

С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець

**Хімія твердого тіла
(короткий курс)**

**Підручник
для студентів технічних вузів**

Видання друге перероблене й доповнене

**Київ
2018**

УДК 541.1

П 32

Рекомендований Вченою радою Національної металургійної академії України (протокол № 9 від 04.12.2017).

Рецензенти:

● **Чернега С.М.** — доктор технічних наук, професор кафедри металознавства і термічної обробки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського";

● **Медовар Л.Б.** — доктор технічних наук, професор, завідувач відділом фізико-металургійних проблем електрошлакових технологій Інституту електрозварювання ім. Е.О. Патона НАН України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки.

П 32 **Пінчук С. І., Чигиринець О. Е.**
Хімія твердого тіла (короткий курс): підручник — Київ,
ТОВ "Видавничий дім АртЕк", 2018. — 124 с.

ISBN 978-617-7674-49-7

У підручник включені загальні відомості про кристалічні й аморфні тверді тіла як конденсовані системи, сучасні дані про симетрію і основні структурні типи кристалічних твердих тіл, хімічні зв'язки, зонну структуру, дефекти структури, особливості структури і властивостей поверхні, дифузійні процеси, їх ролі в механізмі і кінетиці хімічних реакцій за участю твердих тіл, про особливості аморфних (склоподібних) твердих тіл і їх застосування.

Підручник призначений для студентів і аспірантів технічних ВНЗ.

ISBN 978-617-7674-49-7

УДК 541.1

© Пінчук С. І.,

Чигиринець О. Е.,

2018

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

ПІНЧУК СОФІЯ ЙОСИПІВНА



Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри покриттів, композиційних матеріалів та захисту металів Національної металургійної академії України.

Фахівець в галузях хімічної технології і якості твердого палива, протикорозійного захисту, покриттів і композиційних матеріалів.

Заслужений діяч науки і техніки України, Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки.

Академік Академії наук вищої школи України, Лауреат академічної нагороди Ярослава Мудрого, академік Міжнародної інженерної академії.

ЧИГИРИНЕЦЬ ОЛЕНА ЕДУАРДІВНА



Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Фахівець і розробник «зелених технологій» в галузі захисту металів від корозії.

Академік Академії наук вищої школи України, Лауреат академічної нагороди Ярослава Мудрого.

Передмова

Хімія твердого тіла найважливіша складова сучасної теорії твердого тіла. Вона вивчає всі аспекти створення, дослідження і застосування твердих тіл з різними структурою і властивостями. Положення цієї науки слугують теоретичним фундаментом для успішного розвитку матеріалознавства і синтезу матеріалів, необхідних для вдосконалення сучасних і створення новітніх технологій.

Цей підручник повинен стати корисним посібником для тих студентів технічних вищих навчальних закладів України, які вивчають хімію твердого тіла як розділ дисципліни «Основи теорії твердого тіла». Структура цього посібника орієнтована на зміст навчальних програм і передбачену ними тривалість вивчення хімії твердого тіла, обмежену одним навчальним семестром.

У зв'язку з цим в короткому курсі висвітлені далеко не всі важливі аспекти сучасної науки. Для більш глибокого освоєння дисципліни в списку використаних джерел та рекомендованої літератури наведено інформацію про ряд корисних робіт, виданих на різних мовах і в перекладах. Наведено досить докладний глосарій термінів і визначень, який повинен бути додатковим посібником для проникнення в невичерпне джерело відомостей, які охоплюються сучасною хімією твердого тіла.

Автори висловлюють подяку Д. І. Вальковичу, Є. В. Карпенку, Н. І. Приходько, А. В. Черненко за їх допомогу в роботі над текстом і при формуванні електронної версії підручника.

Питання, зауваження та інші відгуки на підручник
автори з вдячністю приймуть за адресою:
49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4, НМетАУ.
E-mail: mediatorma@gmail.com

Розділ 1. ПРЕДМЕТ ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА І СТРУКТУРА ПІДРУЧНИКА

Терміном **тверде тіло** позначають агрегатний стан речовини, що відрізняється стабільністю форми і характером теплового руху часток (атомів, молекул, іонів), що утворюють речовину та здійснюють малі коливання біля положень рівноваги.

Хімія твердого тіла має справу з усім, що стосується отримання, структури, властивостей і застосування речовин, які знаходяться в твердому агрегатному стані, і тому перекриває багато питань, що розглядаються матеріалознавством, мінералогією та іншими розділами знань. Особливо важливе те, що хімія твердого тіла розглядає методи синтезу і області використання нових матеріалів.

Необхідність створення матеріалів для розробки нових джерел енергії, для формування нових технологій, для вирішення усіх інших нагальних завдань забезпечення необхідного рівня життя і розвитку суспільства було однією з найважливіших причин виникнення і розвитку хімії твердих речовин. На думку відомого науковця з Великобританії А. Веста (Antony R. West, Department of Chemistry University of Aberdeen), хімія твердого тіла займає центральне місце серед інших суміжних дисциплін.

Сучасна наука і практика має в розпорядженні відомості про тисячі твердих речовин і матеріалів з різними, у тому числі зі складними хімічними складами і структурою, що мають різні властивості та знаходять різноманітне практичне застосування.

Під терміном **склад** в хімії твердого тіла розуміють співвідношення основних компонентів, відхилення від стехіометрії, вміст та розподіл домішок в об'ємі і на поверхні.

Під **структурою** розуміють як мікроструктуру, у тому числі тип, концентрацію і розподіл дефектів, так і макроструктуру, тобто розміри, форму, взаєморозташування (орієнтацію) зерен і кристалітів, характер міжзеренних меж і т. п.

Математичною основою хімічної науки, у тому числі хімії твердого тіла, є закони фізики, зокрема фізики твердого тіла, розвиток якої найтіснішим чином пов'язаний з розвитком квантової механіки. Відкриття квантової теорії будови матерії

дозволили сформувати так звані квантові сходи (Рис. 1.1), які є послідовністю структурних станів матерії, що реалізуються шляхом поетапного збільшення або зменшення енергії, що передається.

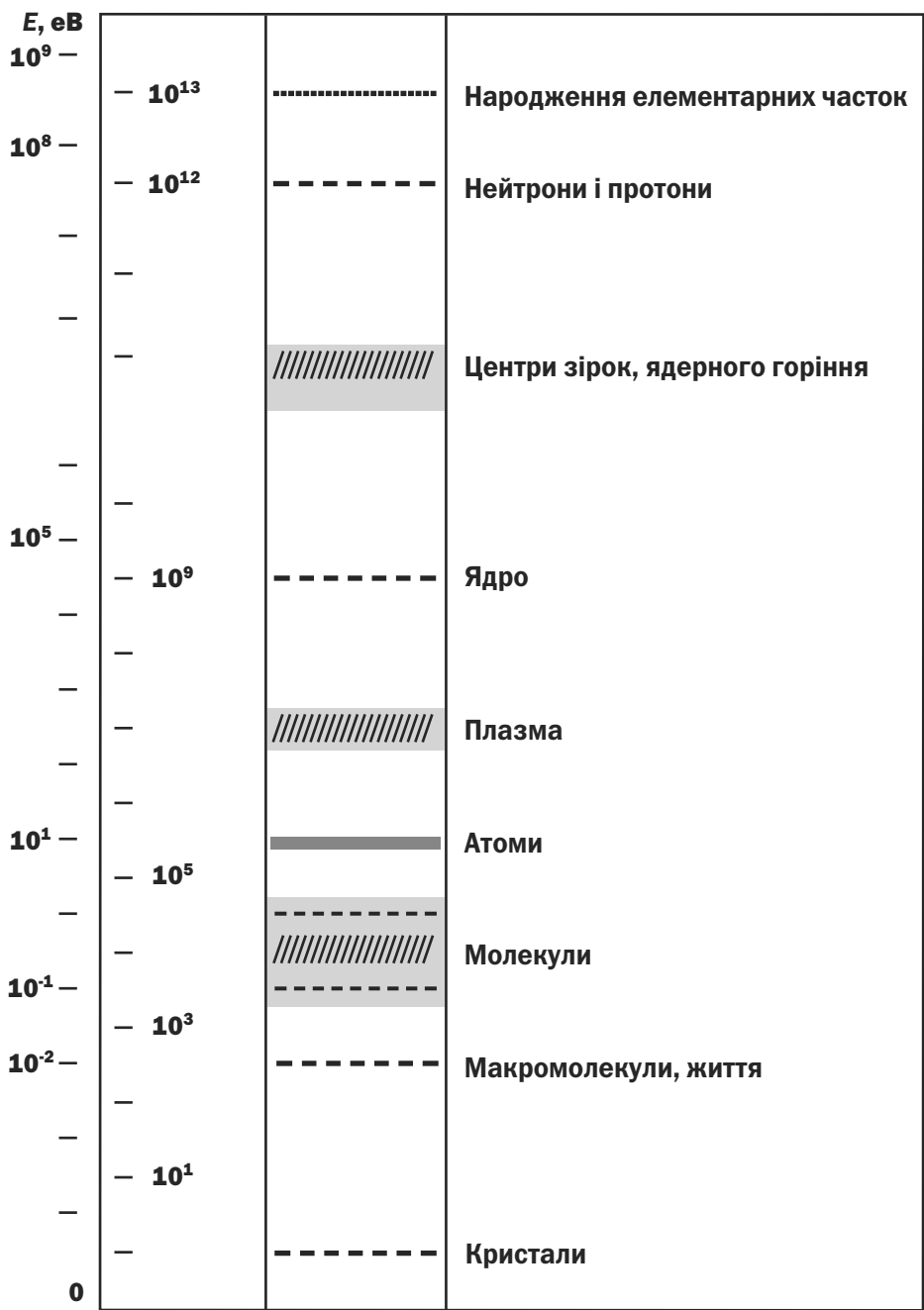


Рис.1.1.1 Квантові сходи (по В. Вайскопфу)

У наведеній схемі в якості основного стану речовини розглядається сукупність атомів з незмінною внутрішньою структурою. З підвищенням енергії зовнішньої дії відбувається іонізація атомів, їх розпад на електрони та іони, і, кінець кінцем, на електрони та ядра. До певної енергії ядра зберігаються як єдине й неподільне ціле. При подальшому зростанні енергії зовнішньої дії вони розпадаються на протони і нейтрони. При ще більш високих енергіях ці важкі елементарні частки розпадаються на кварки.

Якщо рухатися по квантових сходах від основного стану у напрямі зменшення енергії, то спостерігається об'єднання атомів в молекули, макромолекули і, нарешті, в тверді тіла, які мають певну внутрішню структуру. Кристалічна структура твердих тіл характеризується мінімумом енергії і тому є найстійкішою системою.

Тверді тіла трактують як складну багаторівневу ієрархічну систему (Таблиця 1.1).

Різноманітність структурних станів дозволяє гнучко і багатосторонньо за допомогою зовнішнього впливу управляти фізичними, фізико-механічними, фізико-хімічними та іншими властивостями твердих тіл.

Таблиця 1.1

Ієрархія структурних рівнів твердих тіл

Структурний рівень системи	Виділений структурний елемент	Діапазон розмірів
Субатомний чи електронний	Електронна орбіталь	0,05 — 0,10 нм
Атомно-молекулярний	Атоми, молекули, точкові дефекти	0,1 — 1,0 нм
Макромолекулярний, кластерно-дефектний	Макромолекули, кластери, дислокації	0,5 — 5,0 нм
Субмікроскопічний (нанокристалічний)	Субзерна, нанозерна, блоки, наночастинки	5 — 200 нм
Мікроскопічний, зеренно-гетерофазний	Частинки порошку, зерна	>200 нм — 100 мкм
Мезоскопічний	Евтектичні колонії, скупчення зерен і часток	10 — 500 мкм
Макроскопічний	Виділені фрагменти, шари	Розмір зразка

При заданому або обраному хімічному складі варіювання структури дає можливість змінювати властивості твердих тіл в широких межах і домагатися найбільш сприятливого їх поєднання.

На рисунку 1.2 представлені види твердих тіл, що є об'єктами вивчення сучасною хімією твердого тіла.

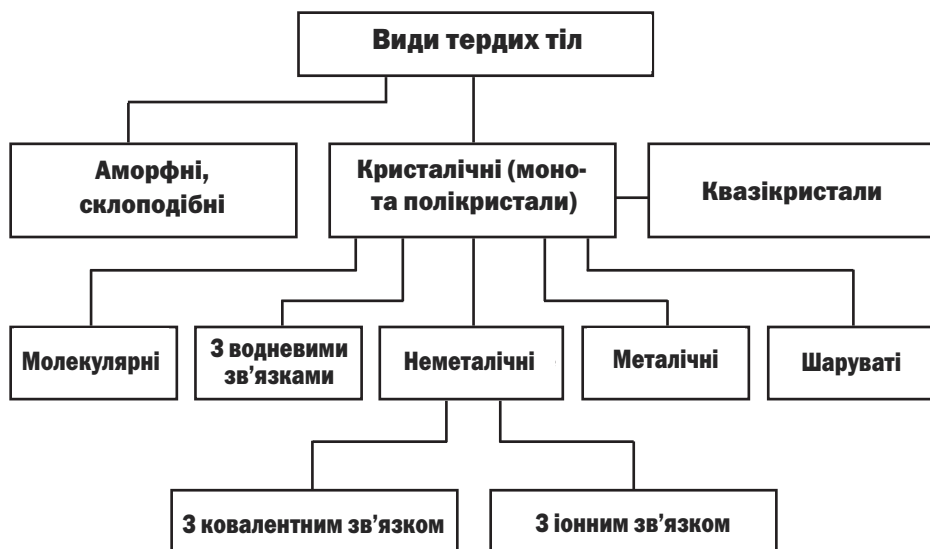


Рис. 1.2 Види твердих тіл

Кристалічні тверді тіла характеризуються просторовою періодичністю рівноважних положень утворюючих їх частинок, атомів, молекул, іонів (далі — атомів), яка носить назву **кристалічна ґратка** і досягається наявністю дальнього порядку, тобто повторюється на необмежено великих відстанях. Кристалічні тверді тіла мають характерну для них симетрію. **Монокристали** — це окремі кристали, що не містять ніяких меж розділу. **Полікристали** складаються з окремих, часто дуже дрібних монокристалів, зчеплених в єдине тверде тіло міжатомними і міжмолекулярними силами.

Квазікристали — тверді тіла, що характеризуються симетрією, яка забороняється в класичній кристалографії. Після того, як в 1992 р. Міжнародний союз кристалографії ввів сучасне визначення кристалів, назвавши їх матеріалами з дифракційною картиною, квазікристали були офіційно визнані кристалами.

Аморфні тіла, у тому числі склоподібні (скла) — це тверді тіла, структура яких розупорядкована, має **ближній порядок** і не має **дальнього порядку**, характерного для кристалічних структур.

На 01.01.2009 р. була встановлена кристалічна структура більше 425 тис. різних хімічних сполук. З них 42% органічні і 58% неорганічні. З розвитком науки і технології та створенням нових кристалічних матеріалів, у тому числі квазікристалів, кількість яких нестримно збільшується у зв'язку з їх надзвичайно цінними властивостями, загальне число встановлених кристалічних тіл істотно перевищує назване вище.

Хімія твердого тіла вивчає, в основному, неорганічні тверді тіла. Органічні тверді тіла потрапляють у поле зору хімії твердого тіла, коли вони проявляють особливо цікаві фізичні властивості (наприклад, високу електропровідність), коли реакції між ними залежать від геометричних особливостей упаковки молекул в кристалі і т.п.

Центральними питаннями хімії твердого тіла є: вивчення різноманітності і складності структурних типів твердих тіл; з'ясування взаємозв'язку структури і властивостей твердофазних матеріалів; виявлення закономірностей їх формування як фундаментальних основ для розробки матеріалів з незвичайним поєднанням властивостей, розвитку інженерії кристалів, створення матеріалів із спеціальними структурою і властивостями.

Кристалічні і аморфні тверді тіла є конденсованими середовищами з великим числом складових елементів і ступенів свободи, з сильним зв'язком. Властивості таких систем складні і різноманітні, тому теорію твердих тіл заздалегідь розглядаються їх спрощені математичні моделі. Такими є, зокрема, уявлення про ідеальну структуру твердих тіл.

При вивченні залежності властивостей твердофазних матеріалів від їх структури в хімії твердого тіла послідовно розглядають ідеальну структуру, дефектну текстуру об'ємної частини і поверхневих шарів як індивідуальних кристалів або структурних груп, так і полікристалічних матеріалів, а також аморфних тіл.

Ідеальним є такий нескінченний (не обмежений поверхнями) кристал, в якому усі вузли у ґратці зайняті власними атомами в незбудженому стані, усі міжвузля вільні, відсутні спотворення довжини зв'язків і валентних вузлів, єдиним видом теплового руху є коливання частинок у вузлах ґратки, розташування вузлів в тривимірному просторі має усереднене в часі значення координат центрів тяжіння структурних одиниць.

Стосовно некристалічних твердих тіл також сформульовано модельне уявлення про ідеальну структуру.

Структура, властивості, енергетичний стан реальних твердих тіл відрізняються від ідеальних моделей. При вивченні особливостей реальних твердих тіл розглядають різні збудження, тобто відхилення від енер-

гії при нульовій температурі 0 K , при якій відсутні теплові коливання атомів. Існують різні види таких відхилень, а саме:

- перехід системи на більш високоенергетичні коливальні стани (фониони);
- точкові дефекти будови кристала — вакансії, атоми проникнення і антиструктурні дефекти;
- збудження електронної структури кристала (екситони);
- електрони провідності і дірки в напівпровідниках;
- спотворення ґратки біля носія заряду (полярони);
- вільні електрони в металах, які також поведуться як частинки, багато в чому відмінні від дійсно вільних електронів, і тому часто розглядаються як квазічастинки.

З істинними частинками перераховані види збуджень об'єднує те, що їм можна приписати конкретні значення енергії та імпульсу, при цьому маючи на увазі, що на відміну від істинних частинок квазічастинки існують тільки усередині конденсованого середовища.

Різноманіття видів і структур твердих тіл зумовлює їх класифікацію за різними ознаками і властивостями.

Тверді тіла класифікують за **симетрією** (розглянута в розділі 2) і за здійснюваним в них типом **хімічного зв'язку** (розглянуто в розділі 3). Вказані класифікації твердих тіл взаємно доповнюють одна одну. Класифікація за симетрією зручна при оцінці оптичних властивостей кристалів, каталітичної активності кристалічних речовин і багатьох інших їх властивостей. Оцінку теплот плавлення, твердості, електричної провідності, теплопровідності та розчинності зручніше проводити на підставі **типів зв'язку** в кристалі і **зонної структури**. Основні положення зонної теорії розглядаються в розділі 4.

Зв'язок між хімічним складом і будовою основних типів кристалічних твердих тіл, залежність їх властивостей від будови вивчає наука **кристалохімія**. Кристалохімічна класифікація та опис властивостей основних типів кристалічних твердих тіл наведені в розділі 5.

Усім без виключення реальним твердим тілам властиві **структурні дефекти** (розглянуті в розділі 6). Вони впливають на багато властивостей і явищ, зокрема, на закономірності **дифузії** (розглянуті в розділі 7), на особливості структури **поверхні** кристалічних твердих тіл (розглянуті в розділі 8), на протікання реакцій за участі твердих тіл і їх **реакційну здатність** (розглядаються в розділі 9).

У цьому підручнику не розглядаються препаративні і технологічні методи синтезу різних твердотільних матеріалів, хоча вибір способу отримання тієї чи іншої твердої речовини істотно впливає на її структу-

ру і властивості. Методи, що використовує хімія твердого тіла, дозволяють отримувати тверді речовини в різних формах. Зокрема, кристалічні тверді тіла можуть бути отримані у вигляді:

- монокристалів максимально можливої чистоти і мінімальної дефектності;
- монокристалів з дефектною структурою, що створена шляхом цілеспрямованого введення певних домішок;
- порошків, що складаються з великої кількості маленьких кристалів;
- полікристалічних виробів, що також складаються з великої кількості кристалів з різною орієнтацією, але щільно і міцно пов'язаних поміж собою;
- тонких плівок.

З некристалічних, тобто **аморфних** матеріалів (розглянуті в розділі 10) також можуть бути виготовлені як об'ємні вироби, так і тонкі плівки.

Усі розділи підручника супроводжуються питаннями для самоконтролю.

Наведено відомості про джерела і посилання на використану літературу.

Як додатковий посібник при вивченні хімії твердого тіла наданий глосарій, що включає найважливіші терміни і визначення.

Розділ 2. СИМЕТРІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

2.1. СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІВ

У кристалічних твердих тілах частинки (атоми, молекули, іони), що їх утворюють, розташовані регулярно в тривимірному просторі. У монокристалах ця регулярність поширюється на увесь об'єм твердого тіла, в полікристалічних зразках є регулярні ділянки — зерна, розміри яких значно перевищують відстані між мікрочастками. На межах між цими ділянками орієнтація регулярної структури різко змінюється.

Регулярне розташування мікрочастинок, що утворюють кристал, зображують у вигляді **кристалічної ґратки**, що є сіткою з регулярно повторюваними в просторі точками, які називаються **вузлами** ґратки. У вузлах розташовані центри частинок (далі атомів), що формують цей кристал.

Просторова ґратка є математичною моделлю кристалічної структури, тобто геометричною схемою, що описує розташування матеріальних частинок в кристалі.

Відмінність геометричних форм кристалів тих чи інших речовин пов'язана з особливостями симетрії їх кристалічних ґраток. Найважливіші елементи симетрії — осі, площини і центр симетрії.

Якщо при повороті на певний кут навколо уявної осі кристалічна ґратка поєднується сама з собою, то це свідчить про наявність в кристалі **осі симетрії**. Вісь симетрії n -го порядку — уявна пряма, в результаті повороту навколо якої на деякий кут $\alpha = 360^\circ/n$ відбувається поєднання усіх частин кристала з первинним положенням. Якщо кристалічне тверде тіло має декілька осей симетрії, то та з них, у якої n максимальне, називається **головною віссю симетрії**.

Поворотні осі порядку n позначають C_n (від латинського *circulate* — *обертатися, повертатися*). Для класичних кристалів (далі кристалів) $n=1, 2, 3, 4, 6$. Відсутність у кристалів осей симетрії п'ятого, сьомого і більш високих порядків є наслідком вимоги повного (тобто без порожнеч) заповнення вузлів кристала. Якщо розглядати площину, перпендикулярну можливим осям симетрії, то вона може бути повністю заповнена квадратами (поворот навколо осі на 90°), рівносторонніми трикутниками (поворот на 120°), паралелограмами (поворот на 180°), шестикутниками (поворот на 60°). Поворот на 360° дає для будь-якої фігури її первинне положення. Повороти на будь-які інші кути не дають повного заповнення простору. Подібна цьому симетрія проявляється в квазікристалах, якими є тверді металічні сплави, а також інші тіла з дальнім порядком, дифракційні піки яких розташовані з некристалографічною симетрією.

Якщо в кристалі можна провести одну або декілька площин таким чином, що одна частина кристалічної ґратки буде дзеркальним відображенням іншої, то в кристалі є **площини симетрії**. Операцію відображення позначають δ . Іноді δ позначають нижнім індексом, що вказує положення площини по відношенню до головної осі: δ_h — для горизонтальної (*horizontal*) і δ_v — для вертикальної (*vertical*) площини. Якщо відбивальна площина проходить через діагональну вісь, то її позначають δ_d (*diagonal*). Усі перераховані площини показані як приклад для головної осі C_4 на рисунку 2.1.

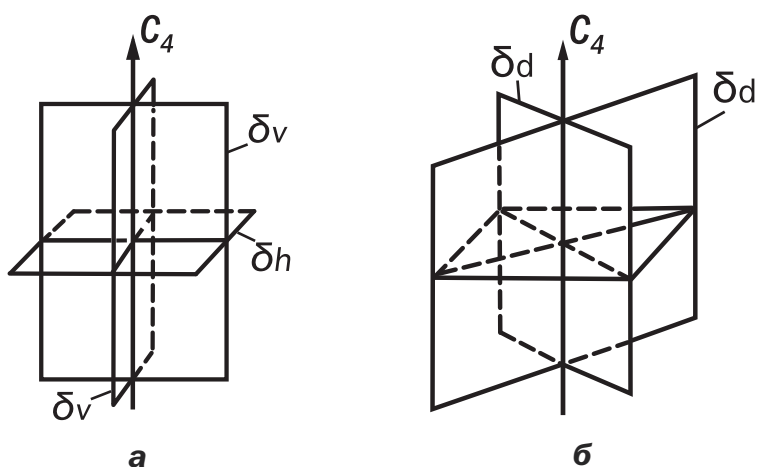


Рис.2.1 Площини симетрії для головної осі C_4 :
 а — горизонтальна δ_h і вертикальні δ_v , б — діагональні δ_d

Коли відображення усіх вузлів ґратки в якій-небудь точці кристала призводить до їх поєднання, говорять про існування центру симетрії. **Центр симетрії** — точка всередині тіла, в якій перетинаються і діляться навпіл усі прямі лінії, що сполучають точки на протилежних поверхнях, які обмежують тіло. Проста фігура, що має центр симетрії (точка O), показана на рисунку 2.2. Відрізки OA_1 і OA_2 рівні при будь-якому положенні прямої A_1OA_2 .

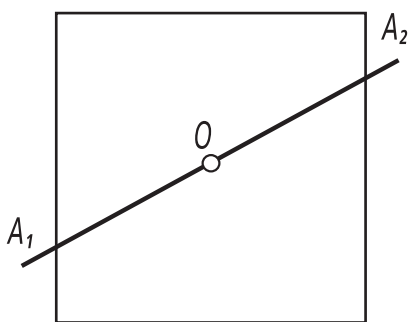


Рис.2.2 Фігура с центром симетрії O

Основні властивості кристалічної структури та просторової ґратки, що її характеризує, є нескінченною періодичністю: будь-які два вузли ґратки можна поєднати один з одним за допомогою **трансляції**, тобто паралельного перенесення на деяку певну відстань, яка називається **періодом трансляції**.

Поєднання трансляцій з площинами та осями симетрії позначають як гвинтові осі симетрії.

Гвинтовою віссю симетрії називається сукупність осі симетрії і паралельного їй перенесення, діючих спільно. Гвинтові осі можуть бути другого, третього, четвертого і шостого порядку. Порядок осі дорівнює $360/\alpha$, де α — мінімальний кут повороту в операції симетрії. Розрізняють праві і ліві гвинтові осі. У разі правої гвинтової осі переміщення уздовж осі пов'язане з обертанням за годинниковою стрілкою, а у разі лівої — проти годинникової стрілки.

Таким чином, кристалічні тверді тіла мають одночасно багато елементів симетрії. У 1890 році Є.С. Федоров провів розрахунок усіх можливих комбінацій елементів симетрії кристалічних ґраток і встановив, що число стійких поєднань дорівнює 230. На його думку, цією цифрою вичерпно характеризувалося усе різноманіття можливих кристалічних структур. Проте, відкриття квазікристалів спростувало правомірність цих уявлень.

2.2. ТИПИ ЕЛЕМЕНТАРНИХ КОМІРОК

При з'ясуванні просторової структури кристала подумки виділяють просту структурну одиницю — **елементарну комірку**. Найважливішими параметрами кристала є форма і розміри елементарної комірки.

Довжини сторін елементарної комірки визначають як рівноважні відстані в напрямку характеристичних осей між центрами частинок, що займають сусідні вузли ґратки, і називають **постійними** або **параметрами** ґратки.

Елементарні комірки кристалів будуються на трьох векторах **a, b, c**, які також називаються **трансляціями**. Для повного опису просторової ґратки як геометричного тривимірного тіла необхідно задати співвідношення **a, b, c** і кути α, β, γ між відповідними сторонами елементарної комірки. Залежно від співвідношення між довжинами трансляцій **a, b, c** і кутами між ними α, β, γ виділяють сім **кристалічних систем** або **шість сингоній**. Розбиття на кристалічні системи виконується залежно від набору елементів симетрії, що описують кристал. А сингонії — це підрозділ кристалів за ознакою форми їх елементарної комірки. Так, оскільки **тригональна** і **гексагональна** кристалічні системи мають однакову за формою елементарну комірку, то їх відносять до однієї, а саме — **гексагональної** сингонії. Проте, в спеціальній літературі часто використовують поняття **сингонія** і **кристалічна система** як синоніми.

Виходячи з ідеї про періодичне розташування центрів тяжіння сферичних матеріальних частинок в кристалічній речовині, О. Браве в 1848 р. описав усе різноманіття відомих йому кристалічних структур за допомогою 14 типів ґраток, що відрізняються за формами елементарних комірок і симетрією та підрозділяються на **кристалічні системи** або **сингонії**. Ці ґратки були названі **ґратками Браве**.

Для вибору комірки Браве використовують три умови:

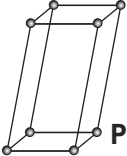
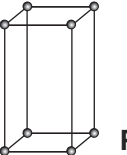
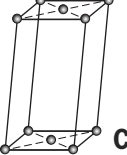
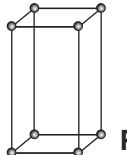
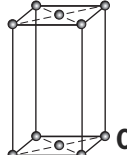
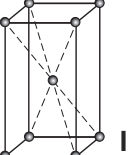
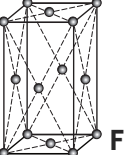
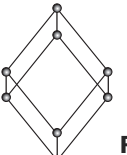
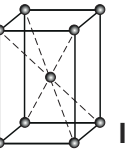
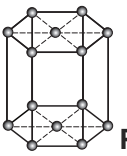
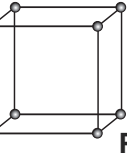
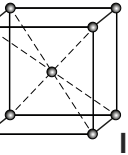
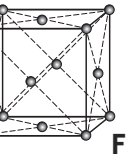
- сингонія вибраного паралелепіпеда повторюваності повинна відповідати сингонії усієї ґратки;
- елементарна комірка повинна містити максимально можливе число прямих кутів і рівних сторін;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Типи ґраток Браве і їх символи характеризують дані таблиці 2.1.

