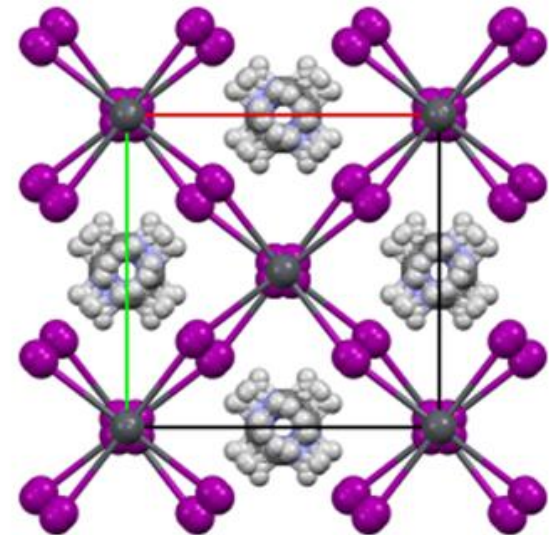
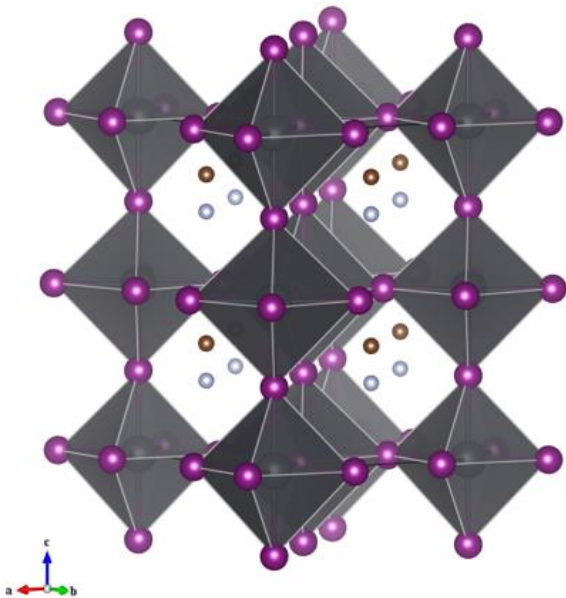
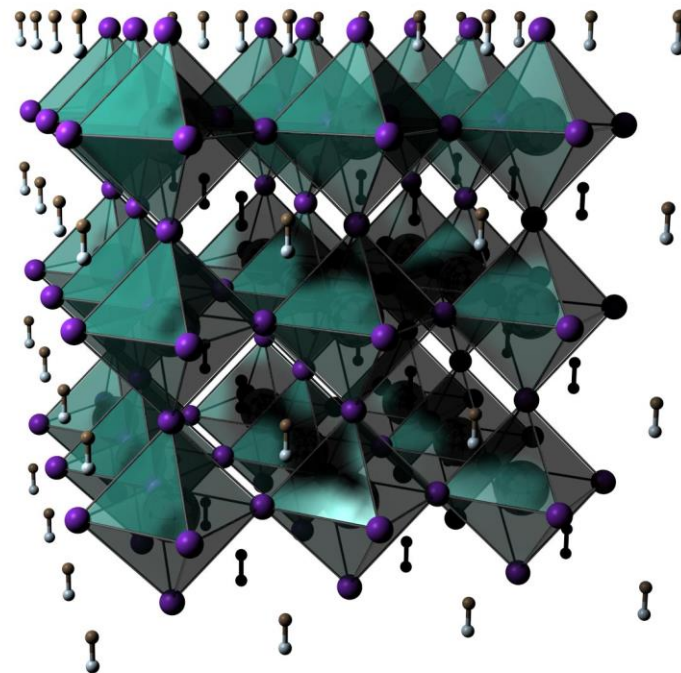


Лекція 8

ОСНОВНІ СТРУКТУРНІ ТИПИ
СКЛАДНИХ РЕЧОВИН



СТРУКТУРНІ ТИПИ БІНАРНИХ СПОЛУК АВ

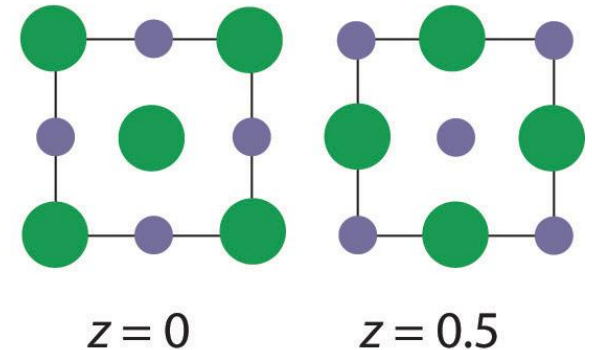
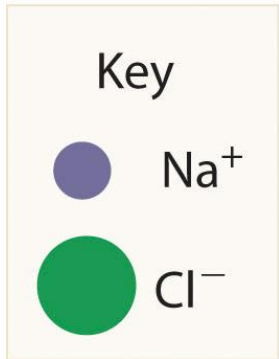
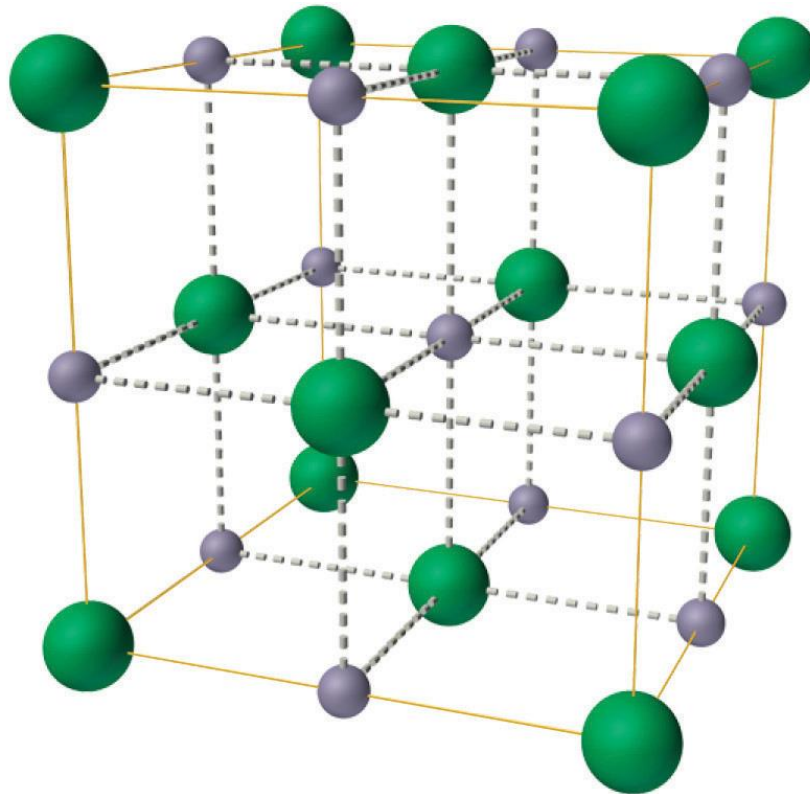


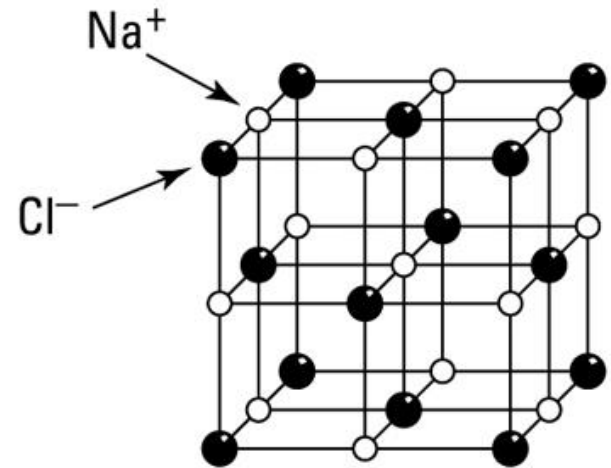
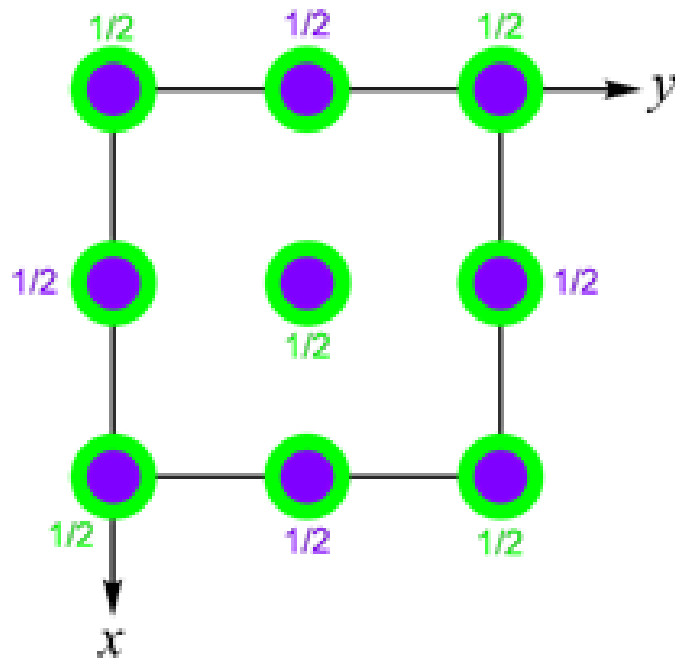
Характеристика типів сполук із стехіометрією АВ

Тип	Опис	Сполуки
NaCl	ГЦК упаковка В, А заповнюють усі октаедричні пустоти	NaCl, KBr, LiF, ZrO, MgO, BaS, PbS, UC
CsCl	Проста кубічна упаковка В, А заповнюють усі пустоти	CsCl, CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, RuAl
Сфалерит	ГЦК упаковка В, А заповнюють 1/2 тетраедричних пустот	ZnS(сфалерит), AgI, AlP, BeS, CdSe, CuF, GaAs, β -SiC
Вюртцит	ГП упаковка В, А заповнюють 1/2 тетраедричних пустот	ZnS(вюртцит), ZnO, SiC, AlN, CdSe
NiAs	ГП упаковка В, А заповнюють октаедричні пустоти	NiAs, CoTe, CrSe, FeS, NiSn, PtBi, VP, ZrTe

Структурний тип NaCl

Структурний тип NaCl. Елементарна комірка ГЦК — F комірка. Кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, кожен іон хлору — шістьма іонами натрію, тобто координаційне число натрію за хлором дорівнює координаційному числу хлору за натрієм і дорівнює шести.

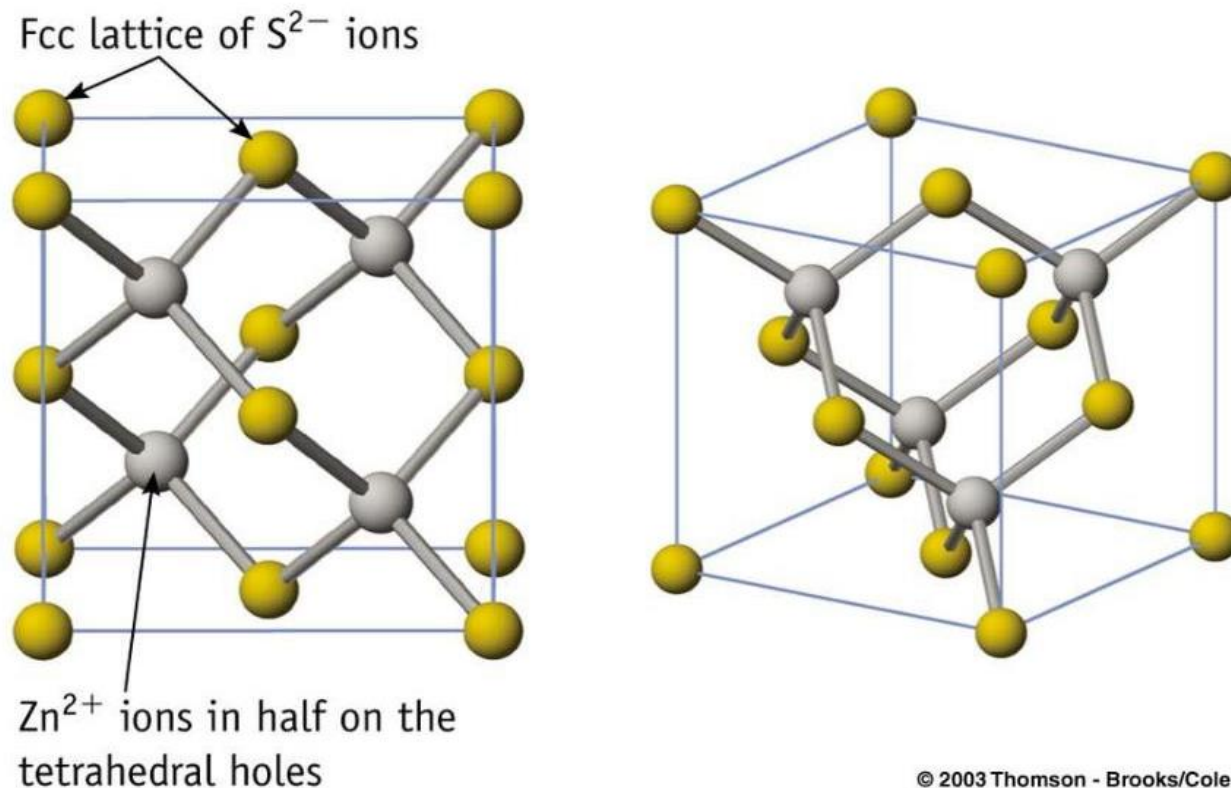




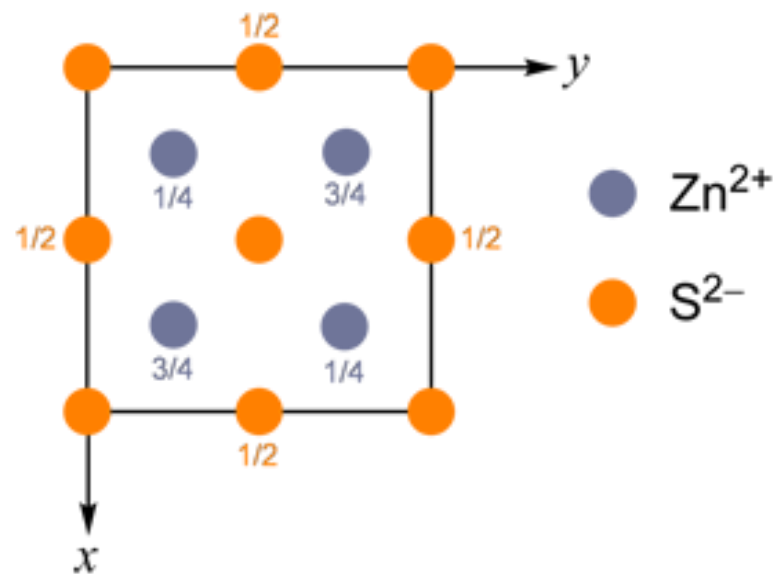
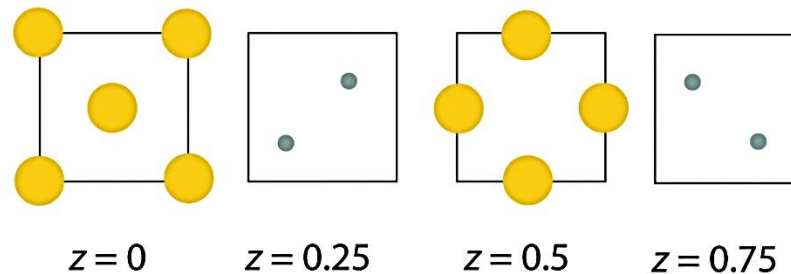
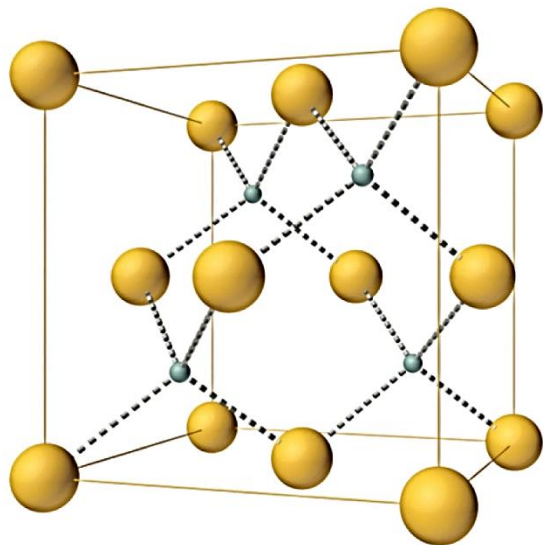
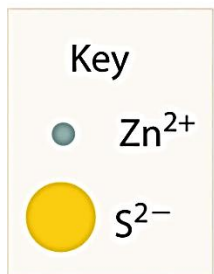
2. Тип решетки: кубічна гранецентрована;
3. Число формульних одиниць: $Z = 4 \text{ NaCl}$
4. Координаційні числа и координаційні багатогранники:
 $\text{Na} - 6$ (октаедр)
 $\text{Cl} - 6$ (октаедр)
5. Характер структури, тип зв'язків: гомодесмічна (монолітна) структура з йонними зв'язками.

Структурний тип сфалериту

Структурний тип сфалериту. Цинк сульфід кристалізується у вигляді кубічного сфалериту (цинкової обманки) або гексагонального вюртцита. Структура сфалериту розглядається як найщільніша кубічна упаковка сірки, в якій іони цинку займають половину тетраедричних пустот. Координаційне число цинку за сіркою дорівнює координаційному числу сірки за цинком і рівне 4.



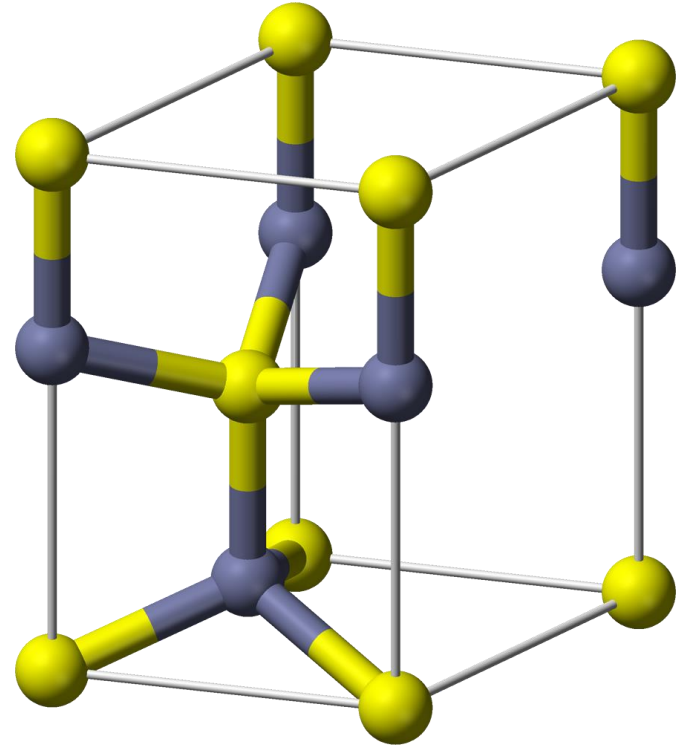
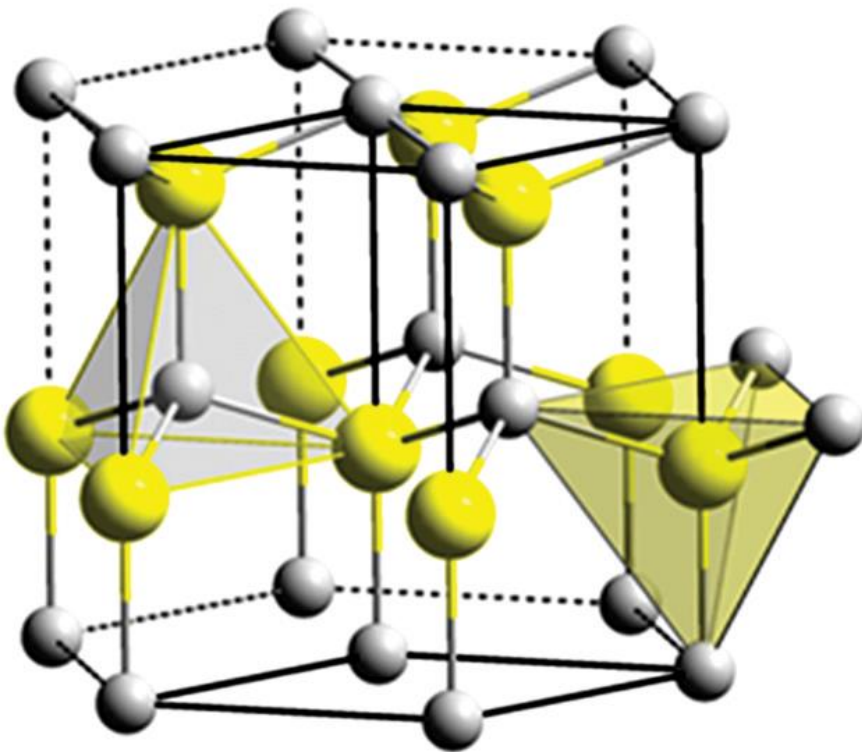
Структурный тип ZnS



Zn^{2+} ions occupy every other tetrahedral hole in the FCC array of S^{2-} ions. Each Zn^{2+} ion is surrounded by four S^{2-} ions in a tetrahedral arrangement.

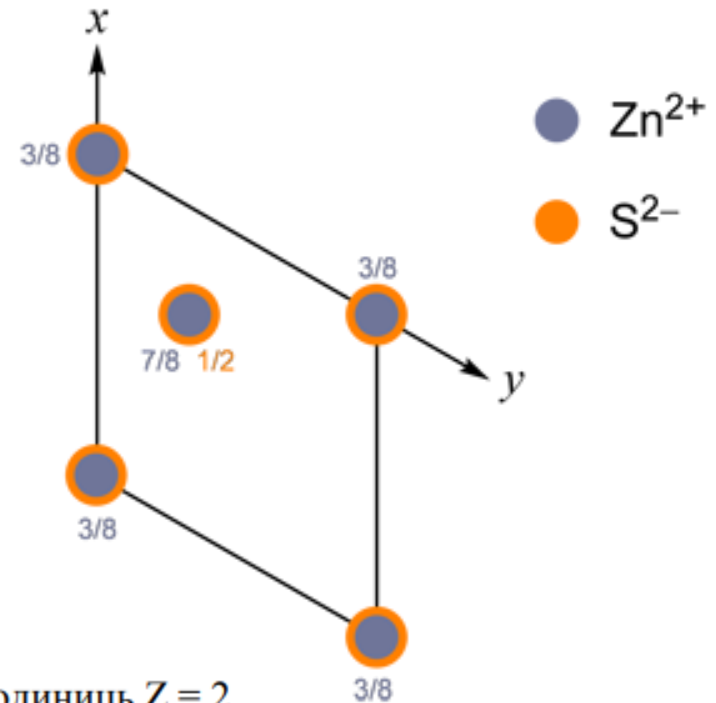
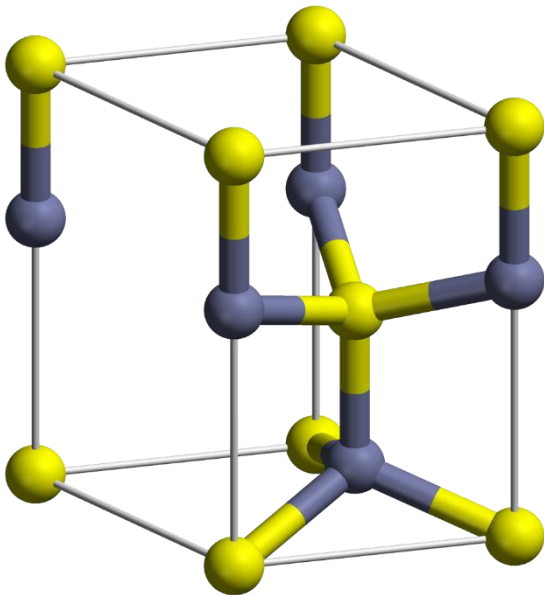
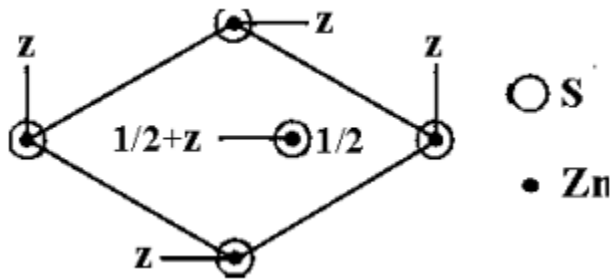
Структурний тип вюрциту

Структурний тип вюрциту. Елементарна комірка вюрциту гексагональна щільноупакована. Іони S^{2-} займають вузли комірки, іони Zn^{2+} займають половину октаедричних пустот.



Структурний тип вюрциту

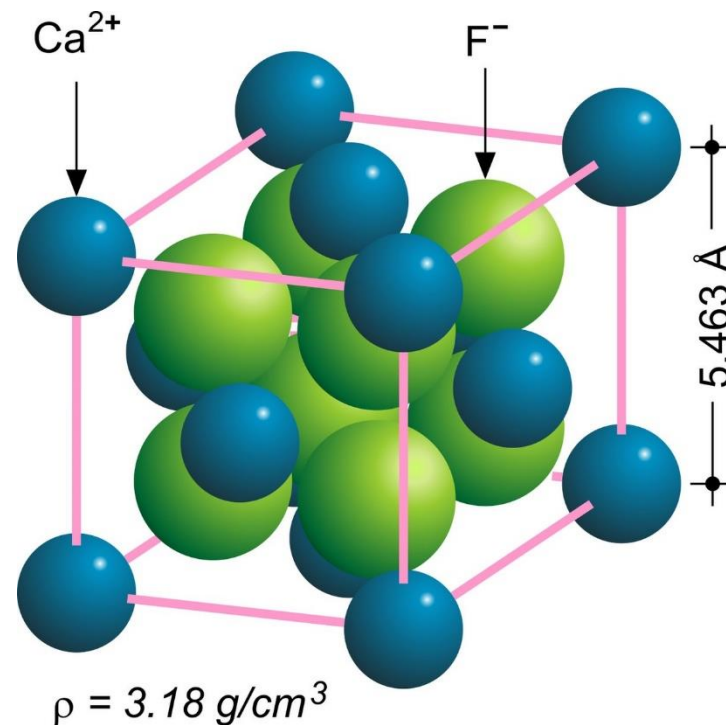
Структурний тип вюрциту. Елементарна комірка вюрциту гексагональна щільноупакована. Іони S^{2-} займають вузли комірки, іони Zn^{2+} займають половину октаедричних пустот.



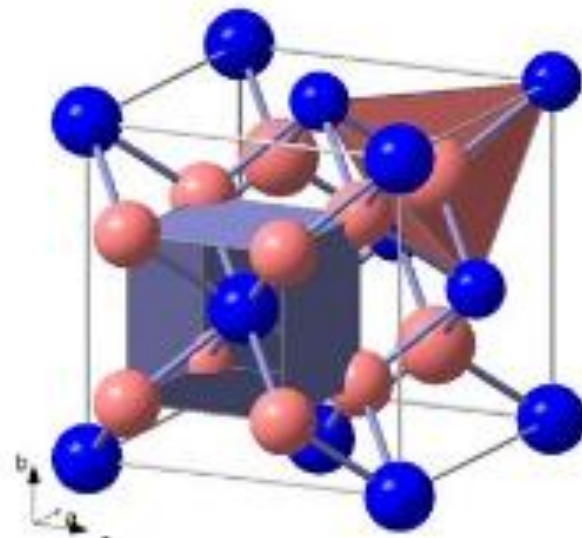
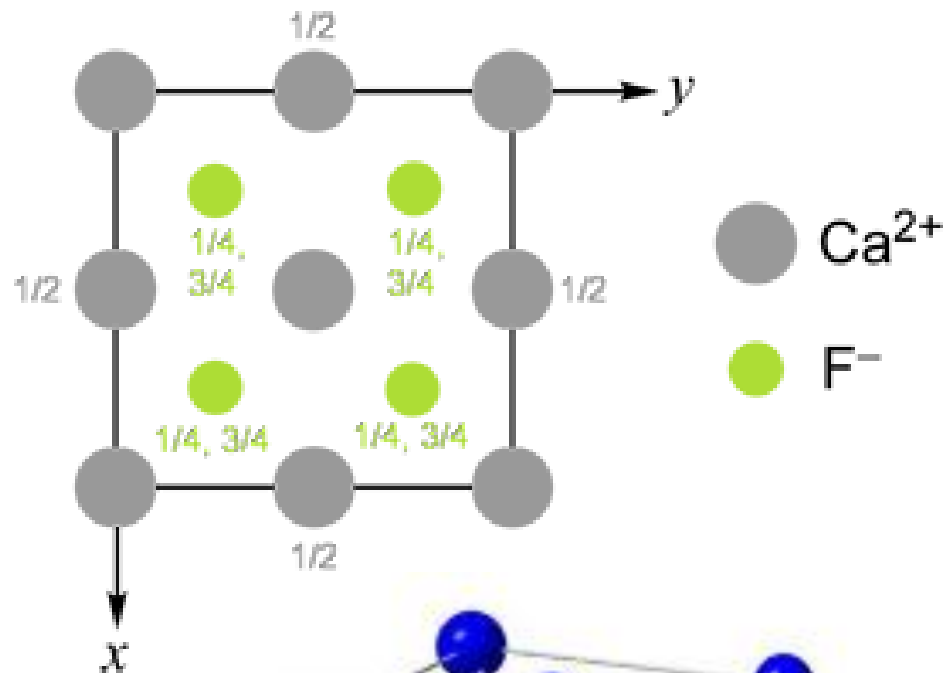
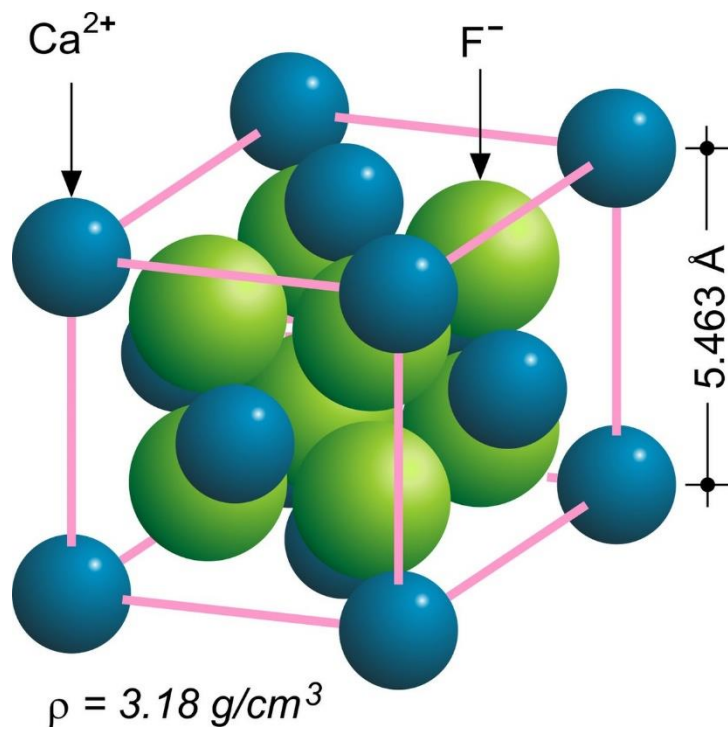
3. Число формульних одиниць $Z = 2$
4. Координаційні числа и координаційні багатогранники:
Zn – 4 (тетраedr)
S – 4 (тетраedr)
5. Характер структури, типи зв'язків:
гомодесмічна (монолітна) структура з ковалентними зв'язками

Структурний тип CaF_2

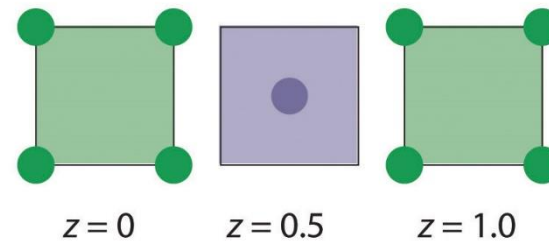
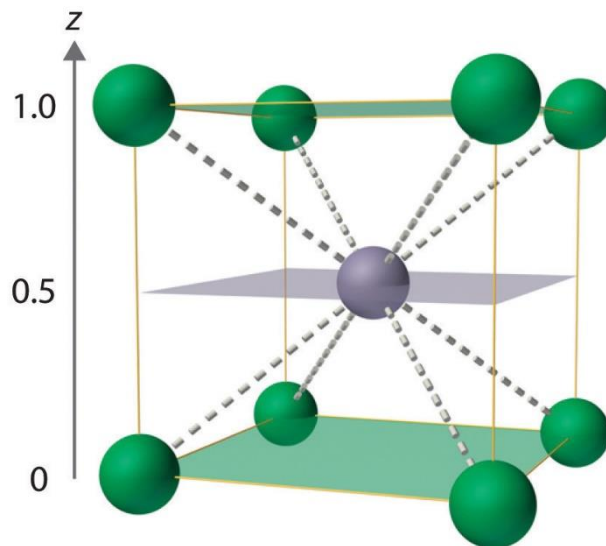
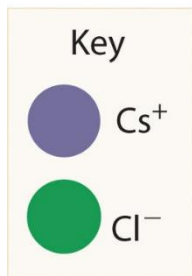
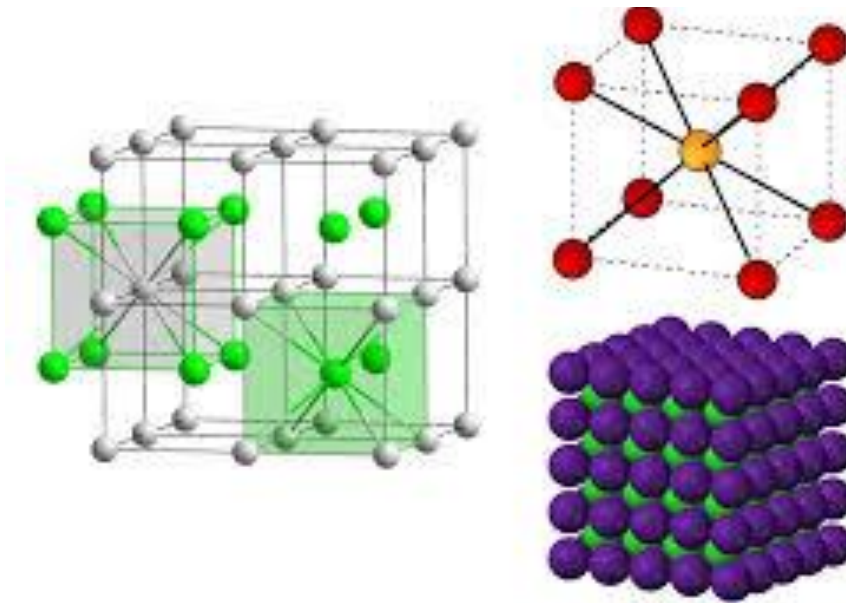
Структурний тип флюориту CaF_2 .
У структурному типі флюориту кристалізуються сполуки елементів двовалентних катіонів з одновалентними аніонами (SrF_2 , BaF_2 та ін.), а також сполуки одновалентних катіонів з двовалентними аніонами Li_2O , Na_2S , K_2O та ін. Елементарна комірка флюориту F . Іони Ca^{2+} займають вузли гранецентрованої комірки і утворюють найщільнішу кубічну упаковку, іони F^- займають центри восьми октанів. Координаційне число кальцію відносно флуору дорівнює 8 (координаційний багатогранник гексаедр), координаційне число флуору відносно кальцію дорівнює 4 (координаційний багатогранник — тетраедр).



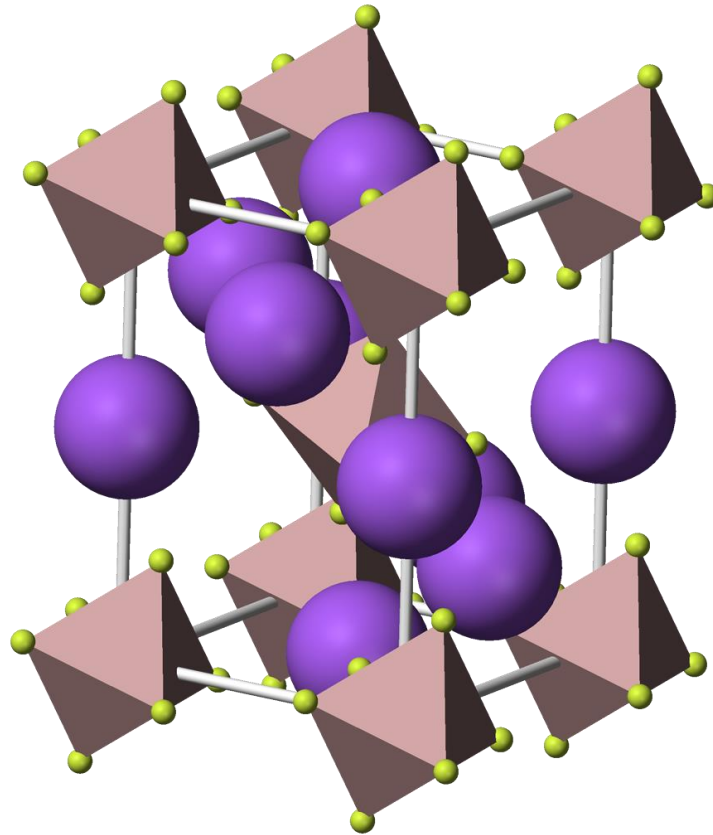
Структурный тип CaF₂



Структурный тип CsCl



СТРУКТУРИ ПОТРІЙНИХ СПОЛУК



Структурний тип CaTiO_3

Структурний тип перовськіту. У структурному типі перовськіту кристалізуються сполуки BaTiO_3 , FeTiO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 , та ін.

В елементарній комірці перовськіту іони титану займають вершини куба, іони оксигену розміщуються на середині ребер, а іони кальцію — всередині комірки (Рис. 4.11).

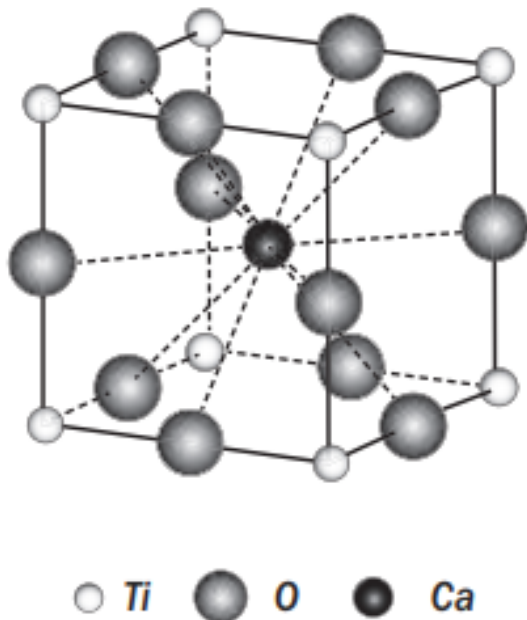


Рис. 4.11 Елементарна комірка перовськіту CaTiO_3

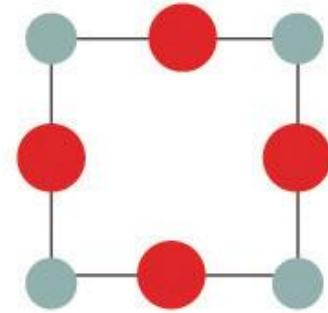
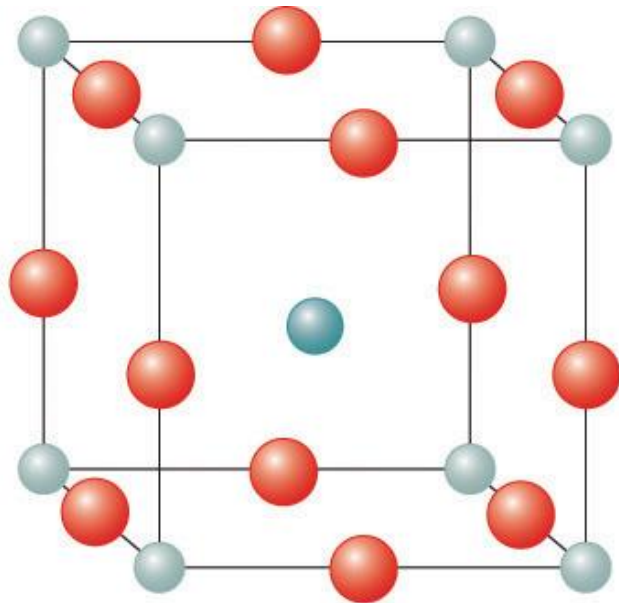
Іон кальцію належить комірці цілком. Іони титану, що знаходяться у вершинах куба, належать комірці на $1/8$ частину і роблять загальний внесок в комірку в 1 іон. Іони оксигену, що розташовані на ребрах комірки, належать їй на $1/4$ і роблять внесок в комірку в 3 іони.

Не дивлячись на те, що в центрі комірки є іон, ґратка не об'ємноцентрована, а примітивна. Для об'ємноцентрованої ґратки необхідно, щоб іони або атоми, що знаходяться у вершинах куба та в центрі, були одного сорту. У ґратці ж перовськіту у вершинах куба знаходяться іони титану, а в центрі — іон кальцію.

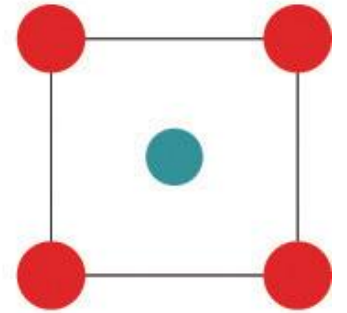
Іон кальцію належить комірці цілком. Іони титану, що знаходяться у вершинах куба, належать комірці на $1/8$ частину і роблять загальний

Key

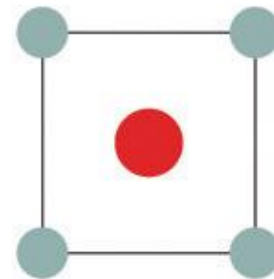
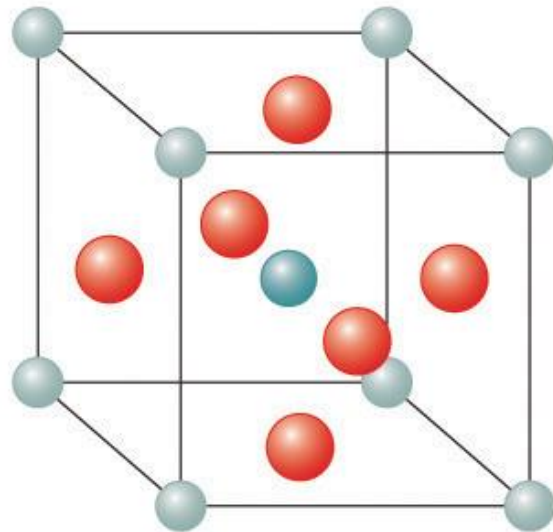
- Ti
- Ca
- O



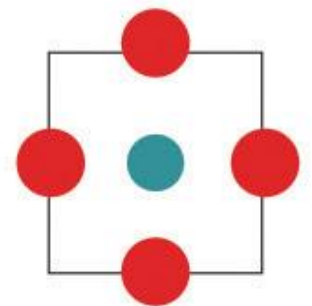
$z = 0$



$z = 0.5$

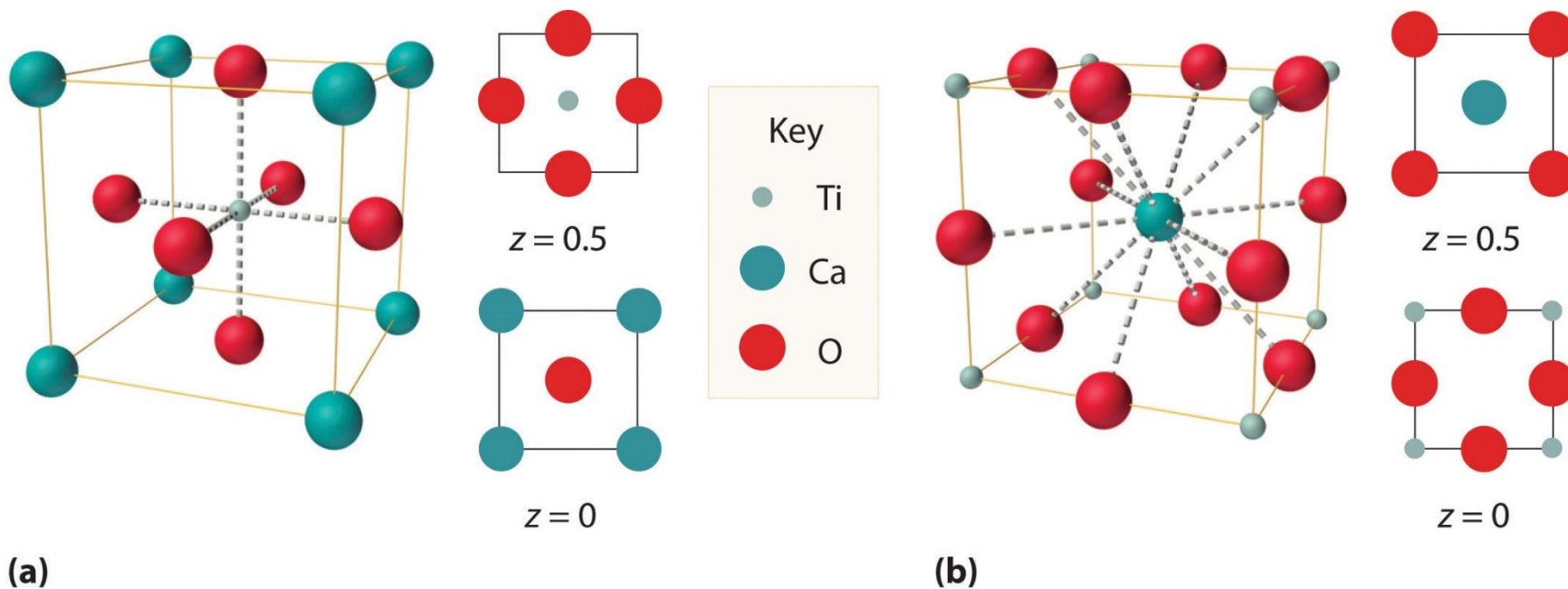


$z = 0$



$z = 0.5$

Структурний тип CaTiO_3



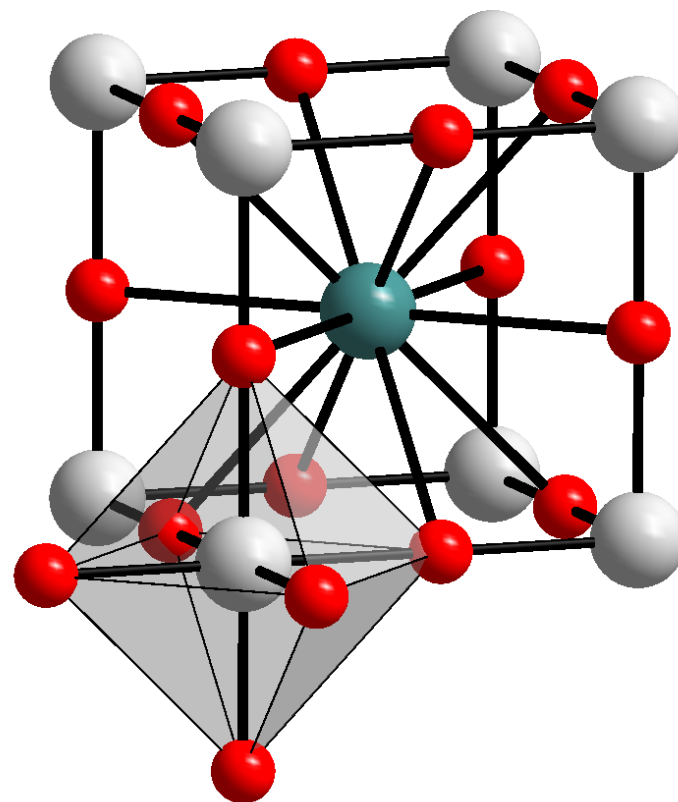
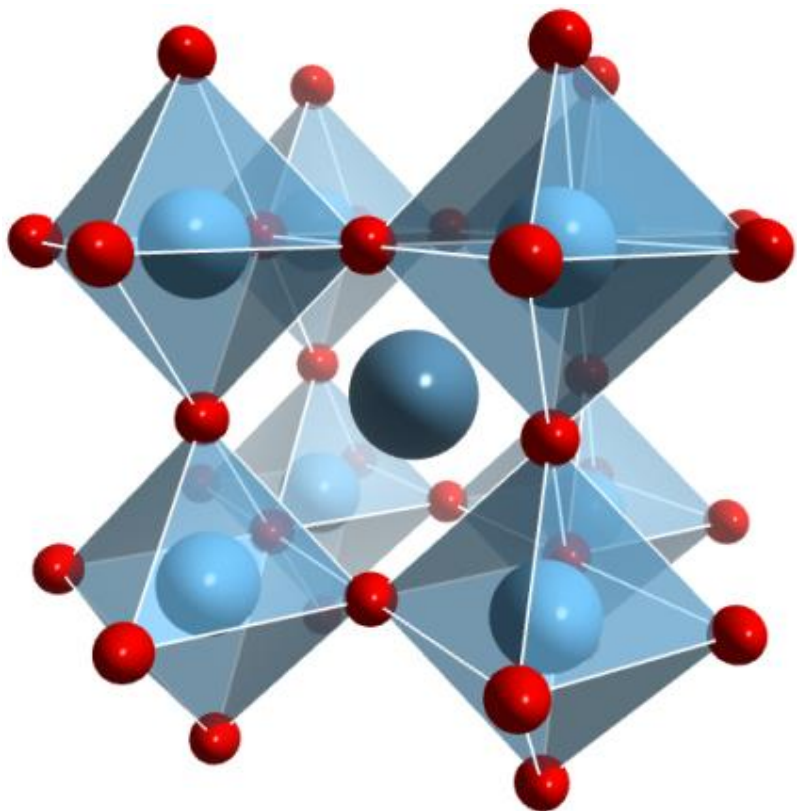
Two equivalent views are shown:

(a) a view with the Ti atom at the center

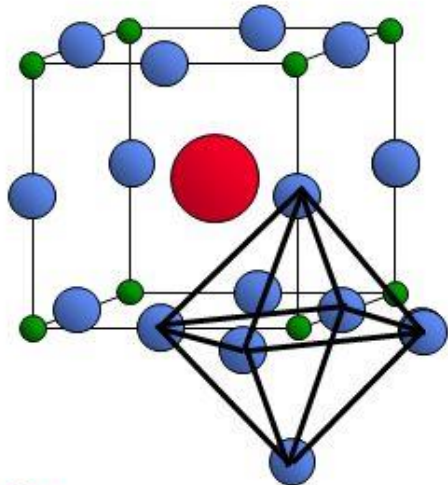
(b) an alternative view with the Ca atom at the center.

Координаційне число кальцію за киснем — 12 (координаційний багатогранник — кубооктаедр), координаційне число титану за киснем — 6 (координаційний багатогранник — октаедр).

Структурний тип CaTiO_3



The perovskite structure I



- A-cation 12-fold coordinated
- B-cation, octahedrally coord.
- Oxygen

A- cations:

1⁺: Na, K

2⁺: Ca, Sr, Ba, Pb

3⁺: La, Y

B- cations:

5⁺: Nb

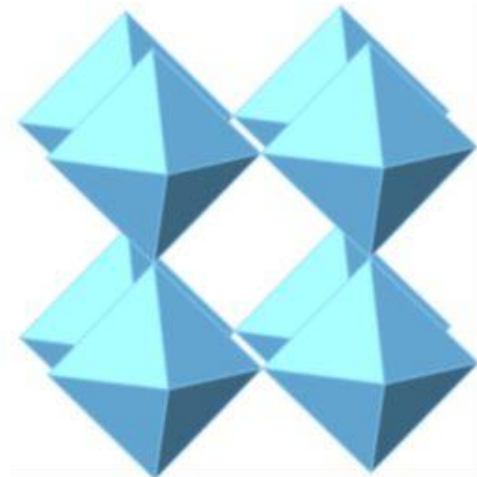
4⁺: Ti, Zr, Sn, Ce, Th, Pr

3⁺: Al, Fe, Cr

A-B cation radii relationship:

$$R_O + R_A = t \cdot \sqrt{2}(R_O + R_B)$$

t: tolerance factor, for ideal perovskite structure $t = 1.0$
for $t = 0.7 - 1.0$ perovskite structure can be expected,
but slightly distorted.



B-cations are coordinated by
6 oxygen anions



A-cations are coordinated by
12 oxygen anions