и титана образуют две простые кубические подрешетки, сдвинутые относительно друг друга на половину пространственной диагонали. Атомы кальция и кислорода образуют ГЦК решетку. Таким образом, каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кальция – двенадцатью атомами кислорода. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку перовскита, равно 5. В структуру перовскита кристаллизуются сегнетоэлектрики, например, $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и антисегнетоэлектрики – $NaNbO_3$, $BaZrO_3$ и $PbHfO_3$.

Кристаллическая решетка *куприта* Cu_2O может быть представлена как ОЦК решетка из атомов кислорода, в кото-

рой 4 атома меди размещены в центрах четырех из восьми октантов (через один – в шахматном порядке), так что каждый атом меди располагается посередине между двумя атомами кислорода в вершине и центре куба. Таким образом, каждый атом кислорода окружен 4 атомами меди, а каждый атом меди – двумя атомами кислорода. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку куприта, равно 6. Структуру куприта имеют соединения Ag_2O , Li_2O и др.

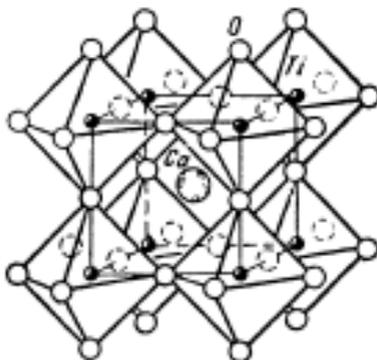


Рис. 2.14. Структура перовскита

2.7. Координационное число и плотность упаковки

Плотность упаковки – это доля объема кристаллической решетки, занятая атомами.

Плотность упаковки можно рассчитать как отношение объема касающихся шароподобных атомов, приходящихся на элементарную ячейку, к объему всей ячейки; обычно плотность упаковки выражают в процентах.

Кратчайшее расстояние между центрами двух шаров в элементарной ячейке равно двум радиусам шара – $2r$. Объем шара $V = 4/3\pi r^3$, объем шаров, входящих в элементарную ячейку, $V_n = 4/3n \pi r^3$, где n – кратность элементарной ячейки. Если объем элементарной ячейки V_0 , то плотность упаковки равна $P = (V_n/V_0) \cdot 100 \%$.

Если период решетки равен a , то $V_0 = a^3$, решение задачи сводится к выражению атомного радиуса через период решетки, для конкретной структуры следует определить кратчайшее межатомное расстояние, например, в алмазе $2r = a \sqrt{3}/4$ (кратчайшее расстояние, равное двум атомным радиусам, составляет четверть пространственной диагонали куба).

В табл. 2.3 приведены результаты расчета плотности упаковки для различных структур.

Таблица 2.3

Плотность упаковки для различных структур

Тип решетки	К. ч.	Атомный радиус r	Кратность ячейки n	$P, \%$
Алмаз	4	$a\sqrt{3}/8$	8	34
Кубическая примитивная	6	$a/2$	1	52
ОЦК	8	$a\sqrt{3}/4$	2	68
ГЦК	12	$a\sqrt{2}/4$	4	74
ГПУ	12			74

С повышением координационного числа плотность упаковки растет.

Заполнение междоузлий в ГЦК решетке, что соответствует повышению кратности элементарной ячейки, приводит к менее плотным упаковкам.

2.8. Связь между типом структуры, координационным числом и электрофизическими свойствами

Плотнейшие и плотные упаковки ($P = 68 - 74 \%$) с к.ч. 8/8 и 12/12 типичны для металлов (структуры ОЦК, ГЦК, ГПУ).

Наименее плотные упаковки ($P = 34 \%$ и подобными) с к.ч. 4/4 (структуры алмаза, сфалерита, вюрцита), 4/2 (куприт), 2/2 (селен) типичны для полупроводников.

Структуры с промежуточными значениями к.ч. 6/6 и плотности $P \leq 67 \%$, например, типа NaCl, могут иметь и проводниковые свойства (TiO, TiN, VN, TiC и др.), и полупроводниковые свойства (PbS, PbSe, PbTe), и диэлектрические (NaCl, MgO, CaO, BaO).

Металлические вещества могут кристаллизоваться и в структуры с низкими к.ч., например, в графите к.ч. равно 4, как и в алмазе.

Важнейшие полупроводники образуют следующие структуры:

алмаза: Si, Ge, α -Sn;

сфалерита: ZnS, HgS, CdTe, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, SiC, ZnSe, HgSe, ZnTe, HgTe;

куприта: Cu₂O, Ag₂O;

флюорита: Mg₂Si, Mg₂Ge;

вюрцита: ZnS, ZnO, CdS, CdSe;

хлорида натрия: PbS, PbSe, PbTe;

арсенида никеля: VS, VSe, FeS, FeSe.

2.9. Островные, цепные и слоистые структуры

Кроме координационных структур, в которых межатомные расстояния между всеми структурными единицами одинаковы (один тип связи), в островных, цепных и слоистых структурах (рис.2.15) могут быть выделены группы атомов, которые образуют «острова» (молекулы), непрерывно простирающиеся в одном направлении (цепи), или бесконечные в двух (слои) или трех (каркасы) измерениях. Такие структуры являются молекулярными.

На рис. 2.15 а изображены островные структуры: 1 - линейные, 2 - двумерные (квадрат), 3 - трехмерные (тетраэдр). На рис. 2.15 б показаны цепные структуры: 4 - линейная, 5 - зигзагообразная, 6 и 7 - звенья из октаэдров и тетраэдров.

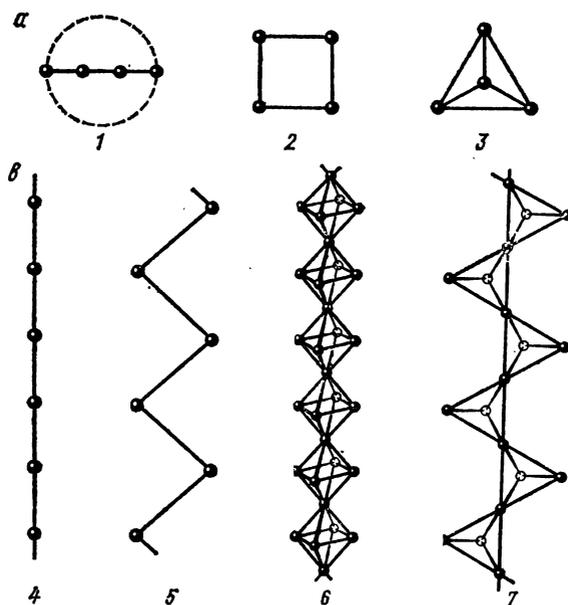


Рис.2.15. Островные и цепные структуры

Контрольные вопросы

1. Какая решетка называется простой, сложной?
2. Чем поликристалл отличается от монокристалла?
3. Что обозначает запись: (hkl) , $\{hkl\}$, $\langle hkl \rangle$, $[hkl]$?
4. Какие значения могут принимать индексы Миллера?
5. Запишите индексы Миллера плоскостей, перпендикулярных ребрам куба.
6. Запишите индексы Миллера плоскостей, перпендикулярных диагоналям граней куба.
7. Запишите индексы Миллера плоскостей, параллельным граням куба.
8. Запишите индексы Миллера направлений, перпендикулярных граням куба.
9. В чем отличие (110) , $\{110\}$, $\langle 110 \rangle$, $[110]$?
10. Какое явление называется полиморфизмом?
11. Что такое изоморфизм?
12. Чем отличается строение стекол от строения кристаллов?
13. Каковы особенности строения аморфных тел?
14. Какие структуры относятся к плотным упаковкам? Как расположены в них атомы?
15. В чем отличие ГПУ от ГЦК?
16. Чему равны координационные числа в плотных упаковках?
17. Где расположены тетраэдрические междоузлия в ГЦК решетке?

18. Где расположены октаэдрические междоузлия в ГЦК решетке?
19. Что называется политипизмом?
20. Что называется кратностью элементарной ячейки?
21. Как рассчитать число атомов, приходящихся на элементарную ячейку?
22. Чем отличаются различные типы кубических структур?
23. Изобразите элементарные ячейки меди, кремния, NaCl, CsCl, сфалерита.
24. Поясните расположение атомов в решетке вюрцита.
25. На основе какой плотной упаковки строится решетка вюрцита?
26. На основе какой плотной упаковки строится решетка сфалерита?
27. Сколько атомов приходится на элементарную ячейку вюрцита?
28. Как рассчитывается плотность упаковки кристаллических структур?
29. Какие кристаллические решетки имеют максимальную плотность упаковки?
30. Какие кристаллические решетки имеют минимальную плотность упаковки?
31. Как связана плотность упаковки с координационным числом?
32. Можно ли отнести цепные структуры к координационным? Почему?
33. В чем разница между дальним и ближним порядком в твердых телах?

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ, МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ

Тип химической связи между атомами в кристалле определяет многие свойства.

Ковалентные кристаллы с локализованными на прочных связях электронами, имеют невысокую электропроводность, большую твердость, высокие показатели преломления.

Металлические кристаллы с высокой концентрацией электронов проводимости хорошо проводят электрический ток и теплоту, пластичны, непрозрачны.

Наиболее слабые связи в молекулярных кристаллах. Они легкоплавки, имеют низкие механические характеристики.

Основные свойства кристалла связаны между собой и обусловлены атомно-кристаллической структурой, силами связи между атомами и энергетическим спектром электронов.

Морфотропией называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц (т.е. при закономерном изменении химического состава).

Морфотропия - одна из основных категорий кристаллохимии. Это понятие ввел в конце 19 века немецкий кристаллограф П.Грот, обратив внимание на то, что под влиянием закономерного замещения химических составных частей в некотором данном ряду химических соединений в определенном месте наступает изменение кристаллических форм.

Как было показано выше, строение ионных кристаллов определяется количественным соотношением структурных единиц, отношением их размеров и поляризационными свойствами. Для ковалентных кристаллов ведущим фактором яв-

ляется направленность химических связей, определяющая координационное число и геометрическую конфигурацию. В свою очередь структура влияет на многие физические свойства кристаллов.

Энергия решетки также является важным параметром, находящимся в тесной связи с другими свойствами.

3.1. Твердость

Твердость ионных кристаллов в значительной степени определяется атомным объемом и валентностью ионов.

Гольдшмидт вывел эмпирическое выражение для твердости

$$H = \frac{fZ_1Z_2}{a^m}, \quad (3.1)$$

где f - структурный коэффициент, Z_1 и Z_2 - заряды ионов, a - период решетки, m - показатель степени, для структур типа NaCl $m = 4 - 6$, для структур типа ZnS $m = 5 - 15$. Здесь можно увидеть связь с энергией решетки (1.11). При одинаковом типе решетки и одинаковыми зарядами ионов твердость тем больше, чем меньше расстояние между ионами, а при одинаковом межионном расстоянии твердость тем больше, чем выше заряды ионов.

Для элементарных полупроводников (Si, Ge, α -Sn - серого олова) с чисто ковалентными связями твердость изменяется согласно выражению

$$H = \frac{A}{d^{5,4}}, \quad (3.2)$$

где d - межатомное расстояние, A - коэффициент.

При переходе от элементарных полупроводников к полупроводниковым соединениям типа A^3B^5 , A^2B^6 с тем же

значением межатомного расстояния d с повышением доли ионной связи твердость падает. Для этих соединений

$$H = \frac{B}{d^m}, \quad (3.3)$$

где $m = 9$ соединений типа A^3B^5 .

3.2. Устойчивость структур

Чем выше энергия решетки кристалла, тем более он устойчив. Это означает повышение температур плавления и кипения с увеличением энергии решетки. Например, для ионных кристаллов связь между этими свойствами можно увидеть из табл. 3.1.

Таблица 3.1

Связь энергии решетки с температурами плавления и кипения для ионных кристаллов

Кристалл	Межионное расстояние, мкм	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия решетки, ккал/моль
NaF	0,231	988	1695	220
NaCl	0,281	801	1441	182
NaBr	0,298	740	1393	168
NaI	0,323	660	1300	158
KF	0,266	846	1505	210
RbF	0,282	775	1410	186
CsF	0,300	684	1251	177

При обсуждении свойств гипотетических соединений можно привлекать энергию решетки. На основании сравнения

энергий решеток можно предсказать, что определенные соединения будут нестабильными или вообще не могут существовать.

3.3. Реакционная способность

Вещества, имеющие наименьшее значение энергии кристаллической решетки являются наиболее реакционно способными.

3.4. Сжимаемость и тепловое расширение

Существуют зависимости между энергией решетки U , коэффициентами сжимаемости χ и теплового расширения α .

Произведения $U \cdot \alpha$ имеют постоянное значение, приблизительно постоянными являются и произведения $U \cdot \chi^{1/4}$.

Для щелочных металлов эти и другие физические свойства приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Связь между энергией решетки и другими физическими свойствами

Металл	U , ккал/моль	Период решетки, мкм	$\alpha \cdot 10^6$, град $^{-1}$	$\chi \cdot 10^7$, см 2 /кг	Температура плавления, К	Теплота плавления, ккал/моль	Теплота испарения, ккал/моль
Li	161	0,351	56	87	453	1,10	37
Na	145	0,430	71	156	371	0,63	26
K	122	0,534	83	357	336	0,57	22
Rb	117	0,562	90	520	312	0,52	21
Cs	109	0,601	97	700	302	0,50	19

3.5. Энергия атомизации и ширина запрещенной зоны полупроводников

Прочность связей атомных решеток характеризуется энергией атомизации Ω . Чем прочнее связи, тем труднее вырвать электрон из ковалентной связи и сделать его электроном проводимости, т.е. перевести его из валентной зоны в зону проводимости. Необходимая для этого энергия называется шириной запрещенной зоны полупроводника E_g . Должна существовать связь между энергией атомизации Ω и шириной запрещенной зоны E_g полупроводника.

Для Si $\Omega = 427$ кДж/моль; $E_g = 1,12$ эВ .

Для Ge $\Omega = 372,6$ кДж/моль; $E_g = 0,75$ эВ.

Предположим, что $E_g = q \Omega$. Из анализа табл. 3.3 видно, что коэффициент пропорциональности не является константой, а должен отражать особенности химической связи, а именно, учитывать долю ковалентной, ионной и химической связи. Доля металлической связи является функцией суммарного числа электронов двух атомов-партнеров $\sum Z$ (т.е. суммы атомных номеров двух атомов).

Таблица 3.3

Связь ширины запрещенной зоны с энергией атомизации в ряду алмаз – серое олово

Вещество	$\sum Z$	E_g , эВ при 0 К	E_g , кДж/моль	Ω , кДж/моль	$.q = E_g / \Omega$
С алмаз	12	5,3	511,6	711,7	0,718
Si	28	1,12	108,0	427,0	0,252
Ge	64	0,75	72,4	372,6	0,194
. α -Sn	100	0,10	9,6	288,9	0,033

Из таблицы видно, что с увеличением ΣZ энергия атомизации от алмаза к олову падает менее чем втрое, а q – в двадцать раз.

С учетом различных долей химической связи можно записать

$$E_g = (c - m + p) \Omega, \quad (3.4)$$

где c отражает долю ковалентной связи, m – металлической, а p – ионной. Т.к. m является функцией $\Sigma Z : f(\Sigma Z)$, а p – функцией разности электроотрицательностей $\Delta x : \varphi(\Delta x)$, то формулу (3.4) можно записать

$$E_g = [c - f(\Sigma Z) + \varphi(\Delta x)] \Omega. \quad (3.5)$$

Проанализируем, как изменяется ширина запрещенной зоны в полупроводниках типа A^3B^5 , A^2B^6 , а также в ряду изоэлектронных аналогов Si и Ge , используя формулу (3.5).

При сравнении свойств соединений пользуются понятием изоэлектронных аналогов.

Изоэлектронными аналогами называются вещества, имеющие одинаковую кристаллическую структуру и одинаковый суммарный заряд ядра двух атомов-партнеров (или одинаковую сумму электронов двух атомов, откуда происходит название).

Изоэлектронные аналоги могут быть горизонтальными (если атомы компонентов соединения находятся в одном периоде) и диагональными (компоненты соединения относятся к разным периодам). Например, горизонтальными аналогами Sn являются $InSb$, $CdTe$; Ge – $GaAs$ и $ZnSe$, диагональными для Ge будут $AlSb$ и InP . В дальнейшем термином изоэлектронных аналогов будем пользоваться только для обозначения горизонтальных аналогов (табл. 3.4).

В ряду изоэлектронных аналогов при переходе от элементов 4 группы к соединениям типа A^3B^5 , A^2B^6 : $A^4 \rightarrow A^3B^5 \rightarrow A^2B^6$ растет доля ионной связи, в связи с этим ширина запрещенной зоны этих соединений при таком переходе будет расти: при 300 К для Ge $E_g = 0,665$ эВ; для GaAs $E_g = 1,43$ эВ; для ZnSe $E_g = 2,73$ эВ.

Внутри каждой группы соединений типа A^3B^5 , A^2B^6 с увеличением суммарного атомного номера компонентов соединения (то есть при движении вниз по Периодической таблице) усиливается металлическая составляющая связи. Это приводит к закономерному изменению ширины запрещенной зоны этих соединений: среди соединений типа A^3B^5 минимальная ширина запрещенной зоны у антимонида индия InSb - табл.3.5; максимальная ширина запрещенной зоны у соединений типа A^2B^6 у сульфида цинка ZnS – табл.3.6.

Поэтому наименьшее различие в свойствах наблюдается не для соединений одного изоэлектронного ряда, а для соединений, у которых средний атомный номер повышается в направлении $A^4 \rightarrow A^3B^5 \rightarrow A^2B^6$: например, $Si \rightarrow GaAs \rightarrow CdTe$, в этом случае усиление ионной составляющей связи будет компенсироваться увеличением металлической доли связи.

Таблица 3.4

Фрагмент периодической таблицы Д.И.Менделеева

№ периода	№ группы				
	2	3	4	5	6
2		B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
3		Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
4	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
5	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
6	Hg ⁸⁰				

Таблица 3.5

Ширина запрещенной зоны соединений типа A^3B^5

<i>Соединение</i>	<i>Ширина запрещенной зоны, эВ</i>
BN	6,0
AlN	5,88
GaN	3,4
InN	1,95
AlP	2,45
GaP	2,26
InP	1,35
AlAs	2,16
GaAs	1,43
InAs	0,36
AlSb	1,58
GaSb	0,72
InSb	0,18

Наряду с шириной запрещенной зоны в соответствии с положением компонентов соединения в периодической таблице Д.И. Менделеева меняются и другие свойства химических полупроводниковых соединений: температура плавления, твердость, подвижность носителей заряда и др.

Таким образом, зная положение компонентов соединения в периодической таблице, можно оценить долю составляющих химической связи (ковалентной, ионной и металлической) и предсказать многие свойства полупроводниковых материалов.

Таблица 3.6

Ширина запрещенной зоны соединений типа A^2B^6

<i>Соединение</i>	<i>Ширина запрещенной зоны, эВ</i>
ZnS сфалерит	3,67
ZnS вюрцит	3,74
CdS	2,53
HgS	1,78
ZnSe	2,73
CdSe	1,85
HgSe	0,12
ZnTe	2,23
CdTe	1,51
HgTe	0,08

Контрольные вопросы

1. Что называется морфотропией?
2. От чего зависит твердость ионных кристаллов?
3. От чего зависит твердость ковалентных кристаллов?
4. Как влияет на твердость ковалентных кристаллов увеличение доли ионной связи?
5. Как зависит твердость от межатомных расстояний в кристалле?
6. Что понимают под устойчивостью кристаллических структур?
7. Как связана энергия решетки с устойчивостью структуры?

8. Как связана энергия решетки с реакционной способностью?
9. Какова связь между энергией решетки и коэффициентами теплового расширения и сжимаемости?
10. От чего зависит ширина запрещенной зоны полупроводника?
11. Как связана ширина запрещенной зоны с энергией атомизации?
12. Что называется изоэлектронным аналогом?
13. Назовите изоэлектронные аналоги германия, кремния.
14. Как изменяется ширина запрещенной зоны соединений типа A^3B^5 при увеличении суммарного атомного номера компонентов соединения?
15. Как изменяется ширина запрещенной зоны соединений типа A^2B^6 при увеличении суммарного атомного номера компонентов соединения?
16. Как влияет увеличение доли ионной связи на ширину запрещенной зоны полупроводников в ряду изоэлектронных аналогов?
17. Влияет ли увеличение металлической составляющей химической связи на величину ширины запрещенной зоны полупроводниковых материалов?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной закон кристаллохимии в современной трактовке формулируется следующим образом: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия атомов (их групп, молекул), зависящей от числа структурных единиц, их размеров и электронного строения их валентных оболочек. Такое понимание основного закона кристаллохимии сближает ее с соседними областями науки (физикой и химией твердого тела, физической химией, геохимией и др.), поскольку все они объединяются в цельное знание о строении и свойствах вещества общими законами термодинамики.

В настоящее время кристаллохимия подошла вплотную к задаче теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств неорганического кристалла исходя из поиска минимума энергии взаимодействия атомов. Несколько раньше эта задача была принципиально решена для молекулярных органических кристаллов. Эти приемы используют гибкие и удобные формы потенциалов межатомного взаимодействия, разработанные кристаллохимией, и основаны на возможностях, которые предоставляет современная вычислительная техника.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Биографические сведения об ученых – кристаллохимиках

Борн Макс (1882 -1970) — немецкий и британский физик-теоретик и математик, один из создателей квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1954). Член ряда научных обществ мира, в том числе иностранный член Академии наук СССР (1934). Является автором фундаментальных результатов в квантовой теории: он стал одним из основоположников матричной механики, предложил вероятностную интерпретацию волновой функции Шрёдингера, внёс существенный вклад в квантовую теорию рассеяния (борновское приближение) и так далее. Занимался проблемами динамики кристаллических решёток, термодинамикой и кинетической теорией твёрдых тел, жидкостей и газов, теорией относительности, теорией упругости. Применял идеи квантовой механики к вопросам из различных разделов науки (строение атомов и молекул, физика твёрдого тела и другие).

Браве Огюст (1811 – 1863) - французский физик, член Парижской АН. Выполнил исследования в оптике, магнетизме, метеорологии, кристаллографии. Высказал гипотезу (1848) об узлах кристаллической решетки и установил основные виды пространственных кристаллических решеток (решеток Браве).

Ван-дер-Ваальс Ян Фредерик (1837 – 1923) - нидерландский физик, член Нидерландской и Парижской АН, Нобелевский лауреат (1910). Основные работы посвящены молекулярной физике и низкотемпературным явлениям. Вывел

уравнение состояния реального газа (1873), учитывающее силы взаимодействия между молекулами и их объем.

Габер Фриц (1868 - 1934) — немецкий химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1918), которую Габер получил за его вклад в осуществление синтеза аммиака, необходимого для производства удобрения и взрывчатки. Габер совместно с Максом Борном предложил цикл Борна-Габера как метод оценки энергии кристаллической решётки твердых веществ, образованных ионными связями. Габера называют «отцом химического оружия» за его работы в области разработки и применения хлора и других отравляющих газов во время Первой мировой войны.

Гольдшмидт Виктор Мориц (1888 – 1947) - норвежский геохимик, иностранный член-корреспондент АН СССР (1924). Один из основоположников геохимии. Основные работы в области кристаллохимии и химии минералов. Обнаружил (1927) определенные соотношения между положением элемента в периодической системе и размерами их атомов и ионов. Предложил (1926) эмпирическую систему ионных радиусов. Впервые обнаружил присутствие германия в углях. Ввел понятие «лантаниды».

Капустинский Анатолий Федорович (1906 - 1960) советский физико-химик. В 1939 был избран член-корреспондентом АН СССР. А.Ф. Капустинский вел исследования в области пирометаллургии, кристаллохимии и химической термодинамики, в 1933-1935 опубликовал серию работ по оценке величины энергии кристаллической решетки (уравнение Капустинского).

Маделунг Эрвин (1881 – 1972) – немецкий физик. Известен исследованиями в области физики твердого тела и мате-

матической физики. Установил связь упругих констант с собственными частотами колебаний двухатомных соединений. Исследовал строение ионных кристаллов.

Миллер Уинстон (1801 – 1880) – английский кристаллограф. Построил систему индексов, описывающих кристаллографические плоскости и направления. Его именем назван минерал миллерит из класса сульфидов, входящих в состав медноникелевых руд.

Полинг (Паулинг) Лайнус Карл (1901 – 1994) - американский физик и химик, член многих АН мира, лауреат двух Нобелевских премий: по химии (1954) и премии мира (1962), а также Международной Ленинской премии «За укрепление мира между народами» (1970). Работы посвящены строению молекул и природе химической связи. Ввел понятие дефектной структуры кристалла (1924), разработал метод изучения молекул - метод валентных связей, количественно определил (1932) электроотрицательности атомов. В конце 60-х гг. Л. Полинг заинтересовался биологическим воздействием витамина С. В начале 70-х гг. он сформулировал теорию ортомолекулярной медицины, в которой подчеркивалось значение витаминов и аминокислот.

Фёдоров Ефграф Степанович. (1853 - 1919) — русский кристаллограф, минералог и математик. Крупнейшее достижение Е. С. Фёдорова — строгий вывод всех возможных пространственных групп (1891 год). Тем самым Фёдоров описал симметрии всего разнообразия кристаллических структур, решил известную с древности задачу о возможных симметричных фигурах и завершил построение здания классической кристаллографии. Значение открытия Фёдорова можно проиллюстрировать тем, что все изученные до 80-х годов XX-го века кристаллические структуры укладывались в 230 откры-

тых им пространственных групп и лишь в 1982 году были открыты новые типы структур, не укладывавшиеся в классическую кристаллографию

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. М.: Высш. шк., 1982.
2. Пасынков В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. СПб.: Лань, 2003.
3. Мейер К. Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. М.: Металлургия, 1972.
4. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
5. Павлов П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. М.: Высш. шк., 2000.
6. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела / В.И. Фистуль. М.: Металлургия, 1995.
7. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор. М.: Мир, 1988.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	4
1.1. Виды химической связи	4
1.1.1. Гомеополярная (ковалентная) связь	4
1.1.2. Гетерополярная (ионная) связь	6
1.1.3. Металлическая связь	6
1.1.4. Молекулярная связь	7
1.2. Молекулярные и координационные решетки	8
1.3. Распределение электронной плотности в кристалле	13
1.4. Электроотрицательность	16
1.5. Расчет энергетической прочности ионной решетки	17
1.6. Ионные радиусы	25
1.7. Уравнение А.Ф. Капустинского	27
1.8. Атомные радиусы	27
1.9. Расчет энергетической прочности атомной решетки	28
Контрольные вопросы	30
2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	32
2.1. Способы описания и изображения атомного строения кристалла	32
2.1.1. Кристаллы	32
2.1.2. Индексы Миллера	35
2.1.3. Примеры решения задач	37
2.1.4. Полиморфизм	37
2.1.5. Изоморфизм	38

2.1.6. Стекла и другие аморфные тела	39
2.2. Плотные упаковки	40
2.3. Политипизм	48
2.4. Основные типы кубических структур	48
2.5. Основные типы гексагональных структур	52
2.6. Способы описания кристаллических структур	54
2.7. Координационное число и плотность упаковки	59
2.8. Связь между типом структуры, координационным числом и электрофизическими свойствами	61
2.9. Островные, цепные и слоистые структуры	62
Контрольные вопросы	63
3. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ, МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ	65
3.1. Твердость	66
3.2. Устойчивость структур	67
3.3. Реакционная способность	68
3.4. Сжимаемость и тепловое расширение	68
3.5. Энергия атомизации и ширина запрещенной зоны полупроводников	69
Контрольные вопросы	73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
ПРИЛОЖЕНИЕ	76
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	79

Учебное издание

Новокрещенова Елена Павловна

ВВЕДЕНИЕ
В КРИСТАЛЛОХИМИЮ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В авторской редакции

Подписано к изданию 08.10. 2012.

Объем данных 1,38 Мб

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический
университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14