У найпростішому випадку атоми займають позиції у вершинах обраного паралелепіпеда. Це так звані **вузлові атоми**. Якщо елементарна комірка містить тільки такі атоми, вона називається **примітивною**.

Таблиця 2.1

Типи ґраток Браве

Сингонія	Тип ґратки, символ			
	примітивна	базо- центро- вана	об'ємно- центро- вана	гране- центро- вана
Триклінна	 P			
Моноклінна	 P	 C		
Ромбічна	 P	 C	 I	 F
Тригональна (ромбоедри- чна)	 R			
Тетрагональ- на	 P		 I	
Гексагональ- на	 P			
Кубічна	 P		 I	 F

В інших комірках атоми окрім вершин можуть розташовуватися в об'ємі паралелепіеда або на його гранях. Такі комірки відносять до **складних**.

Сім кристалічних систем (сингоній) мають ґратки з простою елементарною коміркою, ґраток із складною коміркою теж сім.

- примітивні — **P** — вузли знаходяться тільки у вершинах;
- базоцентровані — **A, B, C** — вузли розташовуються у вершинах і в середині двох протилежних граней;
- гранецентровані — **F** — додаткові вузли знаходяться в центрі усіх шести граней;
- об'ємноцентровані — **I** — додатковий вузол розташований в центрі об'єму комірки.

Виділяють **три категорії** кристалічних систем залежно від числа рівних довжин трансляцій.

У **найнижчу категорію** (усі трансляції не дорівнюють один одному) входять:

- триклінна ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$);
- моноклінна ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$);
- ромбічна або орторомбічна ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

У **середню категорію** (дві трансляції з трьох рівні між собою) входять:

- тетрагональна ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- тригональна ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$);
- гексагональна ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$).

У **вищу категорію** (усі трансляції рівні між собою) входить

- кубічна ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

2.3. СИМЕТРІЯ В КВАЗІКРИСТАЛАХ

Квазікристали — це тверді тіла, що характеризуються наявністю дальнього порядку, але симетрією, забороненою в класичній кристалографії. Квазікрис탈ами є тверді металічні сплави, а також інші тіла з дальнім порядком, дифракційні піки яких розташовані з некрисалографічною симетрією.

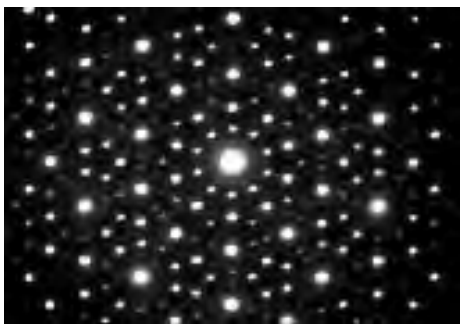


Рис. 2.3 Електронна дифрактограма сплаву Al_6Mn

У 1984 році Д. Шехтман представив електронну дифрактограму металічної фази з дальнім орієнтаційним порядком, але без трансляційної симетрії у швидко загартованому сплаві Al_6Mn . Цей сплав назвали шехтманітом.

В подальшому подібні структури почали називати квазікристалічними.

До теперішнього часу відомі сотні квазікристалічних систем на основі **Mn, Cu, Cd, Ni, Ti, Ta** та інших елементів. Однією з найбільш популярних і широко досліджуваних систем, в яких спостерігається утворення квазікристалічних структур, є композиції, де домінує алюміній, а саме — сплави **Al-M**, де **M** — перехідні метали **Ni, Co, Fe, Cu**.

На відміну від симетрії кристалічних ґраток періодично впорядкованих кристалів, в основі якої лежить можливість трансляції елементарних комірок на основні вектори, що дозволяє заповнити без зазорів усі простори, у квазікристалів немає трансляційної симетрії. Трансляційна симетрія класичних кристалів накладає обмеження на можливі порядки їх обертальної симетрії, забороняючи повороти навколо осей симетрії 5-го і будь-якого порядку, вищого за 6-й. А квазікристали можуть мати осі симетрії тих порядків, які заборонені в класичній кристалографії.

Для багатьох квазікристалів характерна ікосаедрична симетрія. Ікосаедр — це правильний опуклий багатогранник. Кожна з 20-ти граней — рівносторонній трикутник, число ребер — 30, а число вершин — 12 (Рис. 2.4).

Ікосаедри неможливо упакувати так, щоб вони щільно, без зазорів, заповнювали увесь простір, тому вони не можуть слугувати елементарними комірками кристалів.

Окрім ікосаедричних відомі також квазікристали з іншою орієнтаційною симетрією — октагональні, декагональні, додекагональні, відповідно, з поворотними осями симетрії 8-го, 10-го та 12-го порядків.

Існування квазікристалів і встановлення їх структури свідчать, що можна створити багаточастинкові тіла з дальнім порядком і довільною симетрією.

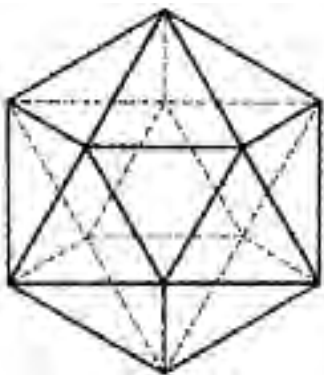


Рис. 2.4 Ікосаедр

Питання для самоконтролю

1. Поясніть поняття кристалічної ґратки.
2. Що таке головна вісь симетрії та площина симетрії кристала?
3. Опишіть особливості гвинтової симетрії, праву та ліву гвинтові осі.
4. Опишіть типи ґраток Браве.
5. В чому полягає відмінність будови примітивної та складної комірки кристалів?
6. Назвіть відмінні особливості трьох категорій кристалічних систем.
7. Опишіть характерні риси симетрії у квазікристалах, особливості ікосаедричної симетрії квазікристалів.

Розділ 3. ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ

Фізико-хімічні і багато інших властивостей твердих тіл визначаються типом хімічного зв'язку між частинками, що їх утворюють.

Відповідно до типу хімічного зв'язку розрізняють молекулярні, металічні, ковалентні, іонні та змішані кристали.

Структурними одиницями **молекулярних кристалів** слугують молекули, пов'язані одна з одною електростатичними силами Ван-дер-Ваальса.

Типові приклади таких кристалів — тверді метан CH_4 , вуглекислий газ CO_2 , благородні гази аргон Ar , неон Ne та інші.

Основним видом сил Ван-дер-Ваальса, що обумовлюють молекулярний зв'язок, є дисперсійні сили, які проявляються в миттєвому наведенні дипольних електричних моментів в атомах від електричного поля дипольних моментів сусідніх атомів, в яких вони утворюються за рахунок змін миттєвих положень електронів.

Енергія зв'язку в молекулярних кристалах складає 0,08–0,11 еВ.

Особливий різновид молекулярного зв'язку — **водневий зв'язок** — сильніший і складає 0,2–0,68 еВ.

За певних умов атом гідрогену може бути пов'язаний досить міцно з двома іншими атомами. Маючи лише одну стабільну орбіталь, атом гідрогену здатний утворювати тільки один ковалентний зв'язок, але також один водневий зв'язок.

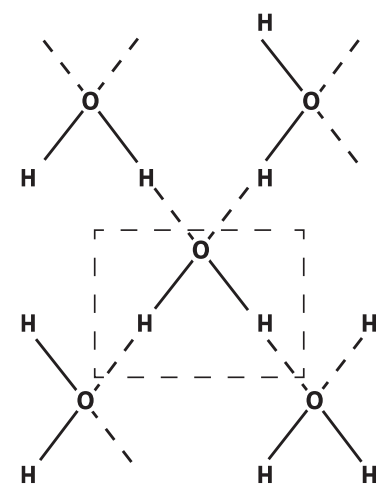


Рис. 3.1 Схема водневих зв'язків в кристалах льоду

Наприклад, в кристалі льоду кожна молекула води тетраедрично пов'язана водневими зв'язками з чотирма найближчими молекулами (Рис. 3.1).

Водневий зв'язок довший за ковалентний, тому структура льоду не щільна. Утворювані молекулами водневі зв'язки обумовлюють існування максимуму густини води (при $3,98^\circ\text{C}$), розширення при замерзанні та інші властивості води.

Металічні кристали. 98 відомих хімічних елементів в твер-

дому стані проявляють металічні властивості. До них відносяться усі s-елементи, окрім гідрогену і гелію, усі d- і f- елементи і частина p-елементів:

- 6 в групі лужних металів;
- 6 в групі лужноземельних металів;
- 38 в групі перехідних металів;
- 11 в групі легких металів;
- 7 в групі напівметалів;
- 14 в групі лантаноїди + лантан;
- 14 в групі актиноїди + актиній;
- поза певними групами берилій і магній.

Металічні властивості також мають численні сплави вказаних елементів, у тому числі більшість відомих квазікристалів.

В усіх вузлах кристалічної ґратки металічних кристалів розташовані позитивні іони металу. Між ними рухаються **валентні** електрони, відщеплені від зовнішніх електронних оболонок атомів (званих **валентними** оболонками) при утворенні іонів. Ці електрони грають роль цементу, утримуючи разом позитивні іони. Одночасно і електрони утримуються іонами в межах кристалічної ґратки і не можуть її покинути. В металах ознаками хімічного зв'язку є нелокалізованість, ненасичуваність, неспрямованість. Енергія металічного зв'язку 1,08–4,35 еВ.

Густина більшості металів значна, що свідчить про дуже щільну структуру металічних кристалів. Високі ковкість і в'язкість вказують на відсутність жорсткості в металічній структурі.

Типові металічні властивості проявляють елементи, що мають невелике число валентних електронів, і, навпаки, велику кількість незаповнених орбіталей на зовнішньому квантовому шарі атомів. При кристалізації атоми речовини упаковуються з максимально можливою щільністю так, щоб їх незаповнені орбіталі виявилися якомога більш повно заселеними невеликим числом наявних валентних електронів сусідніх атомів.

Ковалентні кристали. Структурними одиницями в кристалічних ґратках цього типу є атоми одного або різних елементів, зв'язок між якими носить ковалентний характер і здійснюється по усіх трьох характеристичних осях. Ковалентний зв'язок характеризується локалізованістю, спрямованістю, насичуваністю. Ковалентні кристали порівняно нечисленні. Приклади кристалів цього типу: алмаз, кремній, германій, сіре олово, кристали складних речовин — кварц, кремній карбід, цинк сульфід, алюміній нітрид. Сила ковалентного зв'язку висока 1,5–12,5 еВ.

Іонні кристали. Домінуючим механізмом утворення хімічних зв'язків в іонних кристалах є електростатична кулонівська взаємодія — притягання між різнойменними іонами і відштовхування однойменних іонів. Кристалічні ґратки іонних кристалів складаються з іонів, що по чергово заряджені позитивно і негативно, та між якими діють електростатичні сили тяжіння. Правильно розглядати увесь іонний кристал як одну гігантську молекулу, в якій кожен іон відчуває значний вплив з боку усіх інших іонів. Іонні кристали утворюються при взаємодії атомів, що мають велику різницю електро-негативності.

Ідеально іонних сполук практично не існує. У багатьох іонних кристалах разом з електростатичними силами зв'язку діють також ковалентні сили і сили Ван-дер-Ваальса. Внеском останніх можна нехтувати, проте наявність ковалентності в іонному кристалі викликає певні відхилення в його фізико-хімічних властивостях, не пояснених електростатичною моделлю. Найменший вплив ковалентності відмічений у галогенідів лужних металів. Прикладами кристалів, в яких переважає іонний тип зв'язку, є **NaCl**, **CaF₂**, **KF** та ін. Однак, навіть в галогенідах лужних металів ступінь іонності зв'язку становить 70 — 90%. У більшості реальних сполук зв'язки є іонно-ковалентними.

До складу іонних сполук можуть входити також складні іони, наприклад, **NO₃⁻** і **SO₄²⁻**. В речовинах іонної природи з багатоатомними іонами геометрична форма іонів викликає спотворення просторової структури кристала.

На рисунку 3.2 показані структури іонних кристалів **NaCl** і **CaCO₃**, співставлення яких дозволяє оцінити міру спотворення структури кристала, викликану тригональною симетрією карбонат-іона.

Іонний зв'язок є дуже міцним. Енергія зв'язку 7,8 — 10,5 еВ.

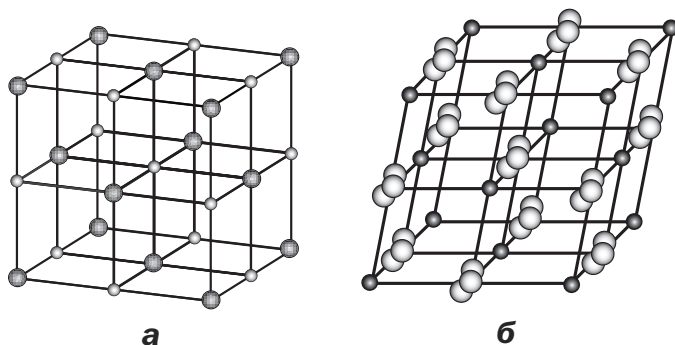


Рис. 3.2 Кристалічні ґратки **NaCl** (а) і **CaCO₃** (б)

Зв'язок в реальних кристалах ніколи повністю не відповідає одному з описаних типів. У іонному зв'язку завжди є присутнім елемент ковалентного зв'язку, а в складних речовинах зв'язок між різними атомами може бути різного типу. Так, в молекулярних кристалах типу H_2O , HCl разом з силами Ван-дер-Ваальса діють водневі сили.

У структурі графіту (наведена на рисунку 3.3) атоми карбону зв'язані один з одним ковалентними зв'язками так, що вони утворюють плоскі двовимірні шари. А зв'язок між двовимірними шарами графіту здійснюється за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса. Таким чином, графіт є молекулярним кристалом в одному напрямі і ковалентним — в іншому напрямі.

Відстань між шарами графіту досить велика, тому між ними можуть проникати інші атоми або молекули. При цьому утворюються сполуки, звані сполуками **проникнення**, **шаруватими** сполуками або **клатратами**. Прикладами таких сполук є фториди графіту, в яких атоми флуору впроваджені між шарами ґратки графіту.

Кристалічні структури, в яких між усіма атомами діють переважно сили одного типу, називаються **гомодесмічними**, а в яких діють різні за типом зв'язки — **гетеродесмічними**.

Гомодесмічні структури — **координаційні**, в них атоми розподіляються по усьому кристалічному простору рівномірно. Прикладом координаційних структур можуть слугувати структури NaCl — з іонним зв'язком, алмазу — з ковалентним зв'язком, кристалів благородногазових елементів — з Ван-дер-Ваальсівським зв'язком, структура Cu , Mg , Fe — з металічним зв'язком.

Типи гетеродесмічних структур — **острівні**, **ланцюжкові**, **шаруваті**.

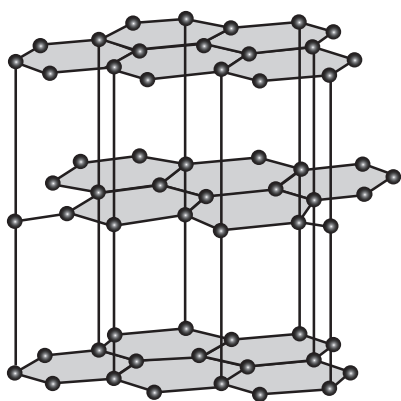


Рис. 3.3 Кристалічна структура графіту

Острівні структури складаються з окремих кінцевих угруповань (часто молекул), усередині яких реалізується один тип зв'язку, а між ними — інший. Наприклад, в кальциті CaCO_3 усередині карбонатної групи CO_3^{2-} зв'язок ковалентний, а між аніоном CO_3^{2-} і катіоном Ca^{2+} зв'язок, в основному, іонний. Приклад **ланцюжкової** структури — структура селену, де між атомами Se , вбудованими в ланцюги, реалізується ковалентний зв'язок, а між

атомами різних ланцюжків — зв'язки, близькі до Вандерваальсових.

Структура графіту **шарувата**, де ковалентні зв'язки (з домішкою металічного зв'язку) реалізовані усередині шару, а Вандерваальсові — між шарами.

Аморфні тіла, зокрема, в склоподібному стані (скла) є твердотільною системою атомів і атомних груп переважно з ковалентним зв'язком між ними.

Питання для самоконтролю

1. Перерахуйте та поясніть типи хімічного зв'язку в твердих тілах.
2. В чому особливості будови ковалентних кристалів? Наведіть приклади.
3. В чому особливість будови металічних кристалів?
4. Чим відрізняються ковалентні кристали від іонних?
5. Поясніть, чим викликане спотворення структури деяких іонних кристалів.
6. Наведіть приклади кристалів зі змішаними хімічними зв'язками. Яким чином це впливає на структуру кристала?
7. В чому різниця між гомодесмічними та гетеродесмічними кристалічними структурами?
8. Опишіть різновиди молекулярного зв'язку.

Розділ 4. ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОХІМІЇ

4.1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Кристалохімія вивчає зв'язок між хімічним складом кристалічних твердих тіл та їх будовою, просторове розташування і хімічний зв'язок мікрочасток в кристалах, залежність властивостей кристалічних тіл різного хімічного складу від їх будови.

Кристалохімія, як і кристалографія, розглядає ідеальні моделі, що не відображують наявності структурних дефектів, домішок та інших структурних особливостей реальних твердих тіл.

При традиційному описі структури кристалів з використанням поняття елементарної комірки враховується тип і розміри елементарної комірки, розташування в ній атомів, а також те, що атоми, які утворюють комірку, належать їй тільки на певну частину, як показано на рисунку 4.1.

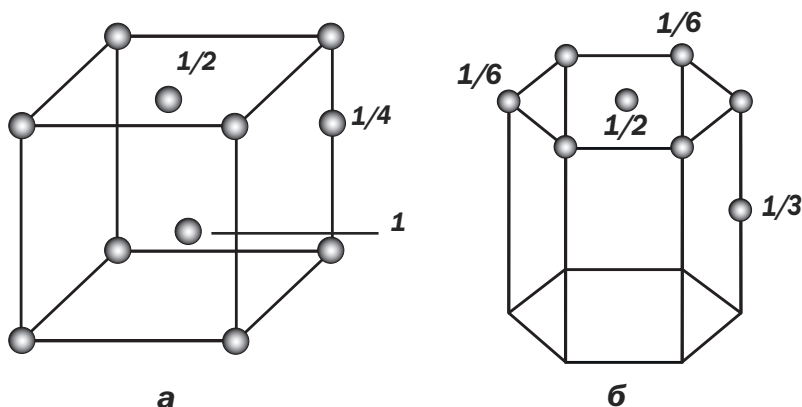


Рис. 4.1 Число атомів в ґратках: а — в усіх, окрім гексагональних; б — в гексагональній примітивній

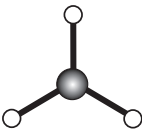
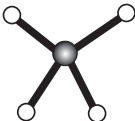
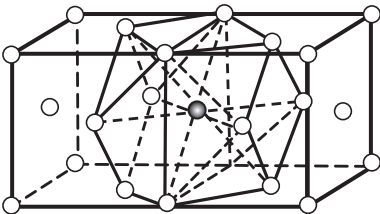
Не завжди інформації про елементарну комірку і координати частинок, що утворюють кристал, буває достатньо для уявлення про просторову структуру твердого тіла. В зв'язку з цим виділяють велику за об'ємом область кристала, тобто включають в розгляд деяке число елементарних комірок та аналізують розташування атомів один відносно одного, їх координатні числа, міжатомні відстані, типи зв'язку і т.п. Такий підхід дозволяє порівнювати різні структурні типи кристалічних тіл.

Координаційним числом (КЧ) даного атома (іона) називається число навколишніх найближчих однотипних атомів (іонів) в кристалічній ґратці. Якщо центри найближчих атомів з'єднати прямими лініями, то виходить **координаційний багатогранник (КБ)**. Атом або іон, для якого робиться розрахунок координаційного числа, знаходиться в центрі координаційного багатогранника. Зрозуміло, що координаційний багатогранник ніяк не пов'язаний із зовнішньою формою кристала і не відповідає їй.

Кожному координаційному числу відповідає свій координаційний багатогранник, як показано в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Найпростіші координаційні багатогранники

Тип	Зображення	КЧ
Гантель		2
Трикутник		3
Тетраедр		4
Октаедр		6
Гексаедр (куб)		8
Кубооктаедр		12

Кристали багатьох речовин мають схожу просторову структуру. Якщо при цьому їх хімічна природа також подібна, то такі речовини називають **ізоморфними**. Якщо це речовини різної хімічної природи, їх називають **ізоструктурними**.

Деяким металам притаманний **поліморфізм**, тобто властивість утворювати структури різних типів. Залізо, наприклад, залежно від температури може існувати в **гранецентрованій (ГЦК)** або **об'ємно-центрованій (ОЦК)** кубічній модифікаціях; кобальт разом з ГЦК і **гексагональною** модифікаціями утворює також інші форми із складнішим чергуванням шарів з щільною упаковкою. В цьому випадку спостерігається особливий вид поліморфізму — **політипізм**, коли структурні відмінності окремих модифікацій (**політипів**) проявляються лише в одному напрямку.

4.2. СТРУКТУРИ НАЙЩІЛЬНІШОЇ УПАКОВКИ

Розміщення часток в просторових ґратках здійснюється так, щоб забезпечити максимально можливу для цього типу кристала енергію їх зв'язку, а також енергетичну однорідність кристалів в цілому.

До числа найбільш змістовних в кристалохімії відносять описи будови речовин в наближенні найщільніших упаковок частинок сферичної форми.

Для частинок сферичної форми найбільш сприятливим часто виявляється таке їх розміщення, при якому кожна сфера знаходиться в стиканні з найбільшим числом найближчих сусідів. Подібні просторові утворення називаються **структурами найщільнішої упаковки**.

У структурах, утворених сферичними частинками однакового розміру, найщільніша упаковка може здійснюватися у вигляді двох енергетично

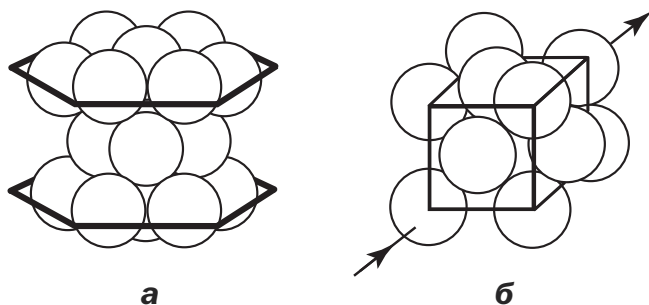


Рис. 4.2 Найщільніші упаковки куль: гексагональна ГЦУ (а) і кубічна гранецентрована ГЦК (б)

рівноцінних модифікацій: гексагональної щільноупакованої ГЩУ і кубічної гранецентрованої ГЦК (чи те ж саме — гранецентрованої щільноупакованої) (Рис. 4.2). Координаційне число для кожної з цих структур дорівнює 12, а самі сфери займають 74% об'єму кристала, що гранично можливо для структур, побудованих з куль однакового діаметру.

Подібні структури притаманні більшості металів і сплавів. Структури іонних, ковалентних і молекулярних кристалів також можуть бути описані, виходячи з уявлень про найбільш щільну упаковку. У структурах, що не мають щільної упаковки, коефіцієнт заповнення об'єму менший за 0,74 (Табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Характеристики елементарних комірок різних структур

Гратка	Проста кубічна	ОЦК	ГЦК	ГЩУ	Алмаза
Координаційне число КЧ	6	8	12	12	4
Число атомів	1	2	4	2	8
Щільність упаковки, %	52,4	68,0	74,0	74,0	34,0

Якщо частинки, що утворюють кристал, не є сферичними або мають різні розміри, то їх найбільш щільна упаковка викривляється. При цьому значення координаційного числа буде менше 12, а частина незайнятого об'єму в кристалі збільшиться.

Щільна упаковка куль однакового розміру в шарі показана на рисунку 4.3: кожна куля, наприклад А, дотикається шести інших оточуючих її куль.

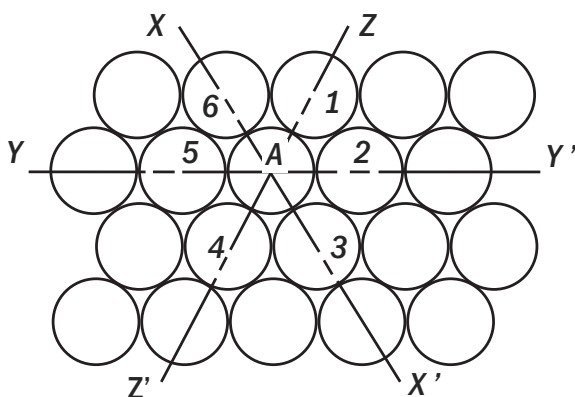


Рис. 4.3 Щільноупакований шар куль однакового розміру

Шляхом регулярного повторення цього мотиву утворюються нескінченні щільноупаковані шари.

У щільноупакованому шарі виділяються три напрямки щільної упаковки (XX' , YY' і ZZ'), уздовж яких розташовані ряди дотичних куль; куля А належить одночасно усім трьом рядам.

Найбільш ефективний спосіб тривимірної упаковки куль полягає в послідовному укладанні щільноупакованих шарів один на один. Назвемо ці шари **А, В, С** і т. д. Прості і в той же час найбільш важливі типи послідовностей при упаковці шарів — **АВАВАВ** та **АВСАВСАВС**. Вони відповідають структурам з гексагональною найщільнішою упаковкою **ГЦУ** і кубічною найщільнішою упаковкою **ГЦК**.

Шість найближчих «сусідів» лежать в одній площині з центральною кулею (Рис. 4.4). Інші шість розташовані в шарах вище і нижче цього шару — по три кулі в кожному шарі. Структури **ГЦУ** і **ГЦК** розрізняються лише відносною орієнтацією цих трійок куль найближчого оточення центральної кулі.

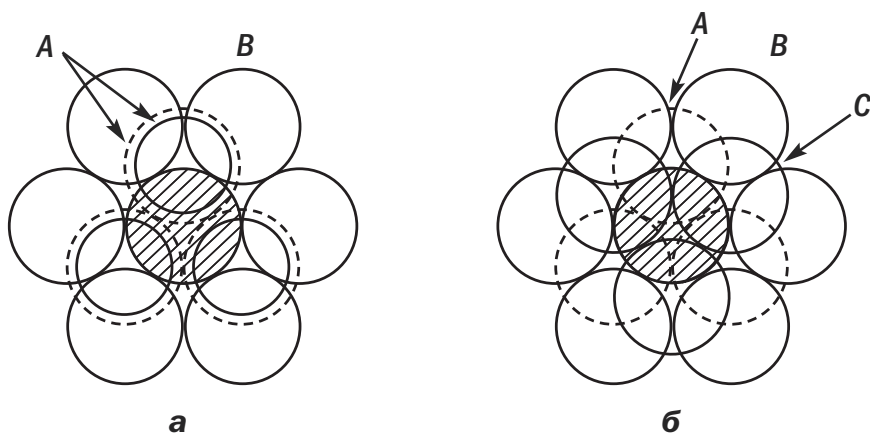


Рис. 4.4 Схема координаційного оточення центральної (заштрихованої) кулі з КЧ 12 в структурах з ГЦУ (а) і ГЦК (б)

У **металах з найщільнішою упаковкою** структура усіх атомних шарів однакова, а структурні відмінності пов'язані лише зі способом накладення шарів один на один. За аналогією з чистими металами багато сплавів можна розглядати як структури з щільною упаковкою. Наприклад, сплав міді і золота кристалізується в **ГЦК** структурі.

Іонні сполуки, на відміну від металів, структури з найщільнішою упаковкою яких побудовані з однотипних атомів, а найближчі сусіди торкаються один одного, складаються з протилежно заряджених іонів. Їх структуру можна розглядати як результат балансу електричних сил відштовхування і тяжіння. Оскільки в такі сполуки

входять як мінімум два типи іонів, то на структуру чинить вплив співвідношення іонних радіусів — катіонів r_k і аніонів r_a . Для іонних структур існує деякий інтервал значень радіусів від $(r_k^+/r_a^-)_{\min}$ до $(r_k^+/r_a^-)_{\max}$, які допускаються без зміни значень координаційних чисел (перше правило Полінга).

Іонні структури таких речовин, як NaCl , Al_2O_3 , Na_2O , ZnO (аніони мають більший розмір, ніж катіони), можна розглядати як такі, що утворені з шарів зі щільною упаковкою аніонів, міжвузля яких зайняті катіонами. Якщо катіони занадто великі, щоб вільно входити у відповідні міжвузля, то вони можуть увійти до структури тільки за умови розширення аніонної підґратки. В результаті аніони не контактують один з одним. Подібні структури називають **евтактичними**.

У структурах з щільною упаковкою аніонів утворюються два типи міжвузель — **тетраедричні** та **октаедричні** (Рис. 4.5). У **тетраедричних** міжвузлях три аніони, що утворюють основу тетраедра, належать одному шару з щільною упаковкою, а аніон, що утворює вершину тетраедра, відноситься до шару, що примикає до шару основи згори або знизу (Рис. 4.5, а і б). Залежно від цього утворюються два типи тетраедрів T_+ або T_- , звернених вершиною, відповідно, вгору або вниз. Октаедричні міжвузля (**О**) утворюються двома трійками іонів, що лежать в сусідніх шарах (Рис. 4.5, в).

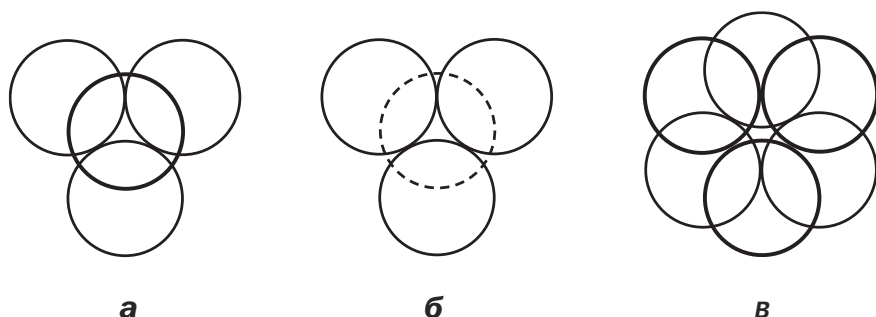


Рис. 4.5 Міжвузля в структурах з найщільнішою упаковкою.

Жирні лінії позначають кулі, що розташовані вище, а пунктирні — нижче трьох основних куль, що позначені лініями середньої товщини.

а — T_+ -позиція; **б** — T_- -позиція; **в** — октаедрична позиція

Деякі (нечисленні) структури можна представити як утворені шарами з щільною упаковкою катіонів, між якими знаходяться аніони. Типовий приклад таких структур — флюорит CaF_2 .

Концепція щільної упаковки поширюється і на такі структури, в яких щільноупаковані шари містять у своєму складі великі катіони та аніони, а міжвузля заповнене катіонами меншого розміру.

Повне заповнення міжвузля усіх типів в структурах з щільною упаковкою зустрічається вкрай рідко. Набагато частіше повністю або частково заповнюються міжвузля одного типу, а позиції двох інших типів залишаються порожніми.

Більшість **ковалентних структур** подібні структурам іонних сполук. Так, алмаз можна представити у вигляді структури, в якій половина атомів карбону утворює кубічну щільноупаковану ґратку, а друга половина займає в цій ґратці тетраедричні міжвузля T_+ .

Багато молекулярних сполук також утворюють структури з щільною упаковкою, не дивлячись на те, що між сусідніми молекулами в них діють лише слабкі Вандерваальсівські сили.

4.3. ОПИС СТРУКТУРНИХ ТИПІВ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ

Велику кількість кристалічних твердих тіл з аналогічною структурою об'єднують в одне сімейство, що дозволяє виявити загальні риси і відмінності цих типів твердих тіл. В **структурні типи** об'єднують кристалічні тіла, що мають однакову просторову структуру і однакове розміщення атомів за кристалохімічними позиціями (орбітами). Найбільш вивчені структурні типи:

- простих речовин — міді (**Cu**), магнію (**Mg**), вольфраму (**W**), алмазу;
- бінарних сполук із стехіометрією **AB** — натрій хлориду (**NaCl**), сфалериту (**ZnS**), вюртциту (**ZnS**), цезій хлориду (**CsCl**), нікол арсеніду (**NiAs**), флюориту (**CaF₂**) і ін.;
- потрійних сполук — перовськіту (**CaTiO₃**), шпінелей — (**MgAl₂O₄** та інших).

4.3.1. СТРУКТУРНІ ТИПИ ПРОСТИХ РЕЧОВИН

На рис. 4.6 зображені ґратки структурних типів міді (**Cu**), магнію (**Mg**), вольфраму (**W**), алмазу.

Структура елементарної комірки типу **Cu** — гранецентрована кубічна **ГЦК**. Таку структуру мають метали **Pt, Au, Ag, Ni, Pb** та ін. Структура елементарної комірки типу **Mg** — гексагональна щільноупакована **ГЩУ**, характерна для металів **Be, Zn, Cd, Ce, Ti, Ni, Cr, Co** та ін. Структура елементарної комірки типу **W** — об'ємноцентрована кубічна **ОЦК**, характерна для металів **Cs, Rb, Ba, Mo, V, α -Fe**, а також іонної сполуки **CsCl**. Структуру алмазу мають напівпровідники **Ge, Si, α -Sn**.

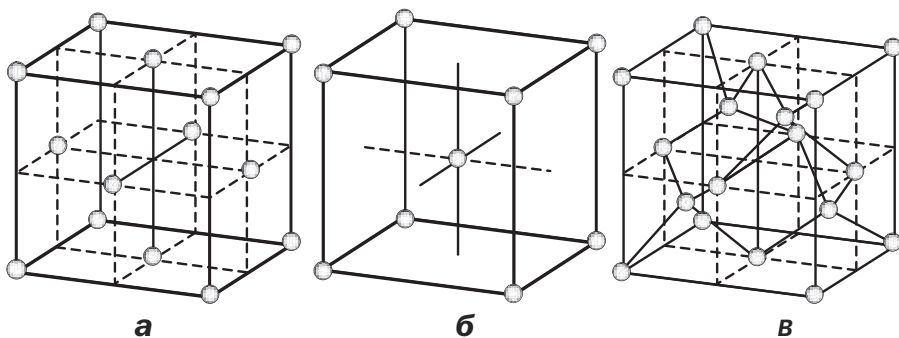


Рис. 4.6 Гратки структурних типів простих речовин.

а — гранецентрована кубічна (ГЦК) типу міді;

б — об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) типу вольфраму; *в* — алмазу

Структура міді *Cu*. Елементарна комірка міді (Рис. 4.6, *а*) — це *F* комірка. На елементарну комірку припадає 4 атоми. Кожен атом оточений 12 найближчими атомами, тобто координаційне число 12, координаційний багатогранник — кубооктаедр.

Структура магнію *Mg*. Елементарна комірка магнію — це гексагональна примітивна комірка *P*. Гексагональна призма (Рис. 4.7, *а*) складається з трьох елементарних ромбічних призм (Рис. 4.7, *б*). У центрі однієї розташований атом магнію, в іншій такого атома немає. Вказані призми чергуються поміж собою.

Атомів магнію, що знаходяться зверху і в основі призми, 12. Кожен з них на $1/2$ належить комірці, розташованій зверху, і на $1/2$ — комірці, розташованій знизу даної гексагональної призми.

Гексагональна призма має бічне оточення з аналогічних призм. Кожен атом належить їй тільки на $1/3$ частину, а на $2/3$ — сусіднім гексагональним призмам. Безпосередньо в даній призмі атом верхньої або нижньої основи належить тільки на $1/2 \cdot 1/3 = 1/6$ частину,

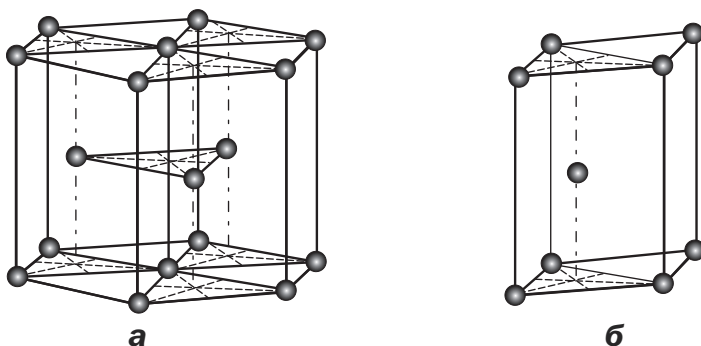


Рис. 4.7 Структура магнію: *а* — гексагональна призма з трьох елементарних комірок; *б* — елементарна ромбічна призма

тобто 12 атомів у верхній і нижній основі вносять в елементарну комірку $1/6 \cdot 12 = 2$ атоми. У центрі верхньої і нижньої основи призми розташовано два атоми, кожен з яких належить гексагональній комірниці на $1/2$ частину і вносить в гексагональну комірку $1/2 \cdot 2 = 1$ атом. Три атоми усередині комірки належать їй повністю. Таким чином, в гексагональну комірку магнію входять $2 + 1 + 3 = 6$ атомів.

Аналогічний розрахунок можна зробити і для ромбічної призми, що є складовою частиною гексагональної комірки. Оскільки гексагональна примітивна комірка утворена трьома ромбічними призмами, то на кожен з них припадає тільки два атоми магнію.

На рисунку 4.8 зображено координаційне оточення центрального атома (а) і вид координаційного багатогранника (б) в ґратці магнію.

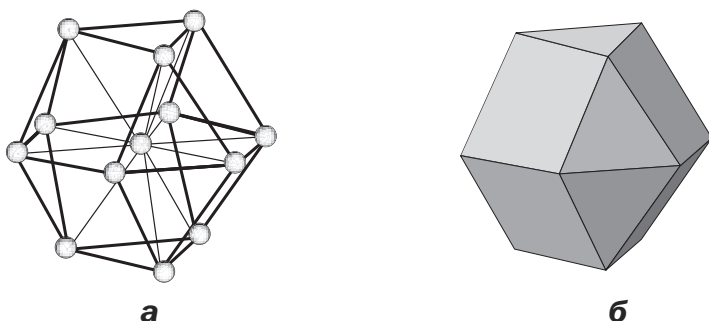


Рис. 4.8 Визначення координаційного числа в ґратці магнію (а); вид координаційного багатогранника (б)

Центральний атом оточений шістьма атомами в тому ж шарі, трьома в сусідньому шарі зверху та трьома в сусідньому шарі знизу, тобто координаційне число дорівнює 12. Координаційний багатогранник є гексагональним кубооктаедром.

Структура алмазу. Тип елементарної комірки — ГЦК (Рис. 4.6, в).

Атоми карбону займають усі вузли гранецентрованої комірки, а також центри 4-х октантів, на які можна розбити куб. Заповнені і незаповнені октанти чергуються в шаховому порядку.

У вершинах кубічної комірки знаходиться 8 атомів, кожен з яких належить їй на $1/8$ частину, тобто в комірку повністю входить $1/8 \cdot 8 = 1$ атом. На межі комірки розташовані 6 атомів з приналежністю кожного до комірки на $1/2$, тобто всього $1/2 \cdot 6 = 3$ атоми. Усередині комірки — 4 атоми, що належать їй повністю. Таким чином, елементарна комірка алмазу містить $1 + 3 + 4 = 8$ атомів. Координаційне число атомів карбону рівно 4, а атоми, що його оточують, утворюють координаційний багатогранник — тетраедр.

Таким чином, елементарна комірка алмазу є гранецентрованим кубом з чотирма додатковими атомами, розташованими всередині куба на одній чверті великих діагоналей.

4.3.2. СТРУКТУРНІ ТИПИ БІНАРНИХ СПОЛУК АВ

В таблиці 4.3 наведені характеристики типів сполук зі стехіометрією АВ, де А — іони одного сорту, В — іншого.

Таблиця 4.3

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

Ґратки структурних типів бінарних сполук натрій хлориду **NaCl**, сфалерита **ZnS**, вюртциту **ZnS**, цезій хлориду **CsCl**, а також флюориту **CaF₂** представлені на рисунку 4.9.

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.

До цього структурного типу відносяться багато галогенідів і гідридів лужних металів, срібла і амонію, численні халькогеніди (включаючи оксиди) двовалентних металів, у тому числі лужноземельних і перехідних. Чимало з цих сполук є іонними, а інші, наприклад **TiO**, мають металічний характер. Параметри кубічних елементарних комірок цих сполук приведені в таблиці 4.4.

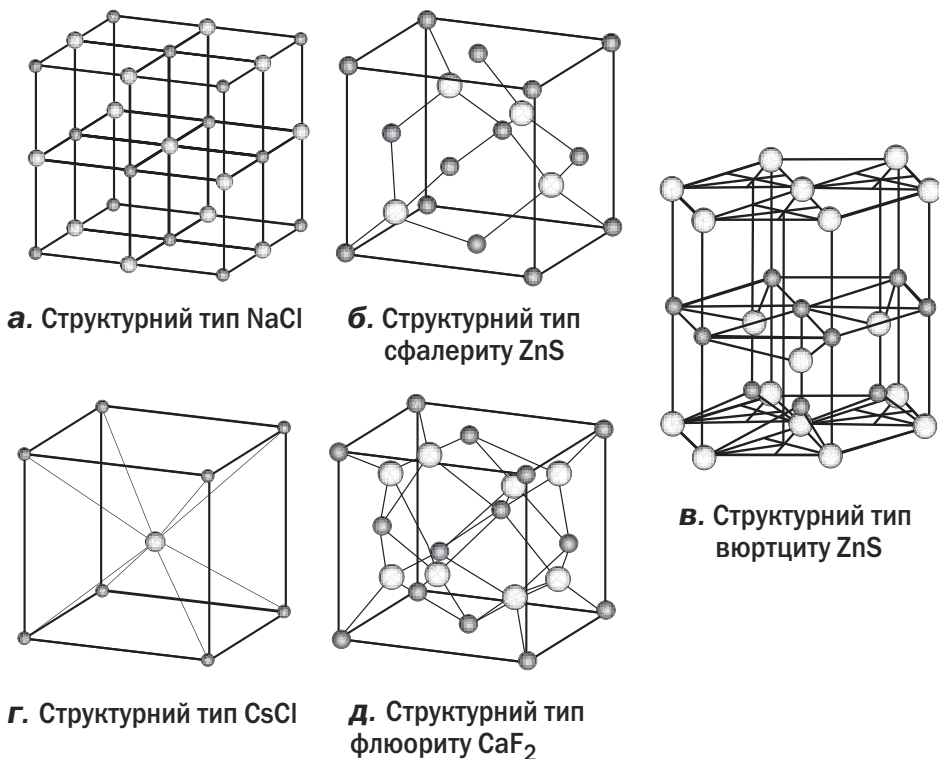


Рис. 4.9 Ґратки структурних типів бінарних сполук

Таблиця 4.4

Деякі сполуки із структурою типу NaCl

Сполука	а, Å	Сполука	а, Å	Сполука	а, Å	Сполука	а, Å
MgO	4,213	MgS	5,200	LiF	4,0270	KF	5,347
CaO	4,8105	CaS	5,6948	LiCl	5,1396	KCl	6,2931
SrO	5,160	SrS	6,020	LiBr	5,5013	KBr	6,5966
BaO	5,539	BaS	6,386	LiI	6,00	KI	7,0655
TiO	4,177	α-MnS	5,224	LiH	4,083	RbF	5,6516
MnO	4,445	MgSe	5,462	NaF	4,64	RbCl	6,5810
FeO	4,307	CaSe	5,924	NaCl	5,6402	RbBr	6,889
CoO	4,260	SrSe	6,246	NaBr	5,9772	RbI	7,342
NiO	4,1769	BaSe	6,600	NaI	6,473	AgF	4,92
CdO	4,6953	CaTe	6,356	NaH	4,890	AgCl	5,549
SnAs	5,7248	SrTe	6,660	ScN	4,44	AgBr	5,7745
TiC	4,3285	BaTe	7,00	TiN	4,240		
UC	4,955	LaN	5,30	UN	4,890		

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.

У таблиці 4.5 наведені параметри елементарних комірок сполук зі стехіометрією **AB**, що кристалізуються в структурі сфалериту. Зв'язок в цих сполуках менш іонний, ніж у відповідних сполуках **AB** зі структурою кам'яної солі.

Таблиця 4.5

Деякі сполуки із структурою сфалериту

Сполука	<i>a</i> , Å	Сполука	<i>a</i> , Å	Сполука	<i>a</i> , Å	Сполука	<i>a</i> , Å	Сполука	<i>a</i> , Å
CuF	4,255	BeS	4,8624	β-CdS	5,818	BN	3,616	GaP	5,448
CuCl	5,416	BeSe	5,07	CdSe	6,077	BP	4,538	GaAs	5,6534
γ-CuBr	5,6905	BeTe	5,54	CdTe	6,481	BA s	4,777	GaSb	6,095
γ-CuI	6,051	β-ZnS	5,4060	HgS	5,8517	AlP	5,451	InP	5,869
γ-AgI	6,495	ZnSe	5,667	HgSe	6,085	AlAs	5,662	InAs	6,058
β-MnS (червоний)	5,600	ZnTe	6,1026	HgTe	6,453	AlSb	6,1347	InSb	6,4782
β-MnSe	5,88	β-SiC	4,358						

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

У таблиці 4.6 наведені параметри елементарних комірок сполук,

Таблиця 4.6

Сполуки із структурою вюртциту

Сполука	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>u</i>	<i>c/a</i>	Сполука	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>u</i>	<i>c/a</i>
ZnO	3,2495	5,2069	0,345	1,602	MnSe	4,12	6,72		6,631
ZnS	3,811	6,234		1,636	AgI	4,580	7,494		1,636
ZnSe	3,98	6,53		1,641	AlN	3,111	4,978	0,385	1,600
ZnTe	4,27	6,99		1,637	GaN	3,180	5,166		1,625
BeO	2,698	4,380	0,378	1,623	InN	3,533	5,693		1,611
CdS	4,1348	6,7490		1,632	TaN	3,05	4,94		1,620
CdSe	4,30	7,02		1,633	NH₄F	4,39	7,02	0,365	1,600
MnS	3,976	6,432		1,618	SiC	3,076	5,048		1,641

що кристалізуються в структурі вюртциту. Параметр u характеризує катіон-аніонну відстань в гексагональній структурі. Структура вюртциту переважно іонна.

Структурний тип NiAs. Сполуки із структурою NiAs мають металічний характер. За таким типом кристалізуються, зокрема, халькогеніди (сульфіди, селеніди, телуриди) деяких перехідних металів. У таблиці 4.7 наведені параметри гексагональних комірок сполук, що кристалізуються в структурах NiAs.

Таблиця 4.7

Сполуки структурного типу NiAs

Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a
NiS	3,4392	5,3484	1,555	CoS	3,367	5,160	1,533
NiAs	3,602	5,009	1,391	CoSe	3,6294	5,3006	1,460
NiSb	3,94	5,14	1,305	CoTe	3,886	5,360	1,379
NiSe	3,6613	5,3562	1,463	CoSb	3,866	5,188	1,342
NiSn	4,048	5,123	1,266	CrSe	3,684	6,019	1,634
NiTe	3,957	5,354	1,353	CrTe	3,981	6,211	1,560
FeS	3,438	5,880	1,710	CrSb	4,108	5,440	1,324
FeSe	3,637	5,958	1,638	MnTe	4,1429	6,7031	1,618
FeTe	3,800	5,651	1,487	MnAs	3,710	5,691	1,534
FeSb	4,06	5,13	1,264	MnSb	4,120	5,784	1,404
δ' -NbN*	2,968	5,549	1,870	MnBi	4,30	6,12	1,423
PtBa	3,358	4,058	1,208	PtSb	4,130	5,472	1,325
PtSn	4,103	5,428	1,323	PtBi	4,315	5,490	1,272

* Структура анти-NiAs.

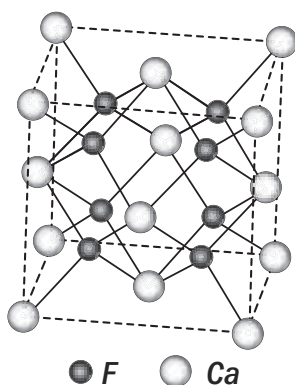


Рис. 4.10 Елементарна комірка флюориту CaF_2

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 дорів-

нює 8 (координаційний багатогранник гексаедр), координаційне число флуору відносно кальцію дорівнює 4 (координаційний багатогранник — тетраедр).

4.3.3. СТРУКТУРИ ПОТРІЙНИХ СПОЛУК

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 кисню розміщуються на середині ребер, а іони кальцію — всередині комірки (Рис. 4.11).

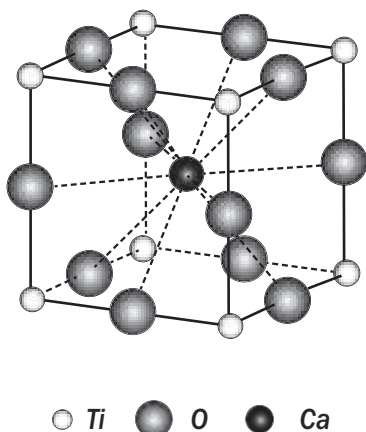


Рис. 4.11 Елементарна комірка перовськіту CaTiO_3

внесок в комірку в 1 іон. Іони кисню, що розташовані на ребрах комірки, належать їй на $1/4$ і роблять внесок в комірку в 3 іони.

Координаційне число кальцію за киснем — 12 (координаційний багатогранник — кубооктаедр), коор-

динаційне число титану за киснем — 6 (координаційний багатогранник — октаедр).

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

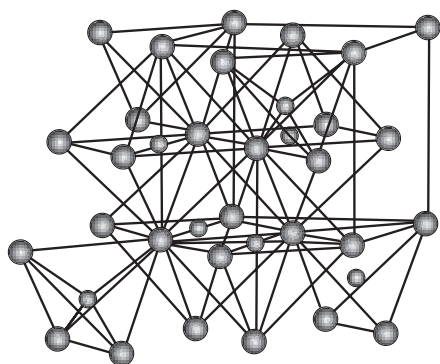


Рис. 4.12 Структура шпінелі

внесок в комірку в 1 іон. Іони кисню, що розташовані на ребрах комірки, належать їй на $1/4$ і роблять внесок в комірку в 3 іони.

Структура шпінелі. MgAl_2O_4 — благородна шпінель.

Основу структури шпінелі MgAl_2O_4 можна уявити як тришарову найщільнішу упаковку атомів кисню. Елементарна комірка складається з восьми малих гранцеваних, тобто F кубів, що обумовлено характером заповнення

половини октаедричних і однієї восьмої тетраедричних пустот кубічної найщільнішої упаковки з атомів **O** атомами **Al** і **Mg**.

Структура шпінелі характерна для сполук типу $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, де Me^{2+} і Me^{3+} це дво- і тривалентні метали, з яких хоча б один належить до групи перехідних елементів. Катіони двовалентного металу представляють Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Катіони тривалентного металу — Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} . Аніон O^{2-} — оксиген. Також відомі хімічні сполуки із структурою шпінелі, в яких замість оксигену аніоном є F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} .

4.3.4. РОЗРАХУНОК АТОМНИХ (ІОННИХ) РАДІУСІВ І МІЖАТОМНИХ ВІДСТАНЕЙ

Часто потрібно знайти довжину зв'язку або яку-небудь іншу міжатомну відстань в кристалічних структурах. Це можна зробити для кристалів з ортогональними елементарними комірками ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) на основі геометричних міркувань, використовуючи формули, наведені в таблиці 4.8, і дані про параметри елементарних комірок.

Таблиця 4.8

Розрахунок міжатомних відстаней в структурах сполук зі стехіометрією АВ

Структура	Міжатомна відстань	Число сусідів на такий відстані	Формула для розрахунку відстані через параметри ґратки
Кам'яна сіль (кубічна)	Na — Cl	6	$a/2=0,5 a$
	Cl — Cl	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
	Na — Na	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
Сфалерит (кубічна)	Zn — S	4	$a\sqrt{3}/4=0,433 a$
	Zn — Zn	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
	S — S	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
Флюорит (кубічна)	Ca — F	4 или 8	$a\sqrt{3}/4=0,433 a$
	Ca — Ca	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
	F — F	6	$a/2=0,5 a$
Вюртцит * (гексагональна)	Zn — S	4	$a\sqrt{3}/8=0,612 a = 3c/8=0,375c$
	Zn — Zn	12	$a=0,612 c$
	S — S	12	$a=0,612 c$
Нікель арсенід* (гексагональна)	Ni — As	6	$a/\sqrt{2}=0,707 a=0,433 a$
	As — As	12	$a=0,612 c$
	Ni — Ni	2	$c/2=0,5 c=0,816 a$
	Ni — Ni	6	$a=0,612 c$

*Співвідношення не виконуються, якщо $c/a \neq 1,633$

Радіуси атомів або іонів, що складають кристал, не є постійними величинами. Вони міняються залежно від сполуки, в яку входять. Так, наприклад, радіус іона Na в NaCl дорівнює $1,02\text{\AA}$, а в кристалі металевого натрію — $1,66\text{\AA}$. Це пов'язано з нерівномірним розподілом електронної густини в міжатомному просторі навколо одного і того ж іона, але такого, що знаходиться в різних хімічних сполуках.

Тому в кристалохімії користуються **ефективними радіусами**, які визначаються як мінімальні відстані, на які сфери атомів можуть наблизитися до поверхні сфер сусідніх атомів. Приймають, що відстань між дотичними кулями дорівнює сумі їх радіусів.

З рисунка 4.13 (а) видно, як визначається **металічний радіус** міді, що кристалізується в ґратці ГЦК. При $a = 3,61\text{\AA}$, знайденому шляхом рентгеноструктурного аналізу, радіус атома міді

буде
$$r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,28\text{\AA}.$$

Цією ж схемою (Рис. 4.13, б) користуються для знаходження **іонних радіусів**. Хоча ґратка АВ складається з іонів різних зарядів і розмірів, все одно користуються правилом адитивності $r_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}}$. Спочатку знаходять один з радіусів r_{A} або r_{B} , а потім віднімають його з міжатомної відстані r_{AB} .

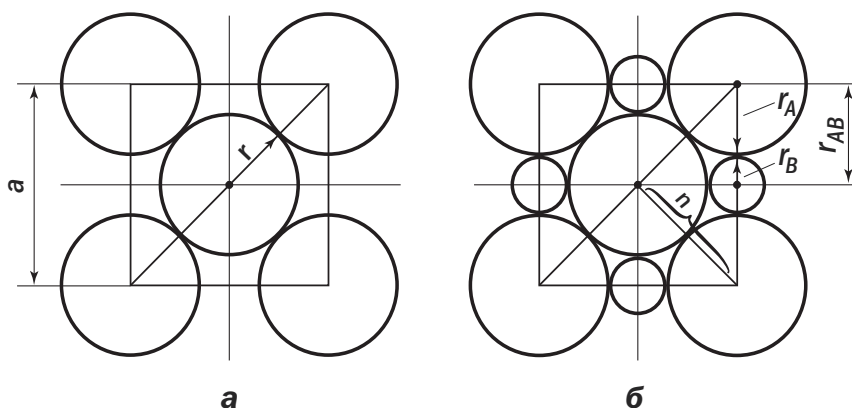


Рис. 4.13 Схема визначення розмірів металічних (а) та іонних (б) радіусів

Для випадку великих аніонів і дрібних катіонів, якщо можна вважати, що останні будуть розташовуватися в пустотах поміж аніонами, а аніони будуть контактувати безпосередньо один з одним (Рис. 4.13, б), радіуси великих

іонів r_A можна розрахувати, поділивши навпіл відстань n , знайдену за допомогою рентгеноструктурного аналізу, а потім обчислити r_B за формулою $r_B = r_{AB}\sqrt{2} - r_A$.

Складено різні системи радіусів іонів — авторів Аренса, Бацанова, Белова і Бокія, Брегга, Гольдшміда, Полінга, Шенона. Всім цим системам притаманний загальний недолік — припущення сталості та адитивності розмірів радіусів.

У разі ковалентного хімічного зв'язку через перекриття електронних оболонок сусідніх пар атомів некоректно вважати форму атомів кулеподібною. У ковалентному зв'язку відбувається також гібридизація електронних орбіталей сусідніх атомів і в багатьох випадках у сусідів гібридизуються різні електронні оболонки. Проте **ковалентні** радіуси визначають подібно металічним, тобто як половину між'ядерної відстані.

Вандерваальсівськими радіусами вважають половину між'ядерної відстані поміж найближчими однойменними атомами, що належать різним молекулам в молекулярних кристалах. З деякою точністю навколо кожного ядра можна описати сферу, відповідну рівності сил тяжіння і відштовхування. Вандерваальсівські радіуси в середньому на 0,08 нм більше ковалентних радіусів.

Питання до самоконтролю.

1. Що таке координаційне число атому в кристалічній ґратці?
2. В чому полягає поліморфізм деяких кристалічних речовин?
3. Які просторові утворення називаються структурами найщільнішої упаковки?
4. Поясніть особливості будови елементарної комірки міді, магнію.
5. Поясніть будову кристалічної структури алмазу.
6. Яку кристалічну структуру мають халькогеніди?
7. Поясніть структуру потрійних сполук — перовськіту та шпінелей. Наведіть приклади.
8. Чому радіуси атомів або іонів, що входять до складу кристалів, не є постійними величинами?
9. Поясніть поняття ефективного радіусу атому або іону.
10. В чому полягає алгоритм визначення розмірів металічних і іонних радіусів?

Розділ 5. ЗОННА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ

Характерною властивістю металів є висока електрична провідність, обумовлена спрямованим перенесенням їх електронів в електричному полі. Ряд твердих тіл з молекулярними, іонними або ковалентними зв'язками є діелектриками. Їх електрична провідність на 20 — 30 порядків нижча за електричну провідність металів. Велика кількість твердих тіл за електричною провідністю займає проміжне положення поміж металами і діелектриками. Їх відносять до напівпровідників. При дуже низьких температурах напівпровідники не проводять електричний струм, тобто є типовими діелектриками. З підвищенням температури їх електрична провідність зростає. Теорія повинна задовільно пояснювати істотні відмінності в електричних властивостях різних твердих тіл.

Для пояснення відмінностей електричної провідності твердих тіл успішним є застосування квантово-механічних уявлень про характер енергетичного спектру їх електронів. У кінці 1930-х років Ф.Блохом і Р. Пайерсом було введено поняття зонної структури і запропоновані основи зонної теорії твердого тіла. Терміни **зонна структура** та **зонна теорія** відображують характер енергетичного спектру електронів в твердих тілах.

Зонна модель твердого тіла витікає з рішення рівняння Шредінгера для електронів в системі, яка складається з багатьох атомних ядер і електронів. Зонна теорія базується на одноелектронному підході, в якому надзвичайно складне багатоелектронне завдання зводиться до завдання про рух кожного електрона в усередненому полі ядер та усіх інших електронів.

Утворення кристалічного твердого тіла можна уявити як результат зближення багатьох окремих атомів. В окремо взятому ізольованому атомі електрони мають не будь-які значення енергії — енергетичний спектр електронів має дискретний характер і визначається параметрами орбіталей електронів. В процесі зближення атомів збільшується їх взаємодія. На відміну від окремо взятого атома, в якому існують тільки сили тяжіння усіх електронів і сила відштовхування між електронами, в конденсованому стані, властивому твердим тілам, також виникають сили відштовхування поміж ядрами різних атомів, поміж електронами як своїх атомів, так і тих, що належать різним атомам, а також сили взаємодії поміж усіма ядрами та усіма електронами.

У зонній теорії прийняті такі наближення, що дозволяють знайти рішення рівняння Шредінгера, зберігши принципові риси, що відрізняють кристал від окремого ізолюваного атома.

Тверде тіло є ідеальним періодичним кристалом, що складається з іонів і валентних електронів — електронів провідності. Приймається, що усі електрони, що входять до складу атома, за винятком валентних, разом з ядрами утворюють позитивно заряджені іони. Ці іони формують остов кристала. Рівняння Шредінгера розглядає рух валентних електронів в потенційному полі фіксованих іонів.

Внаслідок незначності відношення мас електронів та іонів рівноважні положення вузлів кристалічної ґратки фіксовані, тобто ядра вважаються нерухомими. У цьому полягає **адіабатичне** наближення.

Дія на валентний електрон усіх інших електронів описується деяким ефективним усередненим зовнішнім полем, в якому кожен електрон рухається незалежно. У цьому полягає сенс **одноелектронного** наближення.

Внаслідок зближення атомів в кристалі зовнішні оболонки різних атомів можуть перекриватися. Електрони зовнішніх оболонок, званих валентними, належать усім атомам кристалічної ґратки одночасно. А енергетичні спектри електронів окремих атомів перетворюються на енергетичний спектр електронів в твердому тілі. Рівні енергії електронів в кристалах, розщеплюючись, утворюють енергетичні зони **дозволених і заборонених** енергій. На енергетичній шкалі виникають цілі області значень енергії, які можуть мати електрони в кристалі. Таким чином, якщо для ізолюваного атома характерні значення енергій, заборонені для окремих електронів, то в кристалах виникають цілі заборонені зони, а енергетичний спектр має зонну структуру. На рисунку 5.1 зображена спрощена зонна діаграма.

Відмінності у властивостях різних твердих кристалічних тіл пов'язані з різною структурою енергетичного спектру електронів, тобто різною шириною дозволених і заборонених енергетичних зон, а також характером їх заповнення електронами. Дозволені зони від енергетичних рівнів електронів внутрішніх оболонок атомів завжди повністю заповнені. Ступінь заповнення валентної зони, утвореної від енергій валентних атомів, залежить від хімічної природи цих атомів, типу кристалічної структури та інших чинників.

При температурі абсолютного нуля усі електрони кристала займають найнижчі одноелектронні енергетичні рівні. Енергія, нижче за яку при абсолютному нулі усі електронні стани можуть бути заповнені, а вище за яку усі стани порожні, називається **енергією Фермі**. Значення енергії Фермі в твердих тілах різної природи складають одиниці *eV*.

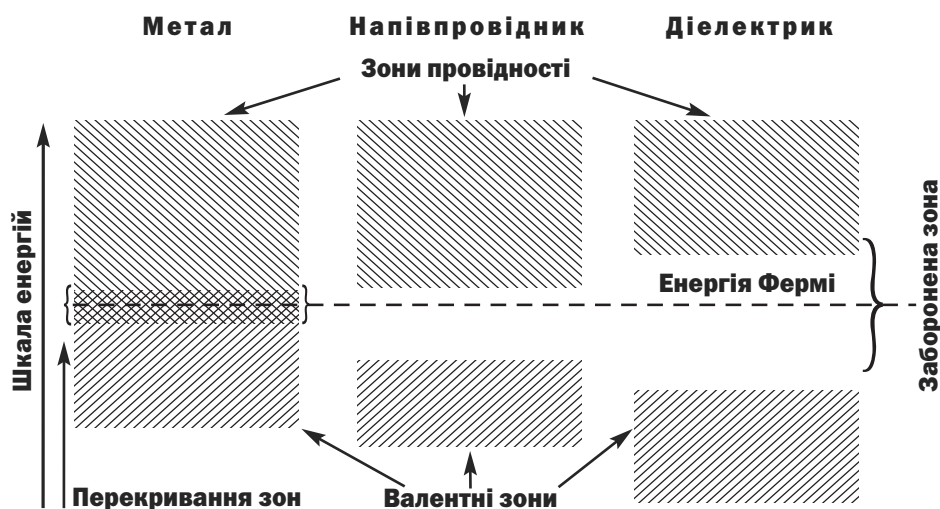


Рис. 5.1 Спрощена зонна діаграма

Ізоенергетична поверхня усередині кристалічної ґратки, що відповідає енергії Фермі, називається **поверхнею Фермі**. Переважна більшість властивостей кристалічних твердих тіл залежить від взаємодії зовнішніх сил з тими електронами, енергетичні рівні яких відповідають поверхні Фермі.

Валентна зона у **металічних кристалах** при 0 K може бути заповнена електронами частково або повністю. До типу металів з частково заповненою електронами валентною зоною при 0 K відносяться лужні метали. Прикладами іншого типу можуть слугувати кристали, що складаються з двовалентних атомів.

Під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони переміщуються на вищі енергетичні рівні. При цьому в кристалі утворюється енергетична **зона провідності** з практично безперервним розподілом енергій. При частковому заповненні електронами валентної зони зона провідності перекриває її. У разі повністю заповненої при 0 K валентної зони її верхній енергетичний рівень є також нижнім енергетичним рівнем зони провідності, тобто перекриття зон не відбувається.

Усі метали є хорошими **провідниками**.

В окремий вид твердих тіл виділяють напівметали (**As, Sb, Bi**), оскільки ним властиве мале перекриття зон. Останнє обумовлює електропровідність нижчу, ніж у металів.

Діелектриками є тверді тіла, в яких валентна зона і зона провідності не перекриваються: при 0 K валентна зона в них повністю заповнена,

вище неї розташовується зона заборонених енергій та зона провідності (вони порожні), а заборонена зона має велику ширину — до 10 еВ.

Так, в діелектрику алмазі заборонена зона має ширину 6—7 еВ. За умов мінімуму енергії при 0 К усі валентні електрони атомів карбону цілком заповнюють валентну зону, а зона провідності порожня. Для переходу в цю зону електронам треба надати енергію близько 7 еВ. Але необхідна енергія перевищує енергію зв'язку в кристалі алмазу і не може бути реалізована. Алмаз і при кімнатній температурі є хорошим ізолятором, бо теплової енергії недостатньо для перекидання електронів з валентної зони в зону провідності.

Напівпровідниками є тверді тіла, в яких зона провідності і валентна зона в нульовому стані також не перекриваються, але відстань між ними на енергетичній шкалі складає менше 3,5 еВ (за деякими даними — менше 2,0 еВ). Таким чином, напівпровідники відрізняються від діелектриків меншою шириною забороненої зони (еВ), наприклад, у **Ge** — 0,74; **Si** — 0,21; **GaAs** — 1,5. Усі ці кристали в чистому вигляді при абсолютному нулі є ізоляторами, але з підвищенням температури набувають електропровідність.

Якщо ширина забороненої зони відносно невелика, при наданні твердому тілу певної кількості енергії (наприклад, при підвищенні температури) частина його електронів може перекинутися з повністю заповненої валентної зони в зону провідності та взяти участь в перенесенні струму, то подібні речовини називають **власними напівпровідниками**. Виділяють власні напівпровідники, у яких повністю заповнена валентна зона стикається без забороненої зони і без перекриття із зоною провідності. Це так звані **безщільові напівпровідники**, наприклад, **Pb_{1-x}Sn_xTe**, **Pb_{1-x}Sn_xSb** ($x < 0,16$), **HgTe**, **HgSe** та ін.

Особливість власних напівпровідників полягає в тому, що під час переходу частини електронів в зону провідності у валентній зоні з'являється еквівалентне ним число так званих **дірок**, що мають позитивний заряд, і які також беруть участь в перенесенні струму.

Позитивно заряджену дірку можна ототожнювати з ненасиченим зв'язком. Цей стан може передаватися по естафеті сусіднім атомам шляхом заповнення вакантними електронами сусідніх атомів. Естафетне переміщення електронів трактують як переміщення дірок, що мають позитивний заряд, рівний по величині заряду електронів. Власні напівпровідники мають **електронно-діркову** провідність і слабо пропускають струм.

Велике поширення отримали **напівпровідники домішкового типу**. У них основне число носіїв електричних зарядів — електронів

і дірок — виникає внаслідок введених домішок, енергетичні рівні (рівні Фермі) яких розташовуються поміж валентними зонами і зонами провідності основного кристала. Енергетичні рівні домішок—**донорів** розташовані в забороненій зоні під зоною провідності і постачають в неї електрони. Відповідні кристали називаються електронними або ***n-типу*** (від слова *negative*) напівпровідниками. Енергетичні рівні (рівні Фермі) домішок-**акцепторів** розташовані в забороненій зоні над валентною зоною основного кристала і захоплюють з неї електрони, обумовлюючи при цьому виникнення дірок і ***діркову провідність***. Напівпровідники з такими домішками називаються ***p-типу*** (від слова *positive*) напівпровідниками. На рисунку 5.2 приведена схема розташування енергетичних рівнів домішок різної природи в забороненій зоні напівпровідників. Наприклад, при введенні в кристал германію донорних домішок (фосфору, миш'яку, сурми) електрони останніх переходять в його зону провідності, різко збільшуючи в ній число електронів; має місце ***n-провідність***. При додаванні до германію акцепторних домішок (бору, алюмінію, індію) електрони з його валентної зони переходять на вільні енергетичні рівні цих домішок. Це супроводжується утворенням дірок в його валентній зоні, які переміщуються вглиб цієї зони. Має місце ***p-провідність***.

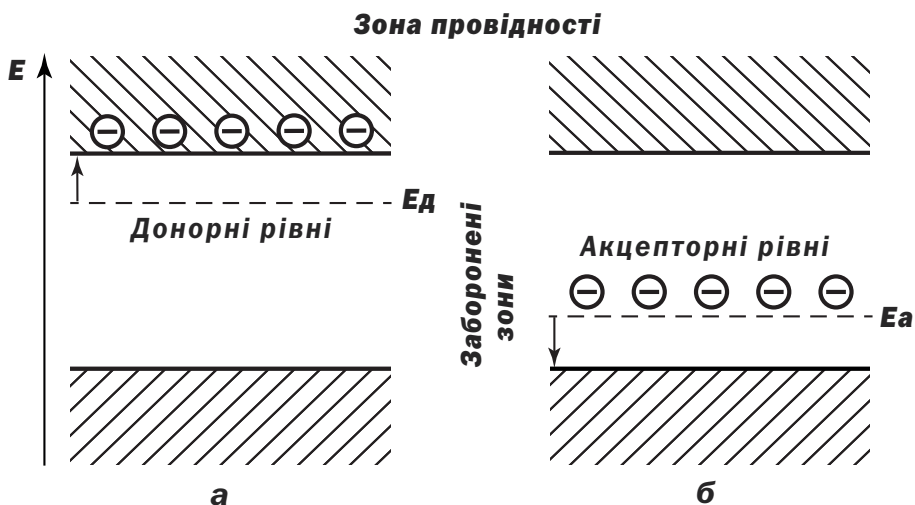


Рис. 5.2 Схема енергетичних рівнів домішок-донорів E_d (а) і домішок-акцепторів E_a (б)

Кількість твердих тіл з напівпровідниковими властивостями дуже велика. За ознаками кристалічної структури і хімічної природи їх розділяють на ряд типів:

- напівпровідники з алмазоподібною ґраткою: кремній, германій, α -олово, індій антимонід, галій арсенід;

- напівпровідники з молекулярною ґраткою: селен, телур;
- халькогеніди, що мають кристалічну ґратку типу сфалериту: сульфіді, селеніди, телуриди цинку, кадмію, ртуті, свинцю;
- іонні кристали (тип NaCl) : хлориди, броміди срібла, міді(I);
- оксиди: Cu_2O , NiO (тип NaCl), ZnO (тип вюртциту);
- потрійні напівпровідникові сполуки: CuFeS_2 , ZnGeAs_2 , SbSI ;
- аморфні і склоподібні напівпровідники
- інші.

Отже, відповідно до взаємного розташування і структури енергетичних зон, тверді тіла ділять на:

- **провідники** — зона провідності і валентна зона утворюють одну зону, звану зоною провідності; електрони можуть вільно переміщуватися, отримавши будь-яку допустимо малу енергію; до провідників відносять усі метали;

- **діелектрики** — зони не перекриваються, ширина забороненої зони складає більше 3,5 eV; для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності, потрібна значна енергія, тому діелектрики струм практично не проводять;

- **напівпровідники** — зони не перекриваються, ширина забороненої зони складає менше 3,5 eV; для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності, потрібна менша енергія, ніж для діелектрика.

Відмінності напівпровідників і діелектриків від металів полягають також в наступному.

У металах носіями заряду є тільки електрони, а в напівпровідниках — електрони, дірки, а також катіони та аніони (у іонних напівпровідниках).

У напівпровідниках і діелектриках концентрація носіїв заряду на багато порядків менша, ніж в металах, де їх число співставне з числом вузлів кристалічної ґратки і складає $10^{22} - 10^{23}$ в одному см^3 .

Найважливішою відмінністю є зростання електричної провідності з ростом температури у провідників та діелектриків і зниження — у металів.

Останнє обумовлене тим, що концентрація носіїв заряду, тобто електронів провідності, у металів велика і не залежить від температури. Але з підвищенням останньої збільшуються інтенсивність зіткнень між електронами, що рухаються, та їх розсіяння на вузлах кристалічної ґратки. При цьому знижується їх рухливість (розмірність рухливості — $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Особливістю більшості напівпровідників порівняно з металами є здатність до різкої зміни електричних властивостей при введенні

малої кількості електрично активних домішок (межа чутливості до домішок, здатних вплинути на величину опору напівпровідника, оцінюється концентрацією домішок 10^{-10} ат.%), надзвичайна чутливість до дефектів структури кристалів, а також висока чутливість до дії світла і різних іонізуючих випромінювань.

Питання для самоконтролю

- 1. Які наближення прийняті у зонній теорії?*
- 2. Дайте визначення поняттю енергії Фермі.*
- 3. Які тверді тіла є діелектриками?*
- 4. Чим відрізняються поняття валентної зони та зони провідності?*
- 5. Які тверді тіла є напівпровідниками? Чим вони відрізняються від діелектриків?*
- 6. Надайте порівняльну характеристику напівпровідників n-типу та p-типу.*
- 7. Порівняйте електронну, електронно-діркову та діркову провідності в твердих тілах.*

Розділ 6. ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ

Реальні кристали завжди містять значну кількість порушень кристалічної ґратки або енергетичного стану структурних одиниць (далі, атомів). І ті, і інші порушення називаються дефектами.

Від того, наскільки кристалічні структури твердих тіл відхиляються від ідеальних, залежить ряд їх важливих властивостей — реакційна здатність, міцність, електрична провідність, теплопровідність, оптичні та магнітні властивості, каталітична активність. Дефекти кристалів іноді надають твердим тілам дуже цінні властивості, у зв'язку з чим їх утворюють штучним шляхом.

Дефекти мають різну природу і різне походження. Їх поява змінює енергетичний стан кристалів, а також може чинити вплив на спосіб заповнення вузлів кристалічної ґратки.

Причини виникнення дефектів в кристалах різні.

Одна з головних причин обумовлена тепловим рухом частинок, формуючих кристал. З підвищенням температури твердого тіла енергія такого руху росте, тому зростає вірогідність утворення дефектів, званих **власними** або **тепловими**.

Інший вид дефектів пов'язаний з наявністю тих чи інших домішок. У випадках, коли присутні домішки істотно змінюють властивості твердого тіла, говорять про дефекти хімічного складу кристала або **домішкові** дефекти.

Дефекти в кристалах можуть виникати і як наслідок впливу на них зовнішніх механічних навантажень. Так, при незворотньому розтягуванні кристала настає його пластична деформація, при якій в матеріалі виникають площини ковзання з найбільшим зрушенням. За рахунок механічних навантажень в кристалі можуть виникати тріщини та інші макродефекти.

Дефекти того чи іншого типу впливають на властивості твердого тіла залежно від їх положення в кристалічній ґратці і кількості подібних порушень в одиниці об'єму кристала. Зазвичай говорять про **концентрацію дефектів**, відносячи їх число або до одиниці об'єму, або до одного моля речовини.

Для класифікації дефектів запропоновані різні підходи.

Дефекти можуть бути умовно розділені на **стехіометричні**, тобто не пов'язані зі зміною стехіометрії, і **нестехіометричні**, що виникають внаслідок зміни складу кристала.

Розрізняють **макро-** і **мікродефекти**. Приклади макродефектів — пори, тріщини і раковини в металевих відливках, сторонні включення домішкових скупчень, видимі межі окремих кристалів, тобто зерен полікристалів. До мікродефектів або дефектів, що розглядаються на атомному рівні, відносять такі, у яких хоч би один з трьох його розмірів (x, y, z) є співставним з періодом кристалічної ґратки $a = 0,2 - 0,5$ нм.

6.1. РОЗМІРНА КЛАСИФІКАЦІЯ ДЕФЕКТІВ

Це класифікація залежно від геометрії і протяжності порушення кристалічного поля.

Розрізняють **точкові (нульмірні)** дефекти, у яких $x < a$, $y < a$ и $z < a$; **лінійні (одновимірні)** дефекти, які малі в двох напрямках і скільки завгодно протяжні в просторі в третьому напрямі; **плоскі (двовимірні)** дефекти, які малі в одному напрямі; **об'ємні (тривимірні)** дефекти, які практично відносяться вже до **макродефектів**.

У цю розмірну класифікацію включають також **асоційовані дефекти**, що є асоціаціями в декількох однакових або різних дефектів, наприклад, дивакансії, іонні пари домішкових атомів або ще складніші утворення, що складаються з багатьох домішкових атомів.

6.1.1. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ

До **нульмірних (точкових)** відносять усі дефекти, які пов'язані зі зміщенням або заміною невеликої групи атомів (власні точкові дефекти), а також з домішками. Вони виникають при нагріві, легуванні, в процесі росту кристала, в результаті радіаційного опромінення і т. п. Разом з підвищенням температури виникненню точкових дефектів в кристалах сприяють великі відстані між вузлами їх ґраток, а також малі розміри самих частинок.

Уявлення про «класичні» точкові дефекти були представлені в роботах Шотткі, Френкеля, Вагнера та ін. в 30-х роках ХХ століття.

Точкові дефекти виникають тоді, коли окремий ізольований атом, молекула або іон покидають свої місця у вузлах кристалічної ґратки і переходять або в міжвузля, або на поверхню кристала, залишаючи в ґратці незаповнений вузол, званий **вакансією**.

Найбільш вивчені види власних точкових дефектів:

- **вакансія** — вільний, незайнятий вузол кристалічної ґратки;
- **власний міжвузловий атом** — атом основного елементу, що знаходиться в міжвузловому положенні елементарної комірки;
- **домішковий атом заміщення** — атом одного типу, що замінюється атомом іншого типу у вузлі кристалічної ґратки. В позиціях заміщення можуть знаходитися атоми, які за своїми розмірами та електронними властивостями відносно слабо відрізняються від атомів основи;
- **домішковий атом проникнення** — атом домішки, розташований в міжвузлі кристалічної ґратки. У металах домішками проникнення зазвичай є водень, вуглець, азот та кисень. У напівпровідниках — це домішки, що створюють глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні, наприклад, мідь і золото в кремнії.

Механізм виникнення власних точкових дефектів зображений на рисунку 6.1.

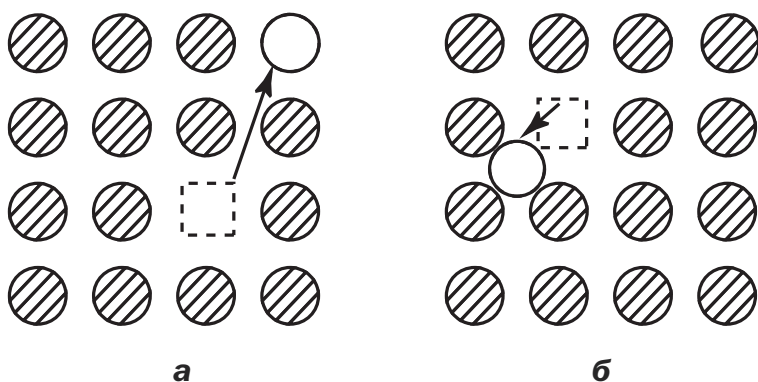


Рис. 6.1 Виникнення точкових дефектів кристалів :
вихід частинок з вузла ґратки на поверхню кристала (а),
вихід частинок з вузла ґрат в міжвузля (б)

При утворенні точкових домішкових дефектів частинки домішок (молекули, атоми або іони) розташовуються або в вузлах просторової ґратки кристала, витісняючи з них частинки основної речовини, або займають місця в міжвузлях. Домішкові дефекти в кристалах можуть існувати або в нейтральному, або в зарядженому стані. За певних умов атоми домішок можуть іонізуватися, істотно змінюючи властивості кристала.

Хоча вважається, що точкові дефекти складаються з одного атома або дефектної позиції — вакансії або міжвузля, насправді безпосереднє атомне оточення такого дефекту теж в деякій мірі викривлене (Рис. 6.2).

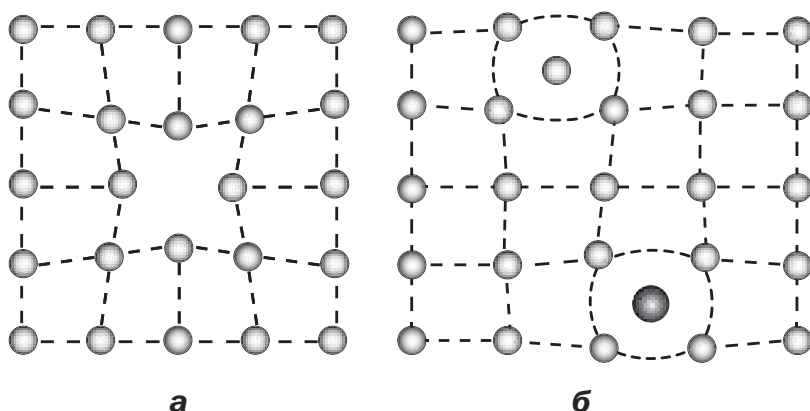


Рис. 6.2 Схема спотворення оточення точкових дефектів в кристалах: *а* — вакансія; *б* — власний атом $\circ$ і атом домішки $\bullet$ в міжвузлі

6.1.2. ВАКАНСІЇ В МЕТАЛАХ І МЕТАЛІЧНИХ СПЛАВАХ

Фізична природа утворення вакансій пов'язана з тепловими коливаннями атомів в кристалах. Серед них є такі, що мають кінетичну енергію, яка перевищує середню, властиву більшості атомів при цій температурі. Високоенергетичні атоми мають можливість покидати свої рівноважні положення і переходити в міжвузля ґрат.

Після переходу атома з вузла в міжвузля можливий зворотний перехід — **рекомбінація**, тобто повернення атома у вільний вузол. Але є й інша можливість — **дифузія** атома з найближчого до вакансії міжвузля у більш віддалені. При цьому виникають пари "вакансія — міжвузловий атом", звані **френкелевськими**. Самі вакансії цього типу називають **вакансіями за Френкелем**.

Число вакансій за Френкелем і міжвузлових атомів, що утворюються в цьому процесі, однакове. Справжня вакансія в даному процесі буде створена, якщо міжвузловий атом віддаляється від неї на значну відстань (Рис. 6.3, а).

З моменту утворення френкелевської пари в кристалі можуть одночасно переміщатися і атоми в міжвузля, і вакансії, якщо вони заміщатимуть сусідні вузлові атоми кристала. Утворення блукаючих вакансій і міжвузлових атомів відбуватиметься до тих пір, поки міжвузловий атом і вакансія знову не зустрінуться на сусідніх позиціях, де станеться

їх рекомбінація зі зникненням того чи іншого, або доки хто-небудь з них не вийде на поверхню.

Якщо вакансія, дифундуючи по кристалі, вийде на поверхню, то на її місце здатний перескочити атом з глибшого атомного шару. У вакансію, що звільнилася, перейде атом з наступного шару і в результаті в кристалі опиняться вакансії без міжвузлових атомів — **вакансії за Шотткі** (Рис. 6.3, б). Аналогічна ситуація виникає і при виході з глибини на поверхню міжвузлового атома. Атом, що в цьому випадку вийшов, надбудовує поверхню, тобто відбувається деяке збільшення об'єму кристала.

В металічних кристалах, особливо в тих, що мають щільноупаковану кристалічну ґратку, розміри міжвузля малі, і розміщення в них атомів кристала і дифузія по міжвузлях ускладнені. Тому в металах вірогідніше утворення вакансій за Шотткі.

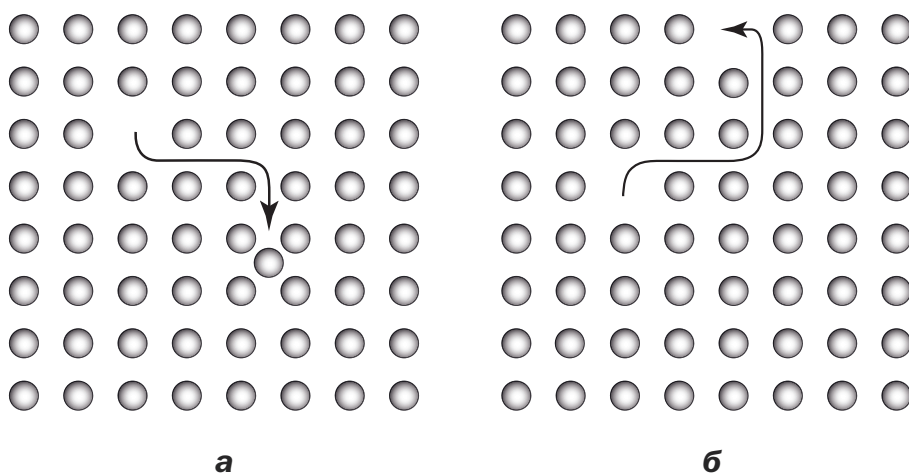


Рис. 6.3 Вакансії в кристалі за Френкелем (а) і за Шотткі (б)

Концентрація вакансій обох типів передусім залежить від температури. Їх утворення викликане тепловим збудженням атомів, тому зі збільшенням температури кількість вакансій повинна зростати. У реальному кристалі концентрація вакансій окрім температури визначається також попередньою термообробкою або, як часто говорять, біографією кристала.

Утворення точкових дефектів може залежати також від тиску. В металічних твердих тілах через велику кількість вільних електронів власні точкові дефекти захоплюють електрони і набувають негативного заряду.

6.1.3. ВАКАНСІЇ У КРИСТАЛАХ З ІОННИМ ХІМІЧНИМ ЗВ'ЯЗКОМ

Головною відмінністю іонних твердих тіл є рівна кількість катіонів та аніонів в їх кристалічній ґратці. Тому, якщо на місці одного з вузлів утворюється вакансія, то порушується рівність позитивних і негативних зарядів. В цілому ж кристал має бути електронейтральним. Необхідність електронейтральності призводить до обов'язкового виникнення протилежного за знаком заряду, компенсуючого заряд, що виник від утворення тієї або іншої вакансії в іонній кристалічній ґратці. Можливі різні ситуації:

- тимчасово може бути утворена однакова кількість катіонних і аніонних вакансій (ця ситуація відповідає дефектам Шотткі);
- на іонні вакансії доводиться рівна ним кількість іонів того ж знаку в міжвузлях, тобто має місце іонна пара Френкеля;
- компенсація видалених зарядів іонів додаванням або вилученням електронів за допомогою, зокрема, зовнішніх впливів.

Утворення дефектів Шотткі в іонних кристалах знижує щільність, оскільки катіони та аніони виходять на поверхню і збільшують об'єм кристалів при збереженні їх загальної маси. Дефекти Френкеля не збільшують об'єм кристала і тому не змінюють його густину.

Вимогу компенсації видалених зарядів можна виконати, ввівши в кристал сторонню домішку, валентність атомів якої відрізняється від валентності атомів власної ґратки кристала. Це шлях утворення твердих розчинів, в тому числі **сплавів заміщення** або **сплавів проникнення**.

Сплави заміщення є твердими розчинами із заміщенням деякої кількості вузлів основного кристала атомами іншої речовини.

Сплави проникнення — це сплави, в яких атоми розчиненої речовини розташовуються в міжвузлях ґрат розчинника.

6.1.4. ВАКАНСІЇ В КОВАЛЕНТНИХ КРИСТАЛАХ

У ковалентних кристалах утворення вакансій так само, як і зміна їх концентрації, супроводжується зміною концентрації електронів, але на відміну від металів ці зміни відбуваються на фоні надзвичайно малої кількості вільних власних електронів.

Типовими представниками ковалентних кристалів є алмаз і алмазоподібні напівпровідники — германій і кремній. Кристалічна структура цих твердих тіл є відносно рихлою з тетраедричними міжвузлями

досить великих розмірів. Так, розміри міжвузля в германії 0,110 нм і в кремнії 0,105 нм близькі до розмірів самих атомів у вузлах цих кристалів: 0,122 нм і 0,117 нм відповідно. Тому, згідно з геометричними уявленнями, в ковалентних кристалах можна очікувати переважання дефектів Френкеля.

Проте є і протилежна точка зору щодо переважання дефектів Шотткі в кристалах із структурою алмазу.

6.1.5. СТЕХІОМЕТРИЧНІ І НЕСТЕХІОМЕТРИЧНІ ДЕФЕКТИ

Дефекти Шотткі, тобто пари, утворені аніонними та катіонними вакансіями, відносяться до *стехіометричних* дефектів іонних кристалів. Для збереження електронейтральності кількості аніонних і катіонних вакансій як в об'ємі, так і на поверхні кристала мають бути рівними. Дефекти Шотткі є основним типом дефектів в галогенідах лужних металів. Саме дефекти Шотткі визначають оптичні та електричні властивості NaCl. На рисунку 6.4 схематично зображений дефект Шотткі в NaCl.

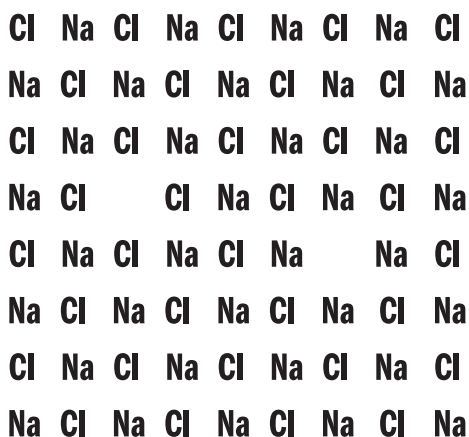


Рис. 6.4 Дефекти Шотткі, що складаються з аніонної та катіонної вакансій

Дефекти Френкеля також відносяться до *стехіометричних*. Так, в аргентум хлориді, який має структуру типу NaCl, домінують дефекти цього типу, тобто іони аргентуму, що знаходяться в міжвузлі (Рис. 6.5).

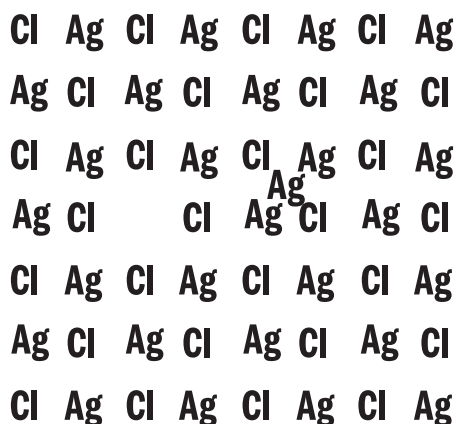


Рис. 6.5 Дефект Френкеля

Пари Френкеля і пари Шотткі, що є електронейтральними, являють собою диполі. Завдяки цьому вони можуть притягуватися один до одного, утворюючи великі скупчення — кластери або комплекси.

Наявність точкових дефектів можна пояснити існування в природі великого числа *нестехіометричних сполук* (сполук змінного складу), тобто речовин, склад яких в твердому стані відхиляється від їх молекулярного складу. Наприклад, кристали оксидів титану можуть мати змінний склад від $\text{TiO}_{0.6}$ до $\text{TiO}_{1.35}$ залежно від тиску кисню в довкіллі. При надлишку атомів титану в кристалі є відповідна концентрація вакансій кисню, а при надлишку атомів кисню з'являються вакансії титану. У кристалах ZnO надмірний вміст атомів цинку пояснюють знаходженням останніх в міжвузлях просторової ґратки.

Дефекти нестехіометричних кристалів можуть бути наслідком легування чистого кристала гетеровалентними домішками, тобто домішками, які включають в себе атоми в ступенях окиснення, що відрізняються від атомів матриці.

6.2. КЛАСИФІКАЦІЯ ДЕФЕКТІВ ЗА ХАРАКТЕРОМ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ

У цій класифікації виділяють дефекти власного розупорядкування і розупорядкування, пов'язаного з присутністю домішкових атомів.

6.2.1. ДЕФЕКТИ ВЛАСНОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ

Найбільш важливими прикладами **власного розупорядкування** є **електронні** дефекти — вільні електрони в металах, електрони провідності, дірки в напівпровідниках та **атомні** дефекти — вакансії у вузлах кристалічної ґратки і міжвузлові атоми. Атоми є прямими учасниками різних перетворень в твердих тілах — дифузії, розпаду твердих розчинів та ін.

До власних дефектів відносять також:

- **фонони** — носії квантів енергії коливань кристалічної ґратки;
- **полярони** — електрони, що повільно рухаються в полярному кристалі та взаємодіють при цьому з фононами;
- **дефекти руху**, що є групою атомів, які обертаються не у фазі з основною масою атомних груп кристала;
- **дефекти орієнтації**.

Останні проявляються, наприклад, в кристалах NH_4Cl при підвищенні температури, тоді як за низьких температур усі групи амонію обертаються синхронно.

Аналогічні дефекти можуть мати місце і при дезорієнтації магнітних моментів атомів в кристалі, які за низьких температур в магнітному полі усі орієнтовані однаково, а при підвищенні температури частина з них дезорієнтується.

Складніші дефекти власного розупорядкування — **асоційовані**, у тому числі домішкові. До них відносяться:

- **екситони** (електрон і дірка, що утримуються у вигляді єдиного нейтрального центру);
- **електронно-діркові пари** (відрізняються від екситонів тим, що електрони і дірки, що становлять пару, знаходяться в основних, а не у збуджених енергетичних станах);
- **дивакансії** — продукт зв'язку двох вакансій. Енергія утворення дивакансії завжди менше енергії утворення складових її двох моновакансій, тому утворення дивакансій енергетично вигідніше, ніж окремих вакансій в кристалі. Проте, утворення дивакансій відбувається лише при достатніх швидкостях міграції моновакансій в кристалі.

6.2.2. ДОМІШКОВІ АСОЦІЙОВАНІ ДЕФЕКТИ

До них відносять *іонні пари* та *домішкові асоціати*.

Іонні пари — продукт взаємодії двох протилежно заряджених домішкових іонів. Найбільш важливими в спаровуванні іонів є сили кулонівської взаємодії. У ряді випадків істотну роль грає утворення стійкого хімічного зв'язку.

Іонні пари як дефекти відіграють важливу роль в напівпровідниках. Це пов'язано з тим, що енергетичні рівні кожного з іонів, що становлять пару, змінюються, наближаючись до країв дозволених енергетичних зон. Рівень позитивно зарядженого донора підвищується, і приєднання електрона до донора ускладнюється. Таким же чином ускладнене приєднання дірки до акцептора призводить до пониження його рівня в забороненій зоні.

Оскільки іони, що становлять пару, знаходяться на близьких відстанях, то виникає їх кулонівська взаємодія, між ними відбувається пряма взаємодія електрона і дірки зі зникненням останньої. Цей процес називається рекомбінацією носіїв заряду або міждомішковою рекомбінацією.

Домішкові асоціати утворюються, коли домішкові атоми можуть існувати в кристалі одночасно в декількох формах, а не тільки у вигляді одного лише розчину заміщення, в якому вони без залишку іонізуються. Цей ефект називається *політропією* (багатоваріантністю форм домішок). Іноді його називають *полігенністю*. Відомі різні причини, які призводять до політропії домішок. Головні з них — звичайні включення сторонньої фази з утворенням домішкових асоціатів.

Ефект політропії як асоціації домішкових атомів має місце в твердих тілах різного типу (в металах, в діелектричних кристалах) і проявляється в різних властивостях — теплопровідності, механічних властивостях, дифузії домішок та ін.

6.2.3. ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ

У іонних кристалах можуть утворюватися асоційовані дефекти, що забарвлюють кристал — так звані *центри забарвлення*.

А—центри є продуктом взаємодії розчиненого атома кисню з вакансією. При нагріві до вищих температур *А—центри* мігрують по кристалу як ціле, тобто як деяка квазімолекула. В результаті тривалого відпалу *А—центри* зустрічаються і об'єднуються у більші кисневмісні асоціати.

***F*—центри** в іонних кристалах складаються з аніонної вакансії кристалічної сполуки, що захопила електрон. Утворення ***F*—центрів** характерне для галогенідів лужних металів з надлишком металу. Через присутність ***F*—центрів** галогеніди лужних металів забарвлюються в різні кольори.

Існують й інші складніші асоційовані центри, що забарвлюють іонні кристали: ***F'*, *M*, *R*—центри**.

***F'*—центр** утворюється з двох ***F*—центрів** під впливом світла.

***M*—центр** складається з двох сусідніх аніонних вакансій, що захопили кожна по електрону, і в результаті утворився зв'язаний стан двох електронів.

***R*—центр** складається вже з трьох сусідніх аніонних вакансій, що також захопили по одному електрону кожна.

Окрім центрів забарвлення, пов'язаних з вакансіями, в іонних кристалах також виявлені асоціати, не пов'язані з вакансіями:

***V_K*—центр** — два сусідніх негативних іона, наприклад хлору, пов'язані позитивною діркою.

***H*—центр** складається з міжвузлового іона хлору, іона хлору у вузлі та дірки, що їх зв'язує.

6.3. ЛІНІЙНІ ДЕФЕКТИ

Складним видом порушень структури кристала є **лінійні дефекти**. Їх виникнення обумовлене порушенням місця розташування цілої групи частинок, розміщених уздовж деякої уявної лінії в кристалі. До лінійних дефектів відносять **дислокації** — **крайові та гвинтові**. Дислокація — це межа області незавершеного зрушення в кристалі.

Під дислокацією або лінією дислокації розуміють лінію, яка відділяє область кристала, що зазнала зрушення, від незрушеної. Величину і напрям зрушення атомів в кристалічній ґратці визначає **вектор Бюргерса $\vec{b}$** . Це можна зрозуміти за допомогою так званого **контура Бюргерса** (Рис. 6.6), побудованого при обході лінії дислокації в площині, розташованій перпендикулярно до цієї лінії. Така дислокація називається **крайовою**.

При обході контура Бюргерса за годинниковою стрілкою з кроком, рівним міжатомній відстані, видно, що з одного боку площини дислокації ґратка складається з n атомних рядів, а з протилежного боку — з $n+1$ атомних рядів.

Окрім крайової існують дислокації **гвинтові** (Рис. 6.7). З цього рисунка

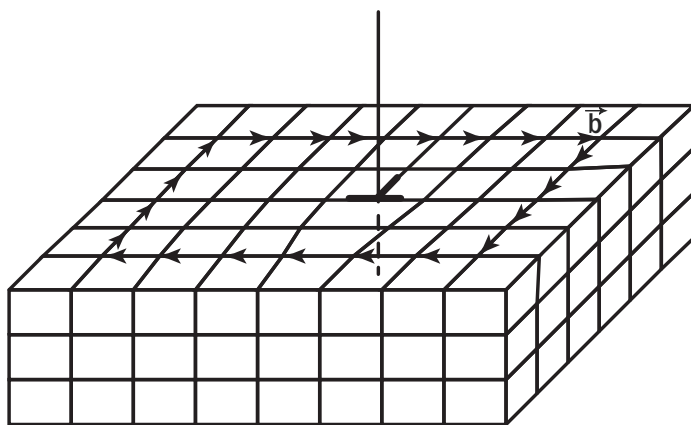


Рис. 6.6 Контур Бюргерса і лінія крайової дислокації
(перпендикулярна вектору Бюргерса $\vec{b}$)

видно, що лінія дислокації паралельна вектору Бюргерса $\vec{b}$, а обхід по контуру призводить до точки, розташованої в іншій площині, ніж вихідна точка.

Виникнення дислокацій вимагає великої енергії, тому їх число мало залежить від температури кристала і зазвичай має порядок $10^6 - 10^7$ в 1см^3 . Як правило, дислокації утворюються в процесі вирощування кристала або при його механічній чи термічній обробці.

Дислокаційну дефектність реальних твердих тіл характеризує вели-

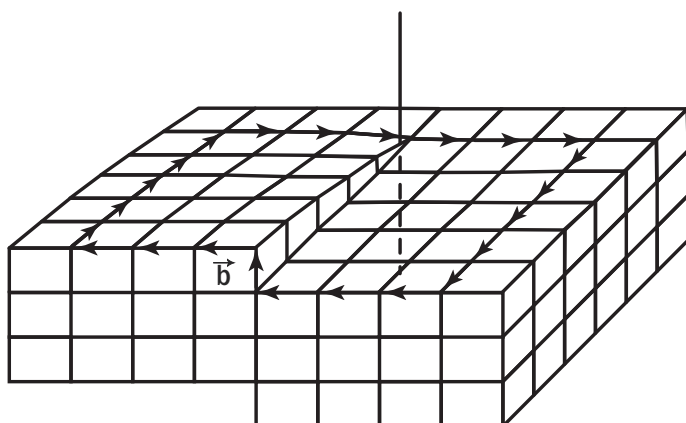


Рис. 6.7 Контур Бюргерса і лінія гвинтової дислокації
(паралельна вектору Бюргерса $\vec{b}$)

чина **густини дислокацій**, тобто сумарна довжина дислокаційних ліній в об'ємі 1 см^3 (розмірність см^{-2}). Густина дислокацій коливається в дуже широких межах. Наприклад, за спеціальних технологічних умов вдається вирощувати монокристали напівпровідників взагалі без дислокацій. В той же час в результаті механічної обробки металів (ковка, клепання, шліфівка, кручення і т. д.) густина дислокацій може досягати 10^{12} см^{-2} .

Дислокації характеризуються не лише вектором зрушення (вектором Бюргерса $\vec{b}$), але й кутом φ поміж ним і лінією дислокації. При $\varphi = 90^\circ$ дислокація називається **крайовою**, при $\varphi = 0^\circ$ — **гвинтовою**, при інших кутах — **змішаною** і тоді може бути розкладена на гвинтову і крайову компоненти.

Розподіл дислокацій та їх поведінку при зовнішніх діях визначають найважливіші механічні властивості, зокрема, міцність, пластичність та ін.

6.4. ПЛОСКІ ДЕФЕКТИ

Ще складнішим видом спотворень кристала є **двовимірні**, тобто **плоскі дефекти**. Їх наявність призводить до того, що полікристалічні речовини складаються з певного набору зерен або блоків, сполучених поміж собою і орієнтованих довільним чином. Області на межах між зернами мають викривлену кристалічну структуру.

Двовимірні дефекти типові для матеріалів з шаруватою структурою, особливо для тих, яким характерна **політипія**. Так, наприклад, кобальт може знаходитися в двох основних формах (політипах), що розрізняються за способом упаковки атомів металу: найщільніший кубічний упаковці відповідає послідовність шарів **ABCABC**, а щільніший гексагональний — послідовність **ABABAB**. Графіту також притаманне явище політипії: зазвичай він утворює гексагональну найщільнішу і рідше найщільнішу кубічну упаковки. Для графіта характерні дефекти упаковки, що виникають при змішуванні цих двох політипів.

6.5. ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ

Іноді вважають, що точкові, лінійні та плоскі дефекти повинні вивчатися різними напрямками науки про тверде тіло. При цьому вакансії, міжвузлові атоми, а також дефекти упаковки вважають «хімічними» дефектами, властивими цій структурі. Їм відводять важливу роль в хімічних реакціях і масопереносі. Дислокації та інші не нульові дефекти

розглядають швидше як «фізичні дефекти» і, в основному, вважають їх відповідальними за механічні властивості матеріалів. Проте, на сучасному рівні розуміння поведінки дефектів не викликає сумніву, що точкові лінії та плоскі дефекти тісно пов'язані між собою і всі вони чинять вплив на властивості твердих тіл.

Точкові дефекти, як власні, так і домішкові, істотно впливають практично на усі властивості твердих тіл. Одна з них — електропровідність. Носії заряду у своєму русі по кристалу зазнають зіткнень з точковими дефектами. Такі зіткнення найбільш продуктивні, якщо відбуваються із вакансіями, міжвузлями та з іонами домішок.

Наявність двовимірних дефектів зумовлює зменшення рухливості носіїв заряду. У металах, концентрацію вільних електронів в яких можна вважати постійною, електропровідність залежить лише від рухливості електронів.

Головна роль точкових дефектів в напівпровідниках полягає в утворенні енергетичних донорних та акцепторних рівнів в забороненій зоні.

В іонних кристалах-діелектриках діелектричні властивості визначаються, в основному, характеристиками об'ємної структури, а роль дефектів в них незначна. Провідність таких кристалів не може бути результатом перескоків електронів з валентної зони в зону провідності через дуже великі значення забороненої зони (до 10 eV). Тому в таких кристалах можлива не електронна, а іонна провідність, обумовлена переміщеннями іонів. Здатність іонів переносити струм відчутно зростає за наявності вакансій. В свою чергу, при утворенні вакансій в іонних кристалах значну роль відіграють домішки.

Наявність дислокацій і плоских дефектів в кристалах сильно позначається на механічних властивостях твердих тіл. Цей вплив залежить від міри взаємодії дислокацій і плоских дефектів з іншими дефектами твердого тіла. Так, монокристали чистого заліза дуже пластичні, тоді як монокристали сталі, що мають блокову структуру, разом з твердорозчинним (C в Fe) зміцненням також проявляють велику міцність за рахунок взаємодії дислокацій з домішковими дефектами.

Як правило, міжвузлові домішкові дефекти утрудняють рух дислокацій, ускладнюючи механічну обробку металів.

Особливості блокової структури речовини істотно впливають на оптичні та електричні характеристики твердого тіла, а також на його хімічну активність. Зазвичай речовина на межах зерен і блоків володіє підвищеною реакційною здатністю і навіть може відрізнятися від іншого об'єму зерна за хімічним складом.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть види дефектів, що зустрічаються в кристалах.
2. Опишіть види точкових дефектів.
3. Опишіть механізм утворення вакансій за Френкелем.
4. Опишіть механізм утворення вакансій за Шотткі.
5. Опишіть особливості механізму утворення вакансій в кристалах з іонним хімічним зв'язком.
6. Розкажіть про стехіометричні та нестехіометричні дефекти в ковалентних кристалах.
7. Поясніть поняття «ефект політропії».
8. Що таке центри забарвлення? Механізми утворення забарвлення?
9. Опишіть особливості лінійних дефектів і дефектів інших властивостей.
10. Яким чином дефекти впливають на властивості твердих тіл?

Розділ 7. ДИФУЗІЯ В КРИСТАЛАХ

Дифузія в кристалі — це перенесення атомів (іонів), обумовлене їх хаотичним тепловим рухом, який може стати спрямованим під дією градієнта концентрації або температури. Тобто у кристалічній системі одночасно можуть співіснувати два види руху часток: хаотичний тепловий і спрямований дрейф. Рушійною силою спрямованого руху також може бути градієнт електричного поля.

Дифундувати можуть власні атоми (іони) кристалічної ґратки. Це **самодифузія** або **гомодифузія**. Самодифузія відбувається при постійній концентрації.

Згідно теорії Я. Френкеля, тепловий рух атомів або іонів представляється сукупністю наступних процесів:

- атоми можуть коливатися біля регулярного положення рівноваги у вузлах ґрат;
- атом або іон, маючи достатню енергію, може переміститися зі свого положення у вузлі ґратки в міжвузля; цей процес Я.Френкель назвав "дисоціацією пов'язаних атомів";
- дисоційований атом може перейти у вільний вузол ґрат (дірку); Я.Френкель назвав це явище "асоціацією дисоційованих атомів";
- дисоційований атом може здійснювати коливання біля свого положення в міжвузлі до тих пір, доки не перескочить через потенційний бар'єр в інше вільне місце;
- можливий перескок атома або іона з одного міжвузля в інше;
- можливе переміщення вакантних вузлів (дірок) ґратки.

Процес перескоку атомів з одного регулярного положення рівноваги в інше Я. Френкель назвав "дифузією дірок в ґратці".

Таким чином, дифузія здійснюється переміщенням дірок і рухом атомів (чи іонів) в міжатомному просторі.

На рисунку 7.1 наведена схема можливих механізмів самодифузії атомів в кристалах.

Як видно з рисунка 7.1, механізмами переміщення атомів по кристалу можуть бути: прямий обмін атомів місцями — **а**; кільцевий обмін — **б**; переміщення по міжвузлях — **в**; естафетна дифузія — **г**; переміщення по вакансіях — **д**; дисоціативне переміщення — **е**; переміщення по дислокаціям, дефектам упаковки та межах зерен.

Прямий обмін атомів місцями полягає в тому, що два сусідні атоми одним стрибком обмінюються місцями в ґратці кристала.

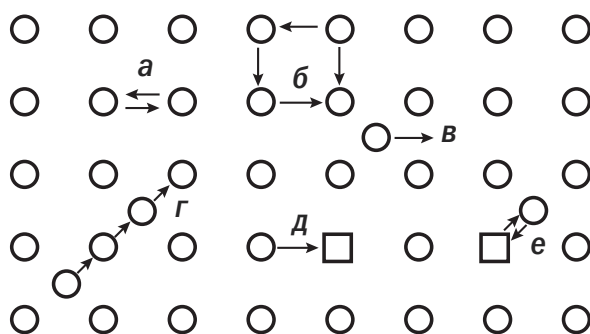


Рис. 7.1 Схема можливих механізмів дифузії атомів $\bigcirc$ і дірок $\square$ в кристалах

Міжвузловий механізм дифузії полягає в перенесенні речовини міжвузловими атомами. Дифузія за таким механізмом відбувається інтенсивно. Якщо в кристалі з якихось причин є велика кількість міжвузлових атомів, то вони легко переміщуються по ґратах.

Вакансійний механізм дифузії полягає в міграції атомів по кристалічній ґратці за допомогою вакансій. Атоми навколо вакансії коливаються і, отримавши певну енергію, один з цих атомів може перескочити на місце вакансії та зайняти її місце в ґратці, залишивши, у свою чергу, за собою вакансію. Так відбувається переміщення по ґратці атомів і вакансій, а отже і масоперенос.

Енергія, необхідна для переміщення вакансії або атома по ґратці, називається енергією активації.

У будь-якому процесі дифузії в кристалічних твердих тілах, як правило, мають місце усі перераховані механізми руху атомів. В одному і тому ж кристалі за різних умов і для різних атомів дифузія може відбуватися за різними механізмами з різними енергіями активації. Проте, вірогідність протікання цих процесів в кристалі різна. Так, прямий обмін атомів вимагає дуже великого викривлення ґратки в цьому місці і пов'язаної з цим викривленням концентрації енергії в малій області. Тому даний процес є маловірогідним. Маловираженим є й кільцевий обмін.

Окрім об'ємної дифузії, в кристалах спостерігається поверхнева дифузія, дифузія по межах зерен і блоків, по порах та дислокаціях. У полікристалічній речовині дифузія по межах зерен може бути основним видом дифузії.

У твердих тілах за нормальних умов дифузійні процеси відбуваються повільно, при цьому збільшення температури завжди прискорює дифузію. Дифузія може бути складним багатоступінчас-

тим процесом, в якому кожний ступінь має свою температурну залежність.

Тиск чинить складний вплив на дифузію, який залежить від механізму дифузії. Якщо дифузія відбувається за вакансійним механізмом, то збільшення тиску зменшує вміст вакансій. Відбувається це тому, що збільшення вмісту вакансій збільшує об'єм кристала, а тиск прагне зменшити його об'єм і тому знижує вміст вакансій, відповідно зменшуючи швидкість дифузії. Якщо дифузія відбувається за міжвузловим механізмом, то, з одного боку, збільшення тиску підвищує вміст міжвузлових атомів, а з іншого, атоми в кристалі зближуються, і переміщення між вузлами ускладнюється.

Дифундувати можуть атоми інших хімічних елементів, розчинених в матричній фазі (Рис. 7.2). Це **домішкова** або **гетеродифузія**. Гетеродифузію при нерівномірному розподілі концентрації хімічних речовин в кристалічній ґратці іншої речовини називають **хімічною**.

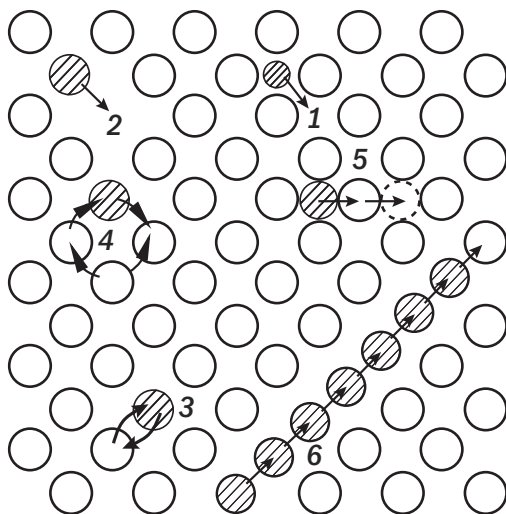


Рис. 7.2 Можливі механізми дифузії домішок в кристалічній ґратці (домішковий атом — заштрихований кружок): 1 — простий міжвузловий; 2 — вакансійний; 3 — простий обмінний; 4 — циклічний обмінний; 5 — міжвузловий з витісненням; 6 — краудіонний.

Два найбільш типові механізми дифузії домішкових атомів — по міжвузлях **1** і по вакансіях **2**. Інші складніші, але досить поширені механізми дифузії:

- обмінний **3** — полягає в простому обміні місцями двох сусідніх атомів;
- циклічний обмінний **4** — обмін місцями відбувається у вигляді спільного переміщення цілої групи атомів;

• *механізм витіснення 5* — атом спочатку потрапляє в міжвузля, а потім виштовхує найближчий сусідній атом з вузла і стає на його місце, витіснений в міжвузля атом виштовхує наступного «сусіда» й т. д.;

• *краудіонний механізм 6* — невеликі зміщення кожного атома уздовж ряду деякого напрямку, внаслідок чого утворюється краудіон, що представляє собою групу атомів, стислу через присутність в їх ряду зайвого атома.

Спрямоване переміщення атомів однієї речовини в ґратці іншої також може бути викликано як градієнтом його концентрації, так і неоднорідностями температури, поля пружної напруги, концентрації інших речовин.

При накладанні зовнішнього електричного поля в кристалах, крім звичайного дифузійного потоку, виникає також спрямоване перенесення заряджених вакансій і міжвузлових атомів, тобто має місце іонна провідність. На дифузію дефектів в іонних кристалах можна істотно впливати зовнішнім електричним полем, оскільки власні точкові дефекти в них мають заряд. У ряді випадків в іонних кристалах є присутніми дефекти з різними знаками заряду. Густина електричного струму, що виникає внаслідок іонної провідності, в цьому випадку має дві складові, що описують перенесення як позитивно (+), так і негативно (–) заряджених дефектів. Доля участі переносу t_i того чи іншого дефекту в повній іонній провідності називається **числом переносу** (Табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Числа переносу іонних кристалів

Кристал	t, °C	t ₊	t _–	Кристал	t, °C	t ₊	t _–
NaF	550	1,00	0,00	KI	610	0,9	0,160
	625	0,86	0,14	AgBr	20 — 300	1,00	0,00
NaCl	500	0,98	0,02	AgCl	20 — 300	1,00	0,00
	600	0,95	0,05	BaF₂	500	0,00	1,00
NaBr	710	0,12	0,88	BaCl₂	350 — 450	0,00	1,00
	435	0,96	0,04	PbF₂	200	0,00	1,00
	600	0,83	0,17	PbCl₂	200 — 425	0,00	1,00
KCl	525	0,88	0,12	PbBr₂	200 — 365	0,00	1,00
	600	0,88	0,12	PbI₂	255	0,39	0,61
KBr	605	0,590	0,5	CuCl	300	0,98	0,00

На первинній стадії вивчення дифузійних процесів приймали, що єдиною рушійною силою процесу є градієнт концентрації дифундуючих атомів.

Якщо припустити, що потік в одиницю часу через одиницю площі перерізу, перпендикулярного до напрямку потоку, тобто густина потоку пропорційна градієнту концентрації компонента i , то можна записати:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x},$$

де J_i — потік компонента i уздовж осі x ;

D_i — коефіцієнт дифузії компонента i ;

C_i — концентрація компонента i .

Ця формула виражає **перший закон Фіка**.

Рівняння справедливе для системи дифундуючих частинок, які не взаємодіють одна з одною і знаходяться в хаотичному русі, коли усі ділянки системи характеризуються однаковими фізичними умовами (немає градієнта температури, немає пружної напруги і т. п.), але різною концентрацією дифундуючої речовини.

Зміну концентрації в одиницю часу τ в певній точці перерізу, чисельно рівній $\partial C / \partial \tau$, можна виразити рівнянням **другого закону Фіка**:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}.$$

Рушійною силою дифузії в рівняннях є градієнт концентрації. Дифузійний потік при цьому спрямований з областей з високою концентрацією дифундуючої речовини в області з низькою концентрацією. Тобто має місце так звана **вирівнююча** дифузія.

На практиці у багатокомпонентних кристалічних системах виявлено також явище **висхідної** дифузії, коли потік певного виду спрямований з області з меншою концентрацією в область з вищою концентрацією дифундуючих частинок. Так, у багатокомпонентних кристалічних системах (наприклад, в сплавах з вуглецем) мають місце перехресні ефекти взаємної дифузії компонентів. Перехресні ефекти при взаємній дифузії можуть бути дуже значні. При цьому потік будь-якого з компонентів визначається градієнтами концентрацій всіх компонентів. Сума потоків усіх компонентів відносно кристалічної ґратки відмінна від нуля внаслідок різної рухливості компонентів (тобто різних частот обмінів атомів різних сортів з вакансіями). Таким чином, перехресний ефект може призводити до висхідної дифузії, тобто дифузії компонента проти його власного градієнта концентрації.

На межі розділу фаз двокомпонентної кристалічної системи при нагріві відбувається рух кристалічної ґратки як єдиного цілого від сторони повільного компонента в бік швидкого. Внаслідок такого руху система забезпечує вирівнювання потоків компонентів (Рис. 7.3).

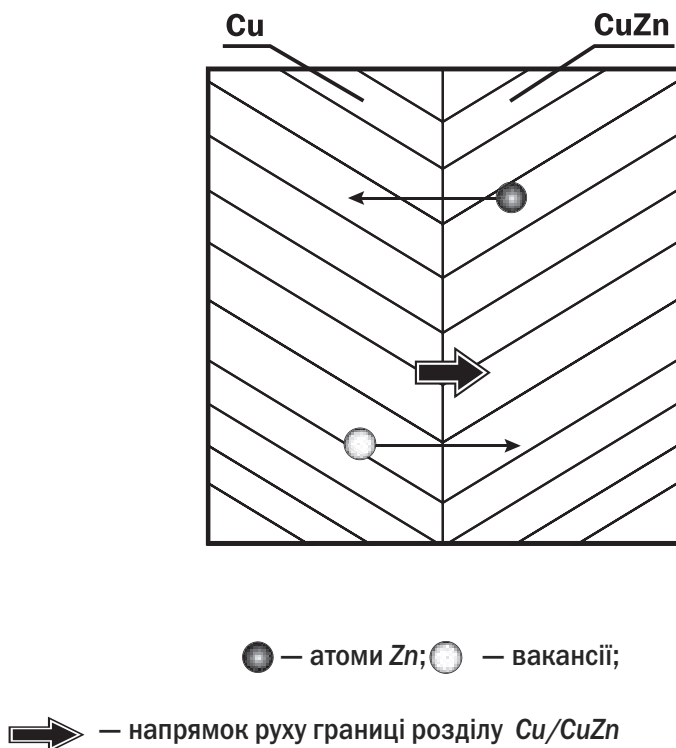


Рис. 7.3 Схема руху кристалічної ґратки в системі Cu/CuZn

Якщо ввести в кристал інертні мітки, то вони фіксуватимуть рух поверхні розділу фаз, що проявляється як **ефект Кіркендалла**.

Наприклад, якщо розташувати інертні мітки (молібденові дротинки) на поверхнях розділу двох фаз — міді і α -латуні **CuZn**, як показано на рисунку 7.4, то ці мітки зближуються. Це відбувається тому, що основним видом дифузії є дифузія цинку з латуні в мідь за вакансійним механізмом. Зустрічний потік вакансій з міді в латунь викликає зближення міток.

Стандартне трактування ефекту Кіркендалла полягає в тому, що відмінність парціальних потоків породжує потік вакансій в бік рухливішого компонента дифузійної пари (**Zn**). З боку повільнішого компонента (**Cu**) наростає нова ґратка. При цьому міжфазна поверхня розділу рухається в бік швидко дифундуючого компонента, внаслідок

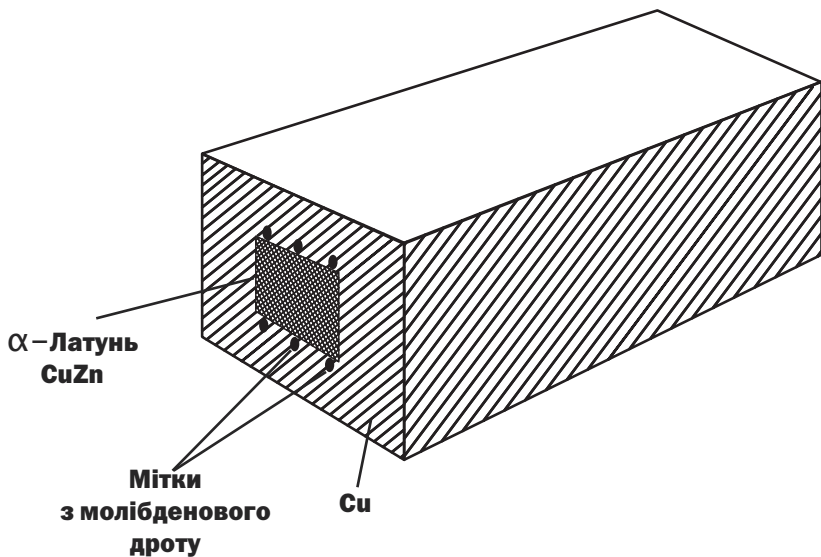


Рис. 7.4 Схема ефекту Кіркендалла в системі Cu/CuZn

чого фаза на основі повільно дифундуючого компонента (Cu) росте в об'ємі, а фаза на базі швидкого компонента (α -латунь) зменшується в об'ємі.

Процеси дифузії чинять дуже істотний вплив на механізми і швидкості хімічних реакцій, в яких беруть участь кристалічні тверді тіла.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть особливості дифузійних процесів в кристалах.
2. Поясніть ефект Кіркендалла.
3. Назвіть можливі механізми самодифузії атомів в кристалах.
4. Поясніть міжвузловий механізм дифузії.
5. Поясніть вакансійний механізм дифузії.
6. Що називають числами переносу в іонних кристалах?
7. Назвіть загальні та відмінні риси вирівнюючої та висхідної дифузії.
8. Наведіть та поясніть перший та другий закони Фіка.

РОЗДІЛ 8. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

8.1. МОДЕЛІ ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІВ

У поняття *ідеальне кристалічне тіло* не включається поверхня, оскільки на поверхні реальних кристалів спостерігаються зміни структури і властивостей в порівнянні з атомами в об'ємі, зокрема обрив трансляційної симетрії, зміна координаційних чисел поверхневих атомів та ряд інших. І хоча за структурними властивостями і реакційною здатністю поверхні кристалів схожі з їх об'ємом, проте мають місце і істотні відмінності: в розташуванні атомів та іонів; у кількості, характері та розташуванні точкових дефектів і дислокацій; відрізняється рухливість частинок на поверхні; спостерігається наявність груп різного хімічного складу; поверхні проявляють здатність до концентрування речовин з прилеглих фаз і т. п.

Поверхня розглядається як особливий стан кристалічного тіла.

У мікроскопічному розумінні поверхня кристала — це різкий перехід його об'єму до ідеального вакууму. Ідеально чистих і гладких поверхонь, як і ідеального вакууму, не існує. Тому вводять поняття атомарно-чистої та атомарно-гладкої поверхні, в якій характерний масштаб нерівностей складає один атомний діаметр. Для тривалого збереження такої поверхні підтримують надвисокий вакуум із залишковим тиском 10^{-9} — 10^{-10} Па. Для опису поверхні твердих тіл використовується декілька моделей.

Опис поверхні твердих тіл часто здійснюється з використанням *моделі ненасичених зв'язків*. Наприклад, в елементарному ковалентному напівпровіднику кремнії зниження координаційного числа поверхневих атомів призводить до того, що серед чотирьох тетраедрично розташованих орбіталей кожного атома, здатних брати участь в утворенні хімічних зв'язків, принаймні одна орбіталь має бути спрямована від поверхні. Це і є обірваний (ненасичений) зв'язок.

Відновлення насиченого характеру зв'язків поверхневих атомів можливо або шляхом адсорбції атомів чи молекул із зовнішнього середовища, або шляхом зміни структури поверхні.

Відновити міцність зв'язку атомів першого шару без зайвого послаблення зв'язків атомів наступних шарів в умовах надвисокого вакууму можна, зокрема, шляхом створення раніше відсутніх зв'язків

поверхневих атомів, а також шляхом зміцнення їх зв'язку поміж собою або з атомами другого шару.

Розрізняють **релаксацію** і **реконструкцію** поверхні. Релаксація означає зміщення поверхневої площини по нормалі до поверхні. Релаксація чистої поверхні завжди відбувається у напрямі об'єму кристала, при цьому відбувається посилення взаємодії поверхневих атомів з атомами підкладки. При реконструкції поверхні спостерігається зміна постійних ґраток. Перебудова структури поверхні твердого тіла супроводжує процеси хемосорбції та десорбції (див. нижче). В процесі хемосорбції структура поверхні змінюється в одному напрямі, а в процесі десорбції — в іншому.

Статистична модель заснована на хімічному підході. Опис поверхні здійснюється в термінах **поверхневих центрів**, тобто атомів або груп атомів, що належать поверхні. Поверхневими центрами можуть виступати поверхневі атоми основної ґратки з "обірваним" (вільним) зв'язком; центри, пов'язані з дефектами неоднорідної поверхні на кристалографічних сходинках, в місцях виходу дислокацій; домішки на поверхні (Рис. 8.1) і т.п.

Поверхневий центр завжди локалізований на реальній поверхні твердого тіла і має певну хімічну активність.

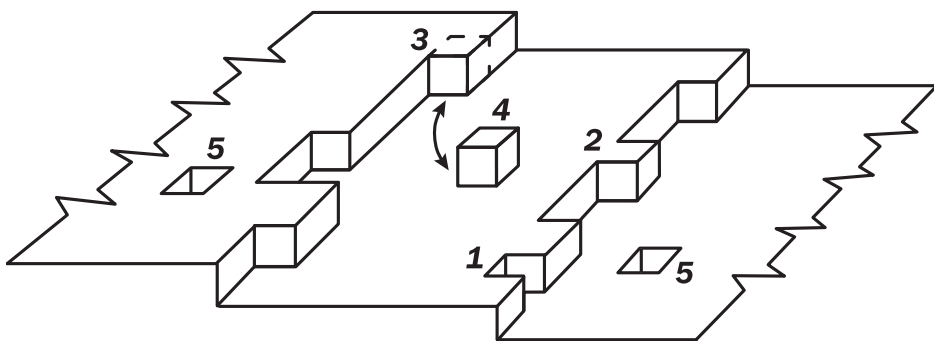


Рис. 8.1 Структура поверхні кристала : 1, 2 — злами, 3, 4 — обмін атомами між зламами і адсорбованим шаром, 5 — поверхневі вакансії

Зонна модель заснована на електронному або енергетичному підході. У цій моделі опис поверхні здійснюється в термінах поверхневих станів, яким відповідають поверхневі електронні енергетичні рівні. У зонній моделі під поверхневими станами розуміють електронні стани, що просторово локалізовані на межі розділу твердого тіла (напівпровідника) з яким-небудь середовищем (вакуум, газ, інші), мають енергетичне положення

в забороненій зоні напівпровідника і змінюють свій зарядовий стан залежно від положення рівня Фермі на поверхні.

Поверхневі центри бувають двох типів — донорні та акцепторні. Стани донорного типу заряджені позитивно, якщо розташовані вище за рівень Фермі, і нейтральні, якщо розташовані нижче за рівень Фермі. Стани акцепторного типу нейтральні, якщо розташовані вище за рівень Фермі, і заряджені негативно, якщо розташовані нижче за рівень Фермі. Наявність поверхневих центрів призводить до того, що електрони і дірки можуть "прилипати" до поверхні, утворюючи поверхневий електричний заряд. При цьому під поверхнею з'являється рівний за величиною і протилежний за знаком заряд в об'ємі кристала, тобто з'являються збагачені або збіднені електронами шари, при цьому енергетичні зони поблизу поверхні викривляються.

Геометрична модель заснована на розгляді геометричних характеристик поверхні.

8.2. АДСОРБЦІЯ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Тверде тіло, на якому відбувається поглинання газів і пари, називається **адсорбентом**, а адсорбована речовина — **адсорбатом**. Процес, зворотний адсорбції, називається **десорбцією**. Найчастіше величину адсорбції, тобто кількість адсорбованого газу (чи пари), виражають в молях адсорбованої речовини на 1 г адсорбенту. Величина адсорбції цієї речовини тим вище, чим доступніша для цієї речовини поверхня адсорбенту. Тому в якості характеристики твердих тіл приводять величину **питомої поверхні**, тобто площі поверхні 1 г адсорбенту.

Молекули можуть адсорбуватися на поверхні двома способами, тобто може мати місце **фізична і хімічна адсорбція**.

У разі **фізичної адсорбції** взаємодія між поверхнею і адсорбованою молекулою обумовлена міжмолекулярною взаємодією, яка не призводить до розриву або утворення нових хімічних зв'язків. При цьому адсорбована молекула взаємодіє не з одним центром на поверхні адсорбенту, а з багатьма сусідніми центрами.

У разі **хімічної адсорбції (хемосорбції)** молекули утримуються на поверхні в результаті утворення хімічного (квазіхімічного), зазвичай ковалентного, зв'язку. Кількість енергії, що виділяється при хемосорбції, як правило, більше, ніж при фізичній адсорбції, і часто дорівнює енергії хімічного зв'язку.

При розгляді взаємодії адсорбатів з поверхнею твердих тіл необхідно враховувати сили тяжіння і сили відштовхування, що швидко збільшуються

при зменшенні відстані. Сили тяжіння визначаються взаємодією наступних типів: *дисперсійною*, пов'язаною зі зладженим рухом електронів в молекулах, що зближуються; *орієнтаційною*, що спостерігається у разі адсорбції полярних молекул на заряджених поверхнях; *індукційною*, пов'язаною з появою наведених дипольних моментів в адсорбованих молекулах або адсорбенті. У разі хемосорбції також спостерігається перенесення електронів між твердим тілом та адсорбатом і спільне володіння електронами.

На більшості чистих металів навіть при температурах нижче кімнатної утворюється хемосорбований шар кисню. При хемосорбції кисню на металах відбувається утворення оксидної плівки. При цьому продукти хемосорбції O_2 відрізняються від відповідних оксидів. Наприклад, WO_3 відновлюється воднем, а сполука, що утворюється при адсорбції кисню на вольфрамі, не реагує з воднем навіть при $1600^\circ C$.

Найбільшу активність при хемосорбції мають перехідні метали, що пов'язано з участю d-орбіталей в утворенні адсорбційних зв'язків.

Хемосорбція на напівпровідниках і діелектриках може призводити до насичення обірваних зв'язків шляхом утворення локального хімічного зв'язку на поверхні. До цього ж типу відноситься адсорбція на поверхні іонних твердих тіл, що мають кислотні або основні центри. Утворюється кислотно-основний ковалентний зв'язок з відповідною основою або кислотою з газової фази.

8.3. ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Тверді поверхні і якості адсорбентів використовуються для адсорбції газів або рідин, а адсорбційні процеси при цьому протікають на межі розділу тверде тіло — газ (Т/Г) і тверде тіло — рідина (Т/Р).

Поверхня твердих тіл геометрично і енергетично неоднорідна. Адсорбційні процеси завжди пов'язані з особливостями структури твердої поверхні.

Тверді адсорбенти можуть мати пори. Тому природа поверхні адсорбенту, розміри і форма його пор впливають на адсорбцію, змінюють її кількісні і якісні характеристики, тобто механізм адсорбції.

Залежно від пористості тверді адсорбенти діляться на дві групи: непористі і пористі. Пористість Π дорівнює відношенню сумарного об'єму пор V_n до загального об'єму адсорбенту $V_{заг}$, тобто

$$\Pi = V_n / V_{заг}.$$

Поверхня розділу фаз у непористих адсорбентів відповідає контуру

твердого тіла. У пористих адсорбентів за рахунок наявності пор ця поверхня значно більша. Часто пористі адсорбенти застосовують у вигляді порошків. Адсорбція на порошкоподібних адсорбентах визначається їх питомою поверхнею. Питома поверхня пористих порошкоподібних адсорбентів значно перевищує питому поверхню непористих адсорбентів і більшою мірою залежить від поверхні пор, ніж від поверхні, що визначає контур часток.

Характеристика непористих і пористих порошкоподібних адсорбентів приведена в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1

Характеристика адсорбентів

Адсорбенти	Діаметр пор, нм	Питома поверхня, м ² /кг
Непористі	—	1–500
Макропористі	> 4,0	(0,5 – 2,0) · 10 ³
Мезопористі	1,2 – 4,0	< 4 · 10 ⁵
Мікропористі	< 1,2	> 4 · 10 ⁵

Пористість не лише різко підвищує питому поверхню адсорбенту, але й впливає на механізм адсорбції.

Адсорбція газів на *мікро-* і *мезопористих адсорбентах* істотним чином відрізняється від їх адсорбції на непористих і макропористих адсорбентах, на яких спостерігається мономолекулярна і полімолекулярна адсорбція. Адсорбція на мікропористих адсорбентах полягає в об'ємному заповненні простору пор, а адсорбція на мезопористих адсорбентах — в капілярній конденсації пари адсорбату. Адсорбційна місткість мікропор визначається не лише їх питомою поверхнею, але і об'ємом самих мікропор.

У разі порошкоподібних адсорбентів відмінність між ними обумовлена лише величиною питомої поверхні.

Частина непорошкоподібних і порошкоподібних дисперсних систем є *макропористими адсорбентами*. До них відносяться тканини, азбест та ін.

Значну частину дисперсних систем і їх продуктів можна віднести до непористих адсорбентів. До них, зокрема, відносяться метали, металеві вироби.

У промисловості застосовують мікро- і мезопористі адсорбенти на основі мінеральних речовин і вугільних матеріалів.

Кремнеземні породи природних глин, які належать до групи

алюмосилікатів ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) лужних і лужноземельних металів, відносяться до **мезопористих адсорбентів**, їх використовують у вигляді суспензій, нанесених на фільтруючу основу, що є, зазвичай, тканиною.

До мікропористих мінеральних порошкоподібних адсорбентів відносяться цеоліти, які є лужними (Na , K) і лужноземельними (Ca , Mg), та алюмосилікати, які характеризуються загальною формулою $\text{Me}_n\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{H}_2\text{O})_z$, де Me — іон металу. Цеоліти можуть бути природні і синтетичні. Найбільшого значення цеоліти набувають в процесі осушення газів і повітря, а також при очищенні рідких продуктів.

В різних галузях широко використовуються вугільні адсорбенти. Вугільні мікропористі адсорбенти отримують високотемпературною обробкою без доступу повітря різного викопного вугілля і інших речовин, багатих вуглецем. Після додаткової обробки паром або інертними газами для очищення пор і введення добавок, що сприяють адсорбції, отримують активоване вугілля. За рахунок пористості його питома поверхня перевищує $4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, а об'єм пор — $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$.

8.4. ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ І ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ТВЕРДИХ ТІЛ

Поняття про **поверхневий натяг** і **питому вільну поверхневу енергію** відносяться до усіх конденсованих систем, у тому числі до твердих тіл.

Будь-яке кристалічне тіло має **внутрішню** і **поверхневу енергію**. Робота, необхідна для розподілу кристала на окремі частини, визначає внутрішню енергію, яка пропорційна величині, числу зв'язків і їх характеру в об'ємі кристала. Поверхнева енергія кристала пропорційна його поверхні. Диспергування кристала, що веде до збільшення його поверхні без зміни його об'єму, повинне супроводжуватися збільшенням поверхневої енергії.

Утворення нової поверхні умовно представляється у вигляді двох стадій. На першій стадії після ділення речовини на частини молекули біля поверхні знаходяться в тому положенні, яке вони займали раніше в об'ємі. В процесі другої стадії молекули на поверхні перегруповуються і займають рівноважне положення.

При цьому, наприклад, поверхневий атом металу може мати від 3 до 9 найближчих сусідів і його енергія збільшується на величину, пропорційну числу відсутніх зв'язків. Тому енергія поверхневих атомів більша, ніж у атомів усередині. Оцінюючи поверхневу енергію металів в твердому стані, необхідно враховувати також надмірну енергію, що вноситься дефектами ґрат кристалів.

Для переміщення внутрішньої частини кристала на його поверхню

необхідно витратити деяку роботу, яка на поверхні перетворюється на потенційну енергію поверхневої частини або надлишок потенційної енергії поверхневого шару. Цей надлишок енергії, віднесений до одиниці поверхні, називається поверхневою енергією або також **поверхневим натягом**.

При утворенні поверхні твердого тіла на межі розділу фаз виникають нерівності, пов'язані з обмеженою рухливістю молекул цих тіл. Тому робота, що витрачається на утворення одиниці поверхні, тобто питома вільна поверхнева енергія, в різних місцях твердої поверхні буде неоднакова. Неоднорідність поверхні твердого тіла позначається і на поверхневому натязі.

У зв'язку з цим питому вільну поверхневу енергію і поверхневий натяг для твердих тіл має сенс розглядати або в точці, або як деякі усереднені величини.

Як правило вважають, що поверхневий натяг і питома вільна поверхнева енергія твердих тіл чисельно співпадають. Дійсно, при підвищених температурах для твердих тіл має місце рівнозначність понять поверхневої енергії і поверхневого натягу. Але за низьких температур, при малій рухливості атомів твердого тіла поверхневий натяг і поверхнева енергія не будуть рівні кількісно. Це пов'язано з тим, що при утворенні нової твердої поверхні, як вказано вище, відбувається розрив міжатомних зв'язків і наступне переміщення атомів в поверхневий шар в рівноважне положення. Проте, за низьких температур останній процес протікає дуже повільно, що призводить до кількісної невідповідності поверхневого натягу і поверхневої енергії.

Тому для усіх кристалічних тіл характерна анізотропія їх властивостей, у тому числі і поверхневої енергії, значення якої залежить не лише від сил зв'язку частинок кристала, але і від геометричної будови ґрат, прилеглих до цієї поверхні.

Величина поверхневої енергії для різних граней відрізняється. Повна поверхнева енергія кристала визначається сумою поверхневих енергій усіх його граней. Якщо розглядати поверхневу енергію як результат неповноти атомних зв'язків, то очевидно, що мінімальне її значення відповідає найбільш щільноупакованим кристалографічним площинам.

Встановлено, що поверхневий шар чистого металу є **наноструктурою**, фізичні властивості якої істотно відрізняються від об'ємних властивостей металу, і його товщина не перевищує 10 нм. Проте розмірні ефекти починають проявлятися при дещо більшій товщині плівки металу, так, що до об'ємної фази прилягає перехідний шар металу. Саме на цьому масштабі розігруються процеси руйнування твердого тіла.

Існує ряд методів визначення поверхневого натягу твердих тіл. Нині відсутній універсальний метод, що дозволяє визначати поверхневий

натяг в твердій фазі в широкому діапазоні температур. Кожен з методів практично обмежений або температурою, або величинами, які експериментально визначаються з малою точністю.

У методі нульової повзучості зразок (довгу нитку, фольгу) нагрівають до досить високої температури так, що він починає скорочуватися по довжині під дією поверхневої напруги. До зразка прикладається зовнішня сила, що підтримує незмінною форму зразка. За величиною цієї сили визначають величину поверхневого натягу. Метод застосовний, в основному, до металів. Г. Тамман із співробітниками цим методом визначали поверхневий натяг також аморфних тіл.

Метод руйнування (розколювання) кристалів заснований на ідеї, яка полягає в тому, що робота, витрачена на руйнування кристала, дорівнює поверхневій енергії виниклих при цьому нових поверхонь за умови, що руйнування було крихким. Отримані таким чином значення поверхневої енергії не можуть бути абсолютно достовірними, оскільки деяка, важко контрольована, частина витраченої роботи виділяється у формі тепла при частковій деформації кристалів.

Відомі також метод нейтральної краплі, метод розчинення порошку, метод східців росту кристала з газової фази і його випару, метод кінцевого зразка, метод визначення критичного поверхневого натягу на межі розділу фаз з твердим тілом, метод Юрова та інші.

8.5. ПРИРОДА ПОВЕРХНЕВИХ ЦЕНТРІВ

На поверхні твердого тіла можливе існування кислотних та основних центрів Льюїса і центрів Бренстеда.

Кислотний поверхневий центр Льюїса — це такий центр на поверхні, який має вільну орбіталь з високою енергією спорідненості до пари електронів, тобто є **акцептором електронної пари**. Тому, коли адсорбована основна молекула (наприклад, NH_3) ділиться з центром своєю електронною парою, відбувається значне зменшення енергії.

Основний поверхневий центр Льюїса має електронні пари на орбіталах з високою енергією, тобто є донором електронної пари. При розподілі електронної пари між поверхневим центром і адсорбованим акцептором також відбувається значне зменшення енергії.

Кислотні поверхневі центри Бренстеда мають тенденцію віддавати протон, а **основні центри Бренстеда** виступають акцепторами протона.

Тверде тіло, наприклад оксид, повинно мати два типи центрів навіть у разі однорідної поверхні. На поверхні оксиду незайняті орбіталі катіонів діють як акцепторні поверхневі стани або кислотні центри Льюїса, а орбіталі

іонів кисню є донорними поверхневими станами або основними центрами Льюїса.

В результаті адсорбції води на поверхні оксиду також можуть виникати два класи центрів, але тепер це **центри за Бренстедом**.

Наявність адсорбованої води, а також різних типів центрів на поверхні твердих тіл визначає їх електрохімічну і хімічну активність як каталізаторів, в процесах корозії, в електрохімічних процесах, включаючи процеси перенесення електрона на поверхні, у фотоелектро- і фотохімічних процесах і т. п.

Питання для самоконтролю

1. Поясніть поняття «ідеальне кристалічне тіло».
2. Що загального і відмінного в поняттях «атомарно-чиста і атомарно-гладка поверхня»?
3. Поясніть теорію моделі ненасичених зв'язків твердих тіл.
4. Поясніть статистичну модель, що описує будову поверхні кристалів.
5. Як працюють донорні та акцепторні центри поверхні кристалів?
6. Поясніть підходи, на яких заснована зонна модель будови поверхні кристалів.
7. Поясніть поняття поверхневого натягу твердих тіл. В чому особливості його визначення для твердих тіл?
8. Розкажіть про кислотні та основні поверхневі центри Льюїса.
9. Розкажіть про кислотні поверхневі центри та основні центри Бренстеда.
10. Опишіть механізм фізичної адсорбції на поверхні твердих тіл.
11. Опишіть механізм хімічної адсорбції (хемосорбції) на поверхні твердих тіл.

РОЗДІЛ 9. ТВЕРДОФАЗНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

9.1. ТИПИ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічні реакції, що відбуваються за участю одного або декількох твердих тіл — це гетерогенні реакції. Їх називають також **твердофазними** реакціями. Нижче наведені приклади деяких типових гетерогенних реакцій за участю твердих тіл:

- реакції окиснення або реакції утворення плівок на поверхні твердих тіл (Т) при їх взаємодії з газом (Г) або рідиною (Р) —
 $T_1 + Г(Р) \rightarrow T_2$:



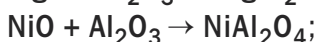
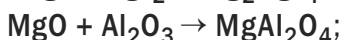
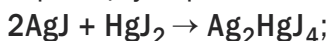
- хімічні реакції розкладання солей з утворенням газоподібних продуктів $T_1 \rightarrow T_2 + Г$:



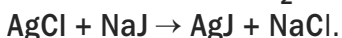
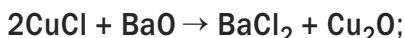
- хімічні реакції відновлення оксидів металів вуглецем
 $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + Г$:



- реакції утворення шпінелей : $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$:



- реакції подвійного розкладу твердих речовин:



9.2. ОСОБЛИВОСТІ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Твердофазні реакції, що локалізовані в просторі, називаються **топохімічними**. Топохімічні реакції у вузькому значенні слова характеризуються наявністю твердих тіл як в вихідних компонентах, так і в продуктах реакції. З кінетичної точки зору, до топохімічних

відносять також такі реакції, в яких існує відмінність в складі в різних частинах реакційної системи. Такими є реакції, що протікають локально в певних ділянках твердого тіла, і там же локалізується тверда фаза продукту.

Хімічне перетворення в гетерогенних системах не може відбуватися у будь-якій точці простору. Молекулярні перетворення повинні здійснюватися на контакті між фазами. При всіх гетерогенних перетвореннях з'являється **реакційна зона**, як правило, малої товщини, що розділяє дві області простору, зайнятого речовинами різного складу з різними властивостями. Це так званий **фронт реакції**. Для протікання реакції необхідно, щоб реагуючі частинки потрапляли в реакційну зону. У зв'язку з цим гетерогенні процеси супроводжують процеси дифузії, які необхідні для перенесення частинок реагуючих речовин в реакційну зону і видалення продуктів реакції.

Поява фронту реакції обумовлена різними причинами, які можна розділити на дві групи. В одних випадках існування фронту реакції викликане відносною повільністю процесів дифузії: чим повільніше відбувається дифузія, тим тонше зона реакції і тим повільніше вона переміщується. В інших випадках утворення фронту реакції обумовлене хімічними причинами, а саме великою реакційною здатністю атомів або молекул, що знаходяться на поверхні твердого тіла або на поверхні розділу фаз. Якщо фронт реакції викликаний хімічним процесом, то можна говорити про існування **реакційної поверхні розділу**. Цей термін припускає існування поверхні розділу двох різних фаз, на якій і відбувається хімічна реакція.

У реальних кристалічних системах поверхня, що відділяє дві фази з різними хімічними і фізичними властивостями, має дуже малу товщину, наприклад, близьку до розмірів однієї молекули. Поверхня фази має властивості, абсолютно відмінні від об'ємних властивостей матеріалу. Тому поверхню розглядають як перехідну зону, в якій відбувається істотна перебудова кристалічної упаковки, знижується напруга поміж двома кристалічними ґратками, змінюється хімічний склад, різні перебудови супроводжуються переміщенням атомів і молекул.

Загальна швидкість гетерогенного перетворення завжди є функцією швидкостей двох процесів: хімічної реакції і дифузії. У більшості процесів швидкості хімічної реакції можна порівняти зі швидкостями дифузії. Часто можна прискорити ту чи іншу групу процесів, якщо знайти спосіб впливу на одну з них.

Так, зміна температури t сильніше впливає на швидкість хімічної реакції, оскільки її залежність від температури, як правило, експоненціальна, а залежність швидкості дифузії пропорційна $t^{1,5}$.

Для реакцій, які більшою чи меншою мірою лімітуються процесами, що відбуваються на поверхні розділу, можна уникнути лімітуючого впливу концентрації реагуючих речовин, застосувавши спеціальні технологічні прийоми: перемішування рідини або газу, подрібнення або розпил твердого реагенту. У цій групі процесів основну роль завжди грає хімічна взаємодія, оскільки саме вона визначає швидкість усього процесу, і від цього залежить природа хімічного перетворення.

В усіх топохімічних реакціях розглядаються процеси появи і росту **зародків**, тобто утворень, здатних до росту найдрібніших частинок нової фази. Швидкість топохімічних реакцій зазвичай пропорційна площі поверхні зародків в кожен певний момент часу і залежить від компактності продуктів реакції, оскільки також визначається дифузією компонентів через їх шар. Значний вплив на швидкість топохімічних реакцій чинять дефекти структури. Вони проявляються як у зміні кількості потенційних центрів реакції на поверхні, так і умов для явищ дифузії.

На основі вивчення рухливості іонів в кристалах і на факті існування великого числа твердих фаз виникла теорія Вагнера про взаємодію твердих тіл. Відхилення від стехіометрії, наявність в кристалі домішок або викликаний різними причинами перехід атомів з регулярних вузлів кристала на поверхню або в міжвузля супроводжуються появою вакантних катіонних або аніонних вузлів. Внаслідок вказаної розупорядкованості вдається пояснити дифузію в твердих тілах, здійснювану, зокрема, за допомогою пересkokів окремих іонів з вузлів ґрат в найближчі міжвузля та вакантні вузли. В напівпровідникових кристалах, в яких одночасно можуть мігрувати катіони, аніони і електрони, іонна дифузія відбувається під впливом градієнта концентрації і електричного поля.

Основні положення теорії Вагнера (розвиненої в середині 1990-тих років С. Шмальцридом):

- швидкість реакції лімітується дифузією іонів крізь шар утворюваного продукту;
- шар продукту реакції є компактным, і нерівноважні дефекти (дислокації, межі зерен), що містяться в ньому, як правило, не вносять визначального внеску в рухливість іонів;
- реакції на межі фаз протікають значно швидше, ніж процеси дифузії

крізь шар продукту (тому на межах фаз встановлюється локальна термодинамічна рівновага);

- окремі іони рухаються в реакційному шарі незалежно один від одного, у будь-якому поперечному перерізі продукту зберігається умова електронейтральності.

9.3. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

При хімічній дії газів на метали і сплави (при високих температурах) відбувається їх окиснення. Найважливішими агентами, що викликають окиснення, є кисень, оксиди CO , CO_2 , SO_2 , а також H_2S та інші гази. В результаті хімічної взаємодії металу з цими газами на його поверхні утворюється плівка оксидів. На рисунку 9.1 наведена схема процесу утворення оксидної плівки на металі при окисненні киснем повітря.

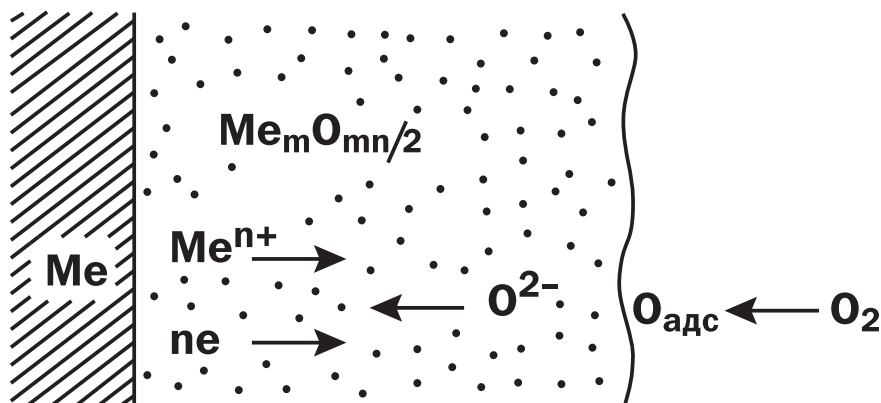


Рис. 9.1 Схема утворення оксидної плівки на металі

Основні стадії процесу окиснення металів:

- 1 — іонізація металу і перехід його у формі іонів і електронів в шар оксиду;
- 2 — переміщення іонів металу Me^{n+} і електронів в шарі оксиду;
- 3 — перенесення кисню з газового потоку до поверхні оксиду;
- 4 — адсорбція кисню на поверхні оксиду;
- 5 — перетворення адсорбованого кисню на іони O^{2-} ;
- 6 — переміщення іонів кисню O^{2-} у шарі оксиду;
- 7 — реакція утворення оксиду.

Усі стадії процесу взаємозв'язані і протікають послідовно. Сумарна швидкість процесу визначається швидкістю найповільнішої реакції. Наприклад, якщо повільно протікає стадія **3**, то процес лімітується зовнішньою дифузією, якщо стадії **1**, **2** або **6** — має місце внутрішньо-дифузійний контроль процесу.

Іон металу має менший радіус, ніж відповідний атом металу. Отже, від металу крізь плівку будуть рухатися, в основному, іони металу і електрони. Дифузія іонів кисню відбувається назустріч металу. Іонізація кисню при цьому здійснюється на зовнішній поверхні оксидної плівки.

Радіус іонів металів менший, ніж радіус іона кисню. Тому іони металу мають велику рухливість при дифузії і зона росту плівки зрушена до зовнішньої межі.

Дифузія в твердому тілі при температурах нижче за температуру плавлення кристалів може здійснюватися за одним із двох механізмів:

- рух атомів або іонів між вузлами кристалічної ґратки;
- рух атомів або іонів через порожні вузли в ґратах або по дислокаціях і межах зерен.

Перший механізм реалізується при утворенні оксидів, іони металів яких мають невеликі розміри в порівнянні з параметрами ґрат. За таким принципом утворюються плівки **ZnO**, **Al₂O₃**.

Другий механізм вірогідніший у тому випадку, коли можливе утворення оксидів з порожніми вузлами в кристалічній ґратці. За таким механізмом утворюються **Cu₂O**, **FeO**.

Щоб зрозуміти механізм окиснення для різних поєднань метал-газ, необхідно знати склад і структуру утворюваних при такому поєднанні стійких сполук, а оскільки більшість реакцій окиснення супроводжуються дифузією іонів, необхідно знати природу дефектів ґратки, які відіграють головну роль в механізмі дифузії.

Якщо металу властиві декілька ступенів окиснення і він утворює з газом ряд сполук, то такі сполуки розташовуються шарами, причому найбагатший газом шар розташовується на поверхні розділу оксид — газ, а найбагатший металом шар прилягає до металевої основи.

Так, на поверхні заліза за високих температур можливе утворення наступних оксидів: **FeO**, **Fe₃O₄**, **Fe₂O₃**.

Ферум оксид **FeO** (вюстит) має кубічну ґратку. Кристалічна комірка містить чотири іони **Fe²⁺** і чотири іони **O²⁻**. У цьому оксиді міститься кисень в кількостях, що перевищують стехіометри-

чні. Розчинений в оксиді кисень іонізується, відбираючи електрони у частини двовалентних іонів феруму Fe^{2+} , які переходять в тривалентні іони Fe^{3+} . Це створює сприятливі умови для дифузії іонів Fe^{2+} і переміщення електронів за допомогою переходу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

Оксид заліза Fe_3O_4 (магнетит) має кристалографічну ґратку типу шпінелі. У ґратці на кожен іон Fe^{2+} припадає два іони Fe^{3+} в правильному кристалографічному чергуванні. Fe_3O_4 має електронну провідність. Це пояснюється тим, що чітке чергування іонів $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в структурі оксиду забезпечує легкість переходу електрона від одного катіонного вузла до іншого.

При нагріванні в окиснювальному середовищі до 220°C магнетит переходить в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В цьому випадку змінюється склад оксиду Fe_3O_4 на Fe_2O_3 без зміни кристалографічної структури.

При нагріванні до $400 - 500^\circ\text{C}$ утворюється $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Оксид заліза Fe_2O_3 (гематит) має структуру ромбоєдричної ґратки. Гематит існує в широкому інтервалі температур, але вище 1100°C частково дисоціює.

Якщо два метали сплаву взаємодіють з газом X або один метал взаємодіє з двома газами X і Y (чи з газом складу XY), то утворюються складні продукти реакції, які можуть існувати на поверхні металу у вигляді гетерогенної суміші або окремих шарів; можливо також утворення нової подвійної сполуки. Сполука, що утворилася в надлишку, може "нав'язати" свою структуру усій сукупності продуктів реакції, причому другорядні компоненти "вбудовуються" в ґрати основного. Разом з цим у ряді систем ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{MnO}$ та ін.) утворюються тверді розчини з необмеженою розчинністю. У цих випадках періодичність ґратки майже не порушується. Проте, якщо два метали мають різні валентності, вихідна решітка стає менш досконалою.

Оксидні плівки на металах мають іонну кристалічну структуру. Іонні кристали мають різні типи провідності: іонну ($n_k + n_a = 1$), електронну ($n_e = 1$) і змішану ($n_k + n_a + n_e = 1$). Тут n_k , n_a та n_e — числа переносу відповідно катіонів, аніонів і електронів.

9.4. РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ЙОГО ОКСИДІВ

Одні й ті ж за хімічною природою гетерогенні реакції залежно від умов процесу і структури вихідної фази, а також продуктів реакції можуть протікати по-різному і лімітуватися різними чинниками.

Типовими і в той же час найбільш складними в цьому відношенні є реакції відновлення заліза з його оксидів.

Процеси відновлення заліза характеризуються послідовністю перетворень вищих оксидів в нижчі і потім в метал. За температури вище 570 °C процес відновлення проходить послідовно через східці утворення усіх оксидів і відповідних їм кристалічних ґраток: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_{\text{Me}}$. Впорядкована перебудова ґраток зберігається недовго через зміни питомих об'ємів при фізичному перетворенні. Напруга, що розвивається, порушує суцільність кристалічних агрегатів і викликає їх розподіл за зонами спряження фаз. Виникає міжфазна поверхня, на якій розвивається адсорбція газу. Таким чином, реакційна поверхня просувається углиб твердого тіла, переміщуючи перед собою зону фазових перетворень.

У разі дифузійного гальмування процесу, коли швидкість доставки відновника і видалення продуктів перевищує швидкість твердофазної дифузії, процес відновлення оксидів протікає зонально. На поверхні зерна, де концентрація газу-відновника максимальна, розвивається реакційна зона, що відповідає кінцевим стадіям відновлення, а в глибших шарах, де його концентрація менша, розвиваються зони, відповідні початковим стадіям відновлення. Зональне відновлення характерне для щільних (заздалегідь відпалених або спечених) матеріалів.

Коли дифузія усередині зразка не є лімітуючою, процес відновлення реалізується ступінчасто. При ступінчастому відновленні углиб зерна просувається реакційна зона, що відповідає межі розділу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, і лише після її зникнення в результаті повного переходу оксиду заліза (III) в змішаний оксид (II), (III) на поверхні зерна утворюється і розвивається углиб друга реакційна зона $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Після зникнення цієї реакційної зони з'являється і просувається вглиб зразка остання реакційна зона $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_{\text{Me}}$.

Також можливий дещо інший ступінчастий режим відновлення, який розвивається в усьому об'ємі зразка без локалізації реакційної зони. Цей режим можливий при зовнішньодифузійному контролі і за умови рівнодоступності мікрочастинок зразка газу-відновникові. Цей режим вдається спостерігати при відновленні нещільних, рихлих зразків, а ще таких, що розбухають в процесі відновлення.

9.5. РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ ШПІНЕЛЕЙ

Тверді тіла, як правило, не взаємодіють один з одним при звичайній температурі. Необхідний нагрів, часто до 1000 — 1500 °С.

При взаємодії кристалів MgO і Al_2O_3 , тісно дотичних по загальній площині, в результаті відповідної теплової дії на межі розділу кристалів виникає шар шпінелі MgAl_2O_4 .

При порівнянні структури MgAl_2O_4 із структурами MgO і Al_2O_3 виявляються одночасно ознаки схожості і відмінності. І MgO , і шпінель мають найщільнішу кубічну упаковку іонів кисню, тоді як Al_2O_3 — спотворену гексагональну найщільнішу упаковку. Як в Al_2O_3 , так і в шпінелі іони Al^{3+} займають октаедричні позиції, а іони Mg^{2+} — октаедричні позиції в MgO , але тетраедричні в MgAl_2O_4 .

На першій стадії утворюються зародки MgAl_2O_4 . Значні структурні відмінності вихідних речовин і продукту ускладнюють зародкоутворення, оскільки структурна перебудова, що здійснюється при цьому, вимагає розриву наявних зв'язків і утворення нових, а також міграції атомів на відстань, яка на атомному рівні може бути дуже значною.

Іони Mg^{2+} в MgO і Al^{3+} в Al_2O_3 розміщуються в регулярних вузлах ґраток, і їх переміщення в сусідній незайнятий вузол відбувається з великими труднощами. Тільки за високої температури іонам надається тепла енергія, достатня для того, щоб той або інший іон міг покинути свою нормальну позицію в ґратці і почати дифундувати через кристал.

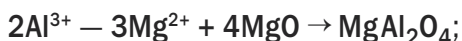
Таким чином, утворення зародків MgAl_2O_4 вимагає деякого перегрупування іонів кисню в місці локалізації майбутнього зародка і одночасно взаємного обміну іонів Mg^{2+} і Al^{3+} через поверхню розділу двох кристалів.

Для того, щоб реакція розвивалася далі і товщина шару MgAl_2O_4 збільшувалася, потрібна зустрічна дифузія іонів Mg^{2+} і Al^{3+} через вже наявний шар шпінелі до нових реакційних поверхонь. При цьому з'являються вже дві такі поверхні: одна відділяє MgO від MgAl_2O_4 , а інша — MgAl_2O_4 від Al_2O_3 .

Механізм реакції між MgO і Al_2O_3 , що включає зустрічну дифузію іонів Mg^{2+} і Al^{3+} через шар продукту з наступною взаємодією на межах, що розділяють продукт і реагенти, — це механізм Вагнера. Для підтримки електронейтральності назустріч кожним трьом іонам Mg^{2+} , що дифундують до однієї межі, повинні рухатися два іони Al^{3+} до другої межі.

Реакції, що проходять на межах, можуть бути описані рівняннями:

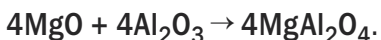
на межі $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$



на межі $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$



які при підсумовуванні дають рівняння процесу в цілому:



На межі **шпінель**/ Al_2O_3 утворюється в три рази більше продукту, ніж на межі **MgO/шпінель**. Отже, перша межа повинна зрушуватися в три рази швидше, ніж ліва. У тих системах, де межі можна легко спостерігати, вони можуть слугувати зручними природними мітками, що дозволяють стежити за розвитком реакції. Нагадаємо, що зміщення мітки при дифузійних процесах носить назву ефекту Кіркендалла.

9.6. ЧИННИКИ, ЩО ОБУМОВЛЮЮТЬ ШВИДКІСТЬ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ

Швидкість твердофазних реакцій у великій мірі залежить від трьох наступних чинників:

- площі контакту між реагуючими твердими фазами, а отже площі поверхні реагентів;
- швидкості зародкоутворення нової фази;
- швидкостей дифузії іонів у фазах—учасниках реакції, особливо у фазі продукту реакції.

Площа поверхні однієї і тієї ж кількості (маси) твердої речовини може змінюватися в щонайширших межах залежно від того, знаходиться ця речовина у вигляді монокристала чи у вигляді грубого або тонкого порошку. Інакше кажучи, площа поверхні залежить від розміру частинок.

Площа поверхні реагуючих речовин чинить найсильніший вплив на швидкість реакції, оскільки збільшення загальної поверхні взаємодіючих частинок збільшує і сумарну площу контактуючих поверхонь (**площу контакту**). Реальна площа безпосереднього контакту взаємодіючих частинок завжди менше сумарної поверхні частинок речовини.

Утворення продукту взаємодії двох твердих тіл можна розділити на дві стадії — утворення зародків і їх наступний ріст. Зародкоутворення відбувається легше (швидше) в тих випадках, коли продукт реакції

структурно близький хоч би до одного з реагентів, оскільки це зменшує число структурних перебудов, необхідних для утворення зародків. Зокрема, при взаємодії MgO і Al_2O_3 утворена шпінель має упаковку іонів кисню, схожу на упаковку в MgO . Тому зародки шпінелі можуть утворюватися на поверхні MgO , при цьому киснева підґратка на межі MgO /шпінель залишається майже безперервною. Така схожість (іноді лише часткова) фази (шпінелі), що зароджується, і фази підкладки (MgO) полегшує зародкоутворення.

Для тих твердофазних реакцій, зародкоутворення яких засноване на структурній схожості фаз, усі явища орієнтаційного зародкоутворення можна розділити на два типи — **топотаксичні** та **епітаксіальні**. Обидва ці різновиди вимагають структурної відповідності двох фаз. У разі **епітаксіальних** реакцій така відповідність спостерігається тільки безпосередньо на поверхні розділу фаз. Для **топотаксичних** реакцій вимога схожості структур не обмежується поверхнею розділу, а поширюється також і на об'єми обох фаз, що примикають до неї. Така відповідність спостерігається, зокрема, при наростанні MgAl_2O_4 на поверхні MgO : киснева підґратка оксиду може, не уриваючись на межі, переходити в кисневую підґратку шпінелі.

Для здійснення орієнтаційного зародкоутворення різниця параметрів ґратки на поверхні розділу між основною фазою і зародком не повинна перевищувати 15%.

Готовність до утворення зародка нової фази залежить також від структури конкретної поверхні контакту реагуючих фаз. У більшості випадків структура поверхні не може бути однаковою для усього кристала в цілому. Реакційна здатність кристалів на окремих ділянках їх поверхні, що розрізняються за структурою, також різна.

Реакційна здатність твердих тіл значною мірою залежить також від наявності дефектів структури. Наявність таких дефектів кристалічної структури, як вакансії, міжвузлові іони, дислокаційні трубки, різко прискорює дифузію.

Питання для самоконтролю

1. Які реакції відносять до топохімічних? Наведіть приклади.
2. Поясніть терміни «реакційна зона» та «фронт реакції» щодо топохімічних реакцій.
3. Які чинники впливають на швидкість топохімічної реакції?
4. Поясніть механізм окиснення металів і сплавів.
5. Поясніть механізм реакцій відновлення металів з оксидів.
6. Назвіть особливості механізму утворення шпінелей.
7. Назвіть особливості перебігу топотаксичних і епітаксialних реакцій.
8. Яким чином дефекти кристалічних ґраток впливають на швидкість топохімічних реакцій?

РОЗДІЛ 10. АМОРФНІ ТВЕРДІ ТІЛА

10.1. АМОРФНИЙ І СКЛОПОДІБНИЙ СТАН ТВЕРДИХ ТІЛ

Аморфні тверді тіла (від старогрецької α «не-» і $\mu\omicron\rho\phi\acute{\eta}$ «вид, форма») — це речовини у конденсованому стані, атомна структура яких має ближній порядок і не має дальнього порядку, характерного для кристалічних структур. Вони мають порівняно з кристалічними тілами того ж хімічного складу більш високий запас енергії.

На відміну від кристалів аморфні речовини не тверднуть з утворенням кристалічних граней і мають *ізотропію* властивостей, тобто не виявляють різних властивостей в різних напрямках.

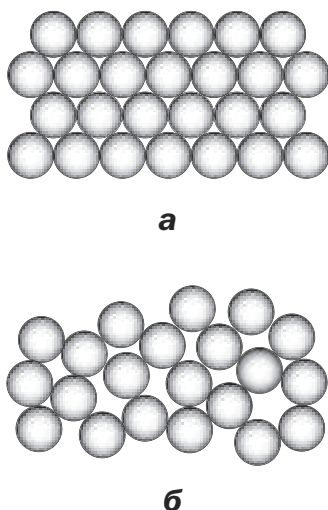


Рис. 10.1 Порівняння атомарної структури кристалів (а)
і аморфних тіл (б)

Відомі аморфні модифікації багатьох елементів періодичної системи — бору, миш'яку, сурми, селену, а також інших (Bi, Ga, Zn, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Ni, Al). При взаємодії хімічних елементів утворюються склоподібні сполуки, що веде до величезного розмаїття систем з неперіодично організованою структурою.

Аморфні тверді тіла можуть перебувати в двох станах — *аморфному* і *склоподібному*. Поняття «аморфний твердий стан» ширше в порівнянні

з поняттям «склоподібний стан». Скло завжди аморфне, але не завжди аморфні речовини — стекла. Наприклад, високодисперсні порошки, що є продуктами осадження з водних розчинів, можуть бути аморфними, але їх не можна називати склом.

Аморфний стан багатьох речовин отримується за високої швидкості твердіння (охолодження) рідкого розплаву або при конденсації пари на охолоджену помітно нижче за температуру плавлення поверхню — підложку, а також шляхом аморфізації кристалічних речовин, наприклад, бомбардуванням пучком іонів.

Аморфні речовини не мають певної точки плавлення. При підвищенні температури стабільно-аморфні речовини поступово розм'якшуються і вище **температури склування** переходять в рідкий стан. Речовини, що зазвичай мають полікристалічну структуру, але сильно переохолоджені в процесі тверднення, можуть тверднути в аморфному стані, а при подальшому нагріванні або з плином часу — кристалізуватися.

Склоподібний стан — це метастабільний стан речовини, в якому елементи кристалізації спостерігаються лише в дуже малих кластерах. Зазвичай це переохолоджений розчин, в якому формування кристалічної твердої фази ускладнено. Оборотноість переходу зі склоподібного стану в розплав і з розплаву в склоподібний стан, тобто **склування**, є характерною особливістю, яка відрізняє склоподібний стан від інших аморфних станів.

Практично будь-яка речовина з розплавленого стану може бути переведена в склоподібний. Речовина, здатна перейти в склоподібний стан, характеризується **критичною**, тобто мінімально допустимою **швидкістю охолодження**, при якій вона після охолодження оборотна для переходу в склоподібний стан. Деякі розплави склоподібних речовин не потребують для цього швидкого охолодження. Однак, такі речовини, як металомісткі розплави, потребують дуже швидкого охолодження, щоб уникнути кристалізації.

Один з найважливіших параметрів, що характеризує процес переходу в склоподібний стан — **температура склування**. Чим вона вища, тим в більш широких температурних межах існує скло без зміни форми.

У склоподібний стан здатні переходити речовини з будь-яким типом хімічного зв'язку. Зокрема, склоутворювальні оксиди SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 мають змішаний іонний і ковалентний характер зв'язків. Але, незалежно від хімічного складу і температурної області

затвердіння, скло має фізико-механічні властивості твердого тіла, зберігаючи здатність оборотного переходу зі склоподібного стану в рідкий.

В умовах існуючого в аморфних твердих тілах ближнього порядку можливе виникнення енергетичних зон. Більшість стекол за електричними властивостями є діелектриками, зокрема, силікатні стекла, але є аморфні метали і аморфні напівпровідники.

10.2. СИЛІКАТНІ СТЕКЛА

Термін «склоподібний стан» зобов'язаний своїм походженням склу — широко застосовуваному неорганічному матеріалу, який знаходиться в аморфному метастабільному стані.

Три головні види неорганічного силікатного скла: содово-вапняне (содове), калійно-вапняне (поташне), калійно-свинцеве (свинцеве).

Базовий метод отримання силікатного скла полягає в плавленні суміші кварцового піску (SiO_2), соди (Na_2CO_3) або поташу (K_2CO_3) і вапна (CaO). Головна складова частина скла (70-75%) — кремній діоксиду (SiO_2). Кальцій оксид (CaO) робить скло хімічно стійким і підсилює його блиск. Частка оксидів лужних металів натрію (Na_2O) або калію (K_2O) складає 16-17%.

Важливим параметром, який необхідно враховувати при отриманні і експлуатації скла, є в'язкість склуутворюючих компонентів. Від цього параметра залежить вибір температури розплаву і часу, протягом якого сировина нагрівається до отримання однорідного розплаву.

Щоб якість продукції була високою, необхідно рафінувати розплав, тобто видалити з нього бульбашки газу. Чим нижче в'язкість, тим легше йде рафінування.

Після стадій плавлення і рафінування для отримання скла розплав охолоджують, а в області температур склування зазвичай проводять додаткову термічну обробку скла — відпал для того, щоб надати склу бажану форму і усунути механічні напруги, які можуть виникнути в ході охолодження. При виборі температури обробки і відпалу один з головних чинників — це в'язкість переохолодженого розплаву, яка визначає також температуру, при якій скло зберігає свої основні властивості.

Содове скло можна з легкістю плавити, воно м'яке (і тому легко піддається обробці), чисте і світле.

Поташне скло більш тугоплавке, тверде, не таке пластичне та здатне до формування, проте має сильний блиск.

Свинцеве скло (або кришталі) досить м'яке і плавке, але доволі важке, відрізняється сильним блиском і високим коефіцієнтом світлозаломлення, розкладаючи світлові промені на всі кольори райдуги та викликаючи гру світла.

10.3. МЕТАЛІЧНІ СТЕКЛА

Аморфні метали (*металічні стекла*), на відміну від металів з кристалічною структурою, характеризуються фазовою однорідністю, їх атомна структура аналогічна атомній структурі переохолоджених розплавів.

Розрізняють аморфні стекла типів *метал—металоїд* і *метал—метал*. В стеклах типу метал—металоїд містяться В, С, Si, Al, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, As, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Te, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, Tl, La; в стеклах типу метал—метал — Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Rh, Pd, Ag, Sb, Hf, Ta, Re, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Ho, Er, Lu, Th, U.

Металічні стекла мають незвичайні і цінні властивості. У порівнянні з кристалічними металами вони мають набагато більш високу міцність, високу пластичність, більш високу стійкість в хімічно агресивних середовищах. Так, в аморфних сплавах на основі елементів підгрупи феруму (Fe, Co, Ni) твердість HV може перевищувати 1000 ГН/м^2 , міцність — 4 ГН/м^2 .

Деякі металічні стекла характеризуються цікавими магнітними властивостями і можуть знайти застосування в елементах пам'яті. Металічні стекла мають дуже високу в'язкість руйнування. Наприклад, енергія розриву Fe80P13C7 становить 110 кДж/м^2 , тоді як у хромистої сталі значення цього параметра 17 кДж/м^2 .

Електричний опір аморфних металів значно вище, ніж опір кристалічних металів, і в певних температурних діапазонах характеризується слабкою залежністю від температури, а іноді навіть убыває зі збільшенням температури.

При аналізі особливостей опору аморфних металів виділяють три групи: простий *метал* — *простий метал*; *перехідний метал* — *металоїд*; *перехідний метал* — *перехідний метал*.

Металічні стекла групи *простий метал* — *простий метал* відрізняються низьким питомим опором (менше $100 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$). З ростом

температури опір різних матеріалів даної групи може як зростати, так і зменшуватися.

Опір матеріалів групи **перехідний метал — металоїд** лежить в діапазоні 100—200 мкОм·см. Мінімальне значення опору при температурі близько 300°C. Температурний коефіцієнт опору до ~150 мкОм·см позитивний, а потім стає негативним.

Опір матеріалів групи **перехідний метал—перехідний метал** перевищує 200 мкОм·см. При цьому зі збільшенням температури опір зменшується.

Деякі аморфні сплави проявляють властивість надпровідності, зберігаючи при цьому хорошу пластичність.

Основним способом отримання металевих стекол є швидкісне охолодження розплаву, в результаті якого він переходить в твердий стан, уникнувши кристалізації.

Існують також інші способи отримання металічних стекол: осадження газоподібного металу; тверднення рідкого металу; порушення кристалічної структури твердого металу опроміненнями, впливом ударної хвилі, іонною імплантацією; електролітичне осадження з розчинів.

Відомі технології, що дозволяють отримувати аморфні метали в формах порошку, тонкого дроту, тонкої стрічки, пластинок. Для отримання пластинок масою до кількох сотень міліграмів крапля розплаву з великою швидкістю вистрілюється на охолоджувану мідну плиту, швидкість охолодження при цьому досягає 10^9 град./с. Для отримання тонких стрічок шириною від долей розмірів частинок до десятків міліметрів розплав видавлюється на охолоджену поверхню, яка швидко обертається. Для отримання дротів товщиною від одиниць до сотень мікрон розплав протягується по трубці через охолоджуючий водний розчин (швидкість охолодження при цьому становить 10^4 — 10^5 град./с) або струмінь розплаву потрапляє в охолоджуючу рідину, яка знаходиться на внутрішній стороні барабану, де утримується за рахунок відцентрової сили.

Розроблено сплави з малою критичною швидкістю охолодження, що дозволило створювати об'ємні металічні стекла.

Перспективним є застосування в різних галузях корозійно-стійких аморфних сплавів. В оборонній промисловості при виробництві захисних броньованих огорож використовуються прошарки з аморфних сплавів на основі алюмінію для погашення енергії пробиваючого снаряду за рахунок високої в'язкості руйнування таких прошарків. Завдяки своїм магнітним властивостям аморфні метали використову-

ються при виробництві магнітних екранів, зчитуючих головок аудіо- та відеомагнітофонів, пристроїв запису і зберігання даних в комп'ютерній техніці, трансформаторів і інших пристроїв. Низька залежність опору деяких аморфних металів від температури дозволяє використовувати їх в якості еталонних резисторів.

10.4. АМОΡФНІ (СКЛОПОДІБНІ) НАПІВПРОВІДНИКИ

Оскільки аморфні тверді тіла мають ближній порядок, можна говорити про наявність зонної структури, відмінної від зонної структури кристалічних тіл. Деякі речовини в аморфному стані проявляють властивості напівпровідників. В аморфних (склоподібних) напівпровідниках може мати місце як електронна, так і іонна провідність.

Найбільш вивчені елементарні тетраедричні аморфні напівпровідники — германій і кремній, халькогенідні — сплави сульфідів, телуридів, селенідів різних металів, наприклад, **As-S-Se**, **As-Ge-Se-Te**, **As-Sb-S-Se**, **Ge-Pb-S**, оксидні, наприклад, **V₂O₅-P₂O₅-BaO**, **V₂O₅-P₂O₅-Li₂O**, **V₂O₅-P₂O₅-Ag₂O**, а також інші.

Аморфні **Ge** і **Si** найчастіше отримують іонним випаровуванням в різних воденьмісних атмосферах, а також дисоціацією газів **SiH₄**, **GeH₄**, що в них містяться, у високочастотному розряді. Халькогенідні аморфні напівпровідники отримують охолодженням розплаву або випаровуванням у вакуумі.

Порядок величин провідності напівпровідників при 20°C: елементарних тетраедричних — 10; халькогенідних — 10⁻³; оксидних — 10⁻⁴ Ом⁻¹·м⁻¹.

Аморфні (склоподібні) напівпровідники мають слабку чутливість по відношенню до домішок і малу рухливість носіїв струму, характерним чином взаємодіють з різним випромінюванням, знаходять різноманітне застосування — в оптичному приладобудуванні, в електрофотографії, в світлореєструючих середовищах для голографії, в фото-, електронно- і рентгенорезисторах. Плівки аморфного кремнію та інші елементарні аморфні напівпровідники використовуються для виготовлення сонячних батарей, для різних перетворювачів зображень.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть галузі застосування корозійностійких аморфних сплавів.
2. Назвіть особливості будови аморфних тіл.
3. В яких станах можуть перебувати тверді аморфні тіла?
4. За яких фізичних умов досягається аморфний стан твердих тіл?
5. Якими особливостями характеризується склоподібний стан твердих тіл?
6. Поясніть поняття «температура склування».
7. Дайте характеристику аморфних металів (металічних стекол)
8. Назвіть види аморфних стекол типу «метал-металоїд» і «метал-метал».
9. Аморфні напівпровідники, їх властивості та методи отримання.
10. Області застосування аморфних напівпровідників.

ДЖЕРЕЛА

1. Постников В.С. Физика и химия твёрдого тела. — М.: Металлургия, 1978. — 544 с.
2. Чеботин В.Н. Физика и химия твёрдого тела. — М.: Химия, 1982. — 320 с.
3. Вест А. Химия твёрдого тела, Т. 1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 558 с.
4. Фистуль В.И. Физика и химия твёрдого тела. Т. 1: учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1995. — 480 с.
5. Воробьева Т.Н. Химия твёрдого тела: учебник / Т.Н. Воробьева, А.И. Кулак, Т.В. Свиридова. — Минск: БГУ, 2011. — 320 с.
6. Неорганическое материаловедение: Энциклопед. изд.: В 2 т. / Под ред. В.В. Скорохода, Г.Г. Гнесина. Т. 1.: Основы науки о материалах / В.В. Скороход, Г.Г. Гнесина, В.М. Ажажа и др. — Киев: Наук. думка, 2008. — 1152 с.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. — М.: Мир, 1986. — 558 с.
8. Василевская Е.И. Конспект лекций по курсу «Химия поверхности». — БГУ, Химический факультет, 2013. — интернет джерело: www.bsu.by/Cache/pdf/364143.pdf.
9. Глосарій термінів з хімії / Укладачі Й. Опейда, О. Швайка; Ін-т фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка, Донецький національний університет Донецьк: «Вебер» (Донецька філія), 2008. — 758 с.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. Хеней Н. Химия твёрдого тела. — М.: Мир, 1971. — 223 с.
2. Зломанов В.П. Химия твёрдого тела: М.: МГУ, 1992. — 157 с.
3. Вест А. Химия твёрдого тела, Т.2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 336 с.
4. Фистуль В.И. Физика и химия твёрдого тела. Т. 2: Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1995. — 320 с.
5. Кнотько А.В. Химия твёрдого тела: учеб. пособие для студ. высш.

учеб. заведений / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. М. : Издательский центр «Академия», 2006. — 304 с.

6. **Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О.** Хімія твердого тіла. Т.1: навчальний посібник. Ужгород: Вид-во Ужгородського державного університету, 2000. — 210 с.

7. **Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев.** Введение в химию твёрдофазных материалов: учебное пособие. — М.: Наука, 2006. — 400 с.

8. **Ильин А.П., Гордина Н.Е.** Химия твёрдого тела: учебное пособие. Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим. — технол., ун-т., 2006. — 216 с.

9. **Ярославцев А.Б.** Химия твёрдого тела — М.: «Научный мир», 2009. — 328 с.

10. **Каратаева Т.П.** Основы кристаллохимии: Минск: БГУ, 2001. — Киев: Наук. думка, 2008. — 225 с.

11. **Бокий Г.Б.** Кристаллохимия. — М.: Химия, 1971. — 400 с.

12. **Сирота Н.Н.** Физика и физико-химический анализ конденсированных сред. Избр. труды, Т.1, Минск: Ин-т физики твёрдого тела и полупроводников НАН Беларуси, 2003. — 241 с.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

1. Абсорбція (поглинання)
2. Агрегатний стан
3. Адитивність
4. Адсорбат
5. Адсорбент
6. Адсорбція фізична
7. Акцептор
8. Акцептор електронів
9. Аморфне тіло
10. Аморфний стан
11. Аніон
12. Атом
13. Близній порядок
14. Вакансія кристалічної ґратки
15. Валентна оболонка
16. Валентний електрон
17. Вандерваальсівський радіус
18. Взаємодія
19. Вісь симетрії
20. Властивість
21. Водневий зв'язок
22. Гексагональна система
23. Гетерогенна реакція
24. Гетеродесмічна кристалічна структура
25. Головна вісь симетрії
26. Гомодесмічна кристалічна структура
27. Гранецентрована структура
28. Дальній порядок
29. Дефекти кристалічної ґратки
30. Дефекти Френкеля
31. Дефекти Шотткі
32. Дислокація
33. Дисперсійна взаємодія (сили Лондона)
34. Дифузія
35. Діелектрик
36. Дірка
37. Дірка Фермі
38. Діркова провідність
39. Домішка
40. Екситон
41. Електрична провідність
42. Електричний опір
43. Електрон
44. Електронегативність
45. Електронна структура
46. Елементарна комірка
47. Енергетичний рівень
48. Енергія Фермі
49. Закони Фіка
50. Зв'язок
51. Зона провідності
52. Зонна теорія
53. Ізолятор (електричний)
54. Ізоморфні сполуки
55. Іон
56. Іонізуюче випромінення
57. Іонна сполука
58. Каталізатор
59. Катіон
60. Квантова механіка
61. Квантова теорія
62. Кварки
63. Кінетична енергія
64. Кластер
65. Клатрат
66. Ковалентний кристал
67. Ковалентний радіус

- | | |
|---------------------------------|--|
| 68. Ковкість | 100. Площина ковзання |
| 69. Коливання | 101. Площина симетрії (дзеркальна площа) |
| 70. Кристал | 102. Поверхня |
| 71. Кристаліт | 103. Протон |
| 72. Кристалічна ґратка | 104. Релаксація |
| 73. Кристалічна симетрія | 105. Речовина |
| 74. Кристалічна структура | 106. Рівень Фермі |
| 75. Кристалічне тверде тіло | 107. Ромбічна система |
| 76. Кубічна система | 108. Рухливість |
| 77. Лінійний дефект | 109. Сили Ван-дер-Ваальса |
| 78. Лужні метали | 110. Симетрія |
| 79. Лужноземельні метали | 111. Сингонія |
| 80. Макромолекула | 112. Склад |
| 81. Макромолекулярний | 113. Сплав |
| 82. Металоїди | 114. Стехіометричний |
| 83. Міжмолекулярний | 115. Структура |
| 84. Мінерал | 116. Тверде тіло |
| 85. Мінералогія | 117. Твердий стан |
| 86. Молекула | 118. Температура склування |
| 87. Моноклінна система | 119. Тетрагональна система |
| 88. Монокристал | 120. Топохімічна реакція |
| 89. Напівметал | 121. Точковий дефект |
| 90. Напівпровідник | 122. Трансляційна симетрія |
| 91. Нейтрон | 123. Тригональна система |
| 92. Нестехіометрична сполука | 124. Триклінна система |
| 93. Носій заряду | 125. Фонон |
| 94. Об'ємноцентрована структура | 126. Фотохімічний процес |
| 95. Орбіталь | 127. Халькогеніди |
| 96. Орієнтація | 128. Хемосорбція |
| 97. Період | 129. Хімічна речовина |
| 98. Питома поверхня | 130. Центр симетрії |
| 99. Питомий об'єм | 131. Ядро |

ГЛОСАРІЙ

1. Абсорбція (поглинання)

Об'ємне поглинання речовини (найчастіше — газу або рідини) усім об'ємом іншої — рідкої або твердої — фази.

2. Агрегатний стан

Макроскопічний фізичний стан, в якому знаходиться речовина, наприклад, тверда, при певних умовах — тиску, температурі.

3. Адитивність

Властивість певних характеристик кожного з елементів системи не залежати від присутності всіх інших. При цьому виконується правило, за яким певна властивість набору елементів є сумою властивостей цих елементів.

4. Адсорбат

Речовина (або суміш речовин), що концентрується на поверхні, тобто адсорбується поверхнею в процесі адсорбції.

5. Адсорбент

Тверда кристалічна або аморфна речовина (а також рідина або гель) з великою зовнішньою чи внутрішньою поверхнею, здатна адсорбувати інші речовини.

6. Адсорбція фізична

Збільшення концентрації речовини на межі поділу двох фаз, зумовлене дією міжмолекулярних сил (сил Ван-дер-Ваальса), тобто це адсорбція за рахунок сил, що не викликають хімічних змін адсорбата.

7. Акцептор

У хімії напівпровідників — елемент (наприклад, **B**, **Ga**, **In**), що використовується як допант для утворення зони **p**-типу.

8. Акцептор електронів

- Атом або група, що приймає електрони від донора.
- Молекула, на яку може перейти електрон.

9. Аморфне тіло

Тверде тіло, атоми або молекули якого розташовані хаотично, на відміну від кристалічних аморфні тіла не мають строгої просторової повторюваності структурних елементів і не мають чіткої температури плавлення.

10. Аморфний стан

Один із фізичних станів конденсованих тіл, макроскопічні властивості в якому не залежать від напрямку, і на відміну від кристалічного стану, такі тіла не мають точної просторової повторюваності структури (відсутній далекий порядок в макроструктурі), але для них властивий близький порядок, тобто деяка впорядкованість у розташуванні сусідніх елементів.

11. Аніон

Мономерна чи полімерна хімічна частинка, що несе один або кілька негативних елементарних зарядів електрона.

12. Атом

Найменша частинка елемента, що зберігає його хімічні властивості; електрично нейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого ядра, яке практично визначає його масу (більше за 99,9 %), та електронів, що оточують ядро й визначають розміри атома.

13. Близький порядок

Упорядкування атомів чи молекул у зоні близького оточення частинки.

14. Вакансія кристалічної ґратки

Дефект кристала, що представляє собою не зайнятий частинкою вузол кристалічної ґратки. Вакансія є центром деформації, а саме: частинки, які оточують вакантний вузол, зміщуються відносно положення рівноваги в вузлах кристалічних ґраток, що веде до появи внутрішнього поля напруг навколо вакансії.

15. Валентна оболонка

Атомна оболонка, яка відповідає найвищому значенню головного квантового числа n і на якій знаходяться електрони, здатні утворювати хімічний зв'язок. Валентні електрони на цій оболонці більш віддалені від ядра, ніж інші електрони, тому вони беруть участь у хімічних реакціях.

16. Валентний електрон

Електрон зовнішньої (валентної) оболонки атома, який є здатним утворювати зв'язки з іншими атомами. Звичайно це електрон оболонки з найвищим значенням головного квантового числа n (зокрема електрон s - та p -підоболонки у ковалентних зв'язках).

17. Вандерваальсівський радіус

Половина відстані, на якій між однаковими валентно незв'язаними атомами врівноважуються сили притягання та відштовхування.

18. Взаємодія

Взаємний вплив тіл чи частинок, який зумовлює зміну стану їх руху. За інтенсивністю типи взаємодій можна розташувати так: гравітаційна, слабка, електромагнітна та сильна.

19. Вісь симетрії

Елемент симетрії C_n — пряма, обертання навколо якої на певний кут θ приводить до нової орієнтації, що не відрізняється від вихідної. При цьому $n = 360/\theta$ є цілим числом. Якщо можна здійснити операцію C_n , то кристалічна структура має вісь обертання [симетрії] n -порядку. Молекула може мати кілька вісей однакового або різного порядків.

20. Властивість

Характеристика речовини, яка може бути описана кількісно або якісно.

21. Водневий зв'язок

Слабкий зв'язок між атомом H , зв'язаним хімічним зв'язком з електронегативним атомом, та іншим електронегативним атомом. Обидва електронегативні атоми здебільшого належать до другого та третього періодів. Переважно це електростатична взаємодія, підсилювана малими розмірами атомів H , які допускають зближення взаємодіючих диполів або зарядів.

22. Гексагональна система

Кристалічна система, кристали якої мають вісь 3-го або 6-го порядку. Дві рівновеликі осі елементарної комірки розташовані під кутом 120° , а третя, нерівновелика з ними, під кутом 90° до них. Система, $a=b \neq c$ та $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

23. Гетерогенна реакція

Реакція, в якій реактанти, що перебувають у різних фазах або й у одній фазі, реагують на поверхні поділу фаз. Наприклад, синтез аміаку на поверхні платинового каталізатора, відновлення міді $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Швидкість такої реакції залежить від площі поверхні поділу фаз.

24. Гетеродесмічна кристалічна структура

Кристалічна структура, яка має структурні фрагменти, де атоми з'єднані міцними хімічними зв'язками (найчастіше ковалентними), а атоми, що належать до різних фрагментів — слабкими зв'язками. Фрагменти можуть бути атомами, молекулами або іонами (галогени, O_2 , S_8 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), ланцюгові (наприклад, спіральна модифікація селену), кулеподібні (наприклад, графіт, BN та ін.), каркасні (наприклад, кристали CaTiO_3).

25. Головна вісь симетрії

Якщо молекула має кілька осей обертання, то це вісь C_n з найвищим значенням n .

26. Гомодесмічна кристалічна структура

Кристалічна структура, в якій сполучені однаковими хімічними зв'язками атоми утворюють просторовий каркас (наприклад, алмаз, галогеніди лужних металів).

27. Гранецентрована структура

Кристалічна структура, де в кожній вершині кристалічних ґраток і в центрі кожної грані елементарної комірки знаходиться атом або іон.

28. Дальній порядок

В описі кристалічних тіл та надструктур — упорядкування атомів або молекул на відстані $10^4 - 10^5$ елементарних комірок.

29. Дефекти кристалічної ґратки

Усі відхилення від ідеальної періодичності розташування атомів або іонів у вузлах кристалічних ґраток кристалу:

- точкові дефекти, де всі розміри їх співрозмірні з міжатомними відстанями (вакансії, міжвузлові атоми, а також фонони — тимчасові збудження іонізуючим промінням чи дією електричних або магнітних полів);

- одновимірні або лінійні дефекти — ланцюжки точкових дефектів;
- двовимірні або поверхневі дефекти упаковки, границі двійників кристалів, зерен, міжфазні границі в сплавах, поверхні кристалу;
- тривимірні або об'ємні (пори, тріщини, включення інших фаз).

30. Дефекти Френкеля

Дефекти кристалічних ґраток, що полягають у розміщенні певної кількості атомів чи іонів у міжвузлях, причому частина вузлів може залишитись незайнятою.

31. Дефекти Шотткі

Дефекти кристалічних ґраток, що полягають у перенесенні певної кількості атомів чи іонів з вузлових позицій усередині кристала на його поверхню, частина вузлів відповідно залишається незайнятою.

32. Дислокація

Дефект у кристалічних ґратках, що порушує регулярне чергування атомних (кристалографічних) площин, зосереджений у малій області в кристалі, здатний пересуватися в кристалі внаслідок послідовного переміщення атома з положення, яке він займає, в сусіднє.

33. Дисперсійна взаємодія (сили Лондона)

Міжмолекулярні притягальні сили, що виникають з тимчасової асиметрії розподілу густини електричного заряду між неполярними молекулами. Є складовими взаємодій і між полярними молекулами.

34. Дифузія

Самочинне переміщення хімічних частинок, що приводить до вирівнювання їх концентрацій та вирівнювання різниць хімічних потенціалів у багатокомпонентних системах. Дифузія описується законами Фіка.

35. Діелектрик

Речовина з високим питомим електричним опором, зазвичай, більшим

від $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, у постійному електричному полі при кімнатній температурі, електропровідність якої зі збільшенням температури зростає. Для діелектрика властива велика енергетична щільність між валентною та електропровідною зонами.

36. Дірка

У кристалі — не зайняте місце у вузлі кристалічної ґратки твердого тіла.

37. Дірка Фермі

Область навколо електрона, де ймовірність знаходження іншого електрона з таким же спіном згідно з принципом асиметрії є близькою до нуля.

38. Діркова провідність

Перенос електричного заряду через кристал під дією зовнішнього електричного поля, який полягає в тому, що електрони не цілком зайнятої валентної зони переміщуються на незайняті квантові рівні (електронні дірки) в сфері цієї зони в напрямку, протилежному векторові електричного поля, що формально відповідає пересуванню позитивних зарядів у напрямку цього вектора.

39. Домішка

Супутня або побічна речовина (бажана або небажана), яка присутня в основній речовині.

40. Екситон

Нейтральна квазічастинка, поняття про яку введено для того, щоб описати переміщення електронного збудження окремих молекул по усьому кристалу. Тобто, це збуджений електронний стан у кристалах, який може переміщатись у сфері останнього, переносячи енергію, але не заряд. Цей стан полягає в утворенні пари електрон–дірка в іонному або ковалентному кристалі, перенесенні електрона в молекулі на вищий квантовий рівень у молекулярному кристалі. Така пара електрон–дірка (квазічастинка) в напівпровідниках та діелектриках здатна переміщатись та віддавати свою енергію кристалічній ґратці (вільний екситон). Екситон, захоплений дефектом кристалічної ґратки (локалізований екситон), є ідентичним з електронно–збудженим станом дефекту.

41. Електрична провідність

Здатність матеріалу проводити електричний струм. Обернена величина до електричного опору. Одиниця виміру — Сіменс.

42. Електричний опір

Здатність матеріалу протистояти потокові електричного струму, що перетворює електричну енергію в тепло. Одиницею опору є Ω .

Синонім — опір.

43. Електрон

Фундаментальна частинка матерії. Елементарна частинка — лептон з масою $m = 9.1094 \cdot 10^{-31}$ кг, що має негативний елементарний електричний заряд $Q = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ Кл і спінове квантове число $1/2$.

44. Електронегативність

Емпіричний критерій для характеристики здатності атома поляризувати ковалентні зв'язки, тобто стягувати на себе електронну хмарку, пов'язаний з ефективним зарядом ядра в молекулі, що діє на валентні електрони. Відомі шкали електронегативностей атомів Полінга, Маллікена, Джафе та ін.

45. Електронна структура

Розподіл електронів на атомних чи молекулярних орбіталях хімічних частинок.

46. Елементарна комірка

Найменша частина кристала (але не квазікристала), яка регулярно повторюється, і має всі характерні риси просторових ґраток (крім трансляційної симетрії), дозволяє відтворювати всі ґратки шляхом простого повтору комірки в напрямках трьох її різних векторів. Повторенням елементарної комірки створюється структура монокрystalу.

47. Енергетичний рівень

Певна величина енергії, яку може мати електрон в атомі або молекулі.

48. Енергія Фермі

Загальна енергія електронів у незарядженому металі, які перебувають на рівні Фермі.

49. Закони Фіка

- Перший — у системі з градієнтом концентрацій речовин $\partial C_i / \partial x$

у напрямку x дифузійний потік J_i описується рівнянням: $J_i = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$,

де D — коефіцієнт дифузії (знак «—» вказує на напрямок потоку від більших концентрацій до менших).

- Другий — у системі з градієнтом концентрацій речовини $\partial C_i / \partial x$ у напрямку x швидкість зміни концентрацій речовин в даній точці, зумовлена дифузією; описується рівнянням: $\partial C_i / \partial t = D_i \partial^2 C_i / \partial x^2$, де t — час.

50. Зв'язок

Наявні сили, що діють між двома або кількома атомами, що приводять до утворення таких частинок, які в даному методі дослідження можна вважати хімічними індивідами або стабільними агрегатами.

51. Зона провідності

Сукупність вакантних чи частково зайнятих просторово близько розташованих електронних рівнів, утворених численними атомами кристалічної ґратки, де електрони можуть вільно рухатись у границях усієї сукупності атомів. Використовується для опису властивостей металів та напівпровідників.

52. Зонна теорія

Квантова теорія електронної будови кристалічних твердих тіл (металів, напівпровідників та діелектриків), в основі якої лежать уявлення про енергетичні зони електронів у твердому тілі, між якими є так звані енергетичні щілини. Якщо щілина між зонами велика, то кристал буде ізолятором, якщо мала — то напівпровідником, якщо щілина відсутня — то провідником.

53. Ізолятор (електричний)

Матеріал, який не проводить електричний струм, має нульову провідність і нескінченний опір.

54. Ізоморфні сполуки

Сполуки, молекули яких мають подібну геометрію, близький розподіл зарядів та однакову відносну конфігурацію. Здатні взаємозамінятися в кристалічних ґратках.

55. Іон

Позитивно (катіон) або негативно (аніон) електрично заряджена частинка, заряд якої кратний зарядові електрона. В електричному полі може бути носієм електричного струму (катіони рухаються до негативного електрода, тобто катода, аніони — до позитивного, тобто анода).

56. Іонізуюче випромінення

Випромінення з радіоактивного джерела або ядерних реакцій, яке при проходженні через речовину генерує в ній іони. Складається з прямо чи непрямо іонізуючих частинок, чи з їх суміші, або з фотонів, які мають енергію набагато вищу від фотонів ультрафіолетового світла, чи з суміші фотонів з частинками.

57. Іонна сполука

Сполука, молекули якої побудовані з катіонів і аніонів, що утримуються разом електростатичними силами.

58. Каталізатор

У хімічній кінетиці — речовина, що підвищує швидкість хімічної реакції (найчастіше понижуючи її енергію активації), залишаючись після реакції в хімічно незмінному стані. При цьому не міняється стандартна енергія Гіббса реакції.

59. Катіон

Позитивно заряджений іон: моноатомна чи поліатомна іонна частинка, що несе на собі один або декілька позитивних зарядів протона більше, ніж негативних зарядів електронів. Наприклад, Na^+ .

60. Квантова механіка

Розділ фізики, що вивчає рух тіл атомних та субатомних розмірів, а також взаємодію між такими тілами, виходячи з дискретності енергії при її передачі.

61. Квантова теорія

Теорія, що описує фізичні явища, в яких спостерігається квантованість (дискретність) енергії в мікросистемах (атомах, молекулах).

62. Кварки

Кварки — елементарні частинки і фундаментальні складові матерії.

63. Кінетична енергія

Енергія, яку має тіло внаслідок свого руху відносно інших тіл. Така енергія (E_k) для тіла з масою m , що рухається зі швидкістю v , визначається за рівнянням: $E_k = m v^2/2$

64. Кластер

Багатоядерний комплекс, основою якого є група зі сполучених атомів металів (M), часто безпосередньо з'єднаних між собою зв'язками $M-M$.

65. Клатрат

Сполука включення, в якій молекула гостя знаходиться в клітці, створеній порожниною молекули господаря або ґратками молекул господаря. Клатрати утворюють кристали, температура плавлення яких є вищою за температуру кипіння включення, замкненого в клітці.

66. Ковалентний кристал

Кристал, в якому в вузлах ґратки стоять атоми, ковалентно зв'язані з іншими атомами в сусідніх вузлах ґратки.

67. Ковалентний радіус

Половина довжини зв'язку в гомоядерній двохатомній молекулі. Для молекул з різними атомами величини радіусів визначаються, виходячи з припущення, що сума ковалентних радіусів двох різних атомів становить довжину ковалентного зв'язку між ними.

68. Ковкість

Здатність до деформації під дією високих короткотривалих навантажень, тобто піддаватись вальцюванню або куванню в платівки. Одна з цінних властивостей багатьох металів.

69. Коливання

Періодичні рухи частинок біля положення рівноваги. У молекулярних частинках — періодичний рух атомів чи груп біля положення рівноваги.

70. Кристал

- Тверде тіло, що має структуру з правильним періодичним розташуванням частинок (молекул, атомів чи іонів) у просторі.

- Окрема тверда частинка з чітко окресленими гранями, які перетинаються під характерними кутами. Зовнішній вигляд визначається розташуванням атомів, іонів або молекул у його кристалічній ґратці.

71. Кристаліт

Досконало упорядкована кристалічна частинка (з розміром порядку сотень Ангстрем) великого недосконалого кристалу.

72. Кристалічна ґратка

Регулярна нескінченна система точок (вузлів ґраток), ідеально періодична в трьох вимірах простору. Це геометричне поняття. Існує 14 основних типів просторових ґраток.

73. Кристалічна симетрія

Симетрія, обумовлена кристалічною будовою кристала. Це регулярність в положенні і розташуванні граней і ребер кристала, а також в розташуванні атомів в ньому. Елементами симетрії є площина симетрії, вісь симетрії і центр симетрії.

74. Кристалічна структура

Розташування атомів чи молекул у кристалі, встановлене методами рентгеноскопії чи електронної дифракції. Відзначається регулярністю розташування атомів, іонів чи молекул у всіх трьох вимірах, тобто наявністю кристалічної ґратки. Структуру кристалу описують відносно трьох осей x , y , z з врахуванням трьох віддалей a , b , c , через які повторюється структура в кожному з вимірів. Такі повторювальні віддалі утворюють паралелепіпед, що називається елементарною коміркою, а самі повторювальні віддалі a , b , c , які відносяться до осей x , y , z , відповідно, називають розмірами комірки. Кут між осями y , z позначають α , між x , z — β та між x , y — γ . За характером об'єднання складових одиниць (атомарним або фрагментарним) кристалічна структура може бути гомодесмічною і гетеродесмічною, а природою зв'язків між атомами чи фрагментами — ковалентною, іонною, металічною, вандерваальсівською.

75. Кристалічне тверде тіло

Тверда речовина, суцільна структура якої складається з однакових регулярно повторюваних одиниць по всьому своєму об'ємі. Може складатися з молекул або з сітки атомів чи іонів. Має чітку температуру плавлення.

76. Кубічна система

Кристалічна система, елементарні комірки кристалів якої мають 3 рівновеликі осі, кут між будь-якими із них дорівнює 90° ($a = b = c$ та $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). До цього типу належить, наприклад, **NaCl**.

77. Лінійний дефект

Нерегулярність будови кристалічних ґраток, що проявляється вздовж певної лінії.

78. Лужні метали

Ряд із шести елементів першої групи періодичної таблиці **Li, Na, K, Rb, Cs, Fr** (літій, натрій, калій, рубідій, цезій, францій). Всі мають зовнішню **s1** оболонку та утворюють **M⁺** іони (єдиний ступінь окиснення +1). Мають виражені відновні властивості, бо легко віддають єдиний електрон зовнішньої валентної оболонки. Легко реагують з водою, даючи луг та водень. Це м'які метали, які мають низькі температури плавлення і є настільки реактивними, що не зустрічаються в природі у вільному стані. Францій існує лише в радіоактивній формі.

79. Лужноземельні метали

Ряд із шести елементів другої групи періодичної таблиці **Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra** (берилій, магній, кальцій, стронцій, барій, радій). Валентна оболонка **s2**. Сильні відновники, легко віддають електрони. Їх оксиди називають лужними землями. Ці метали менш реактивні, ніж лужні, проте в природі у вільному стані не зустрічаються. Вони крихкі, але тим не менш ковкі і штампуються. Добре проводять електричний струм, при нагріванні горять на повітрі.

80. Макромолекула

Молекула з високою відносною молекулярною масою, структура якої зазвичай складається з багатократно повторюваних ланок, що є похідними реальних чи уявних молекул з низькою відносною молекулярною масою.

81. Макромолекулярний

Той, що має високу відносну молекулярну масу.

82. Металоїди

Елементи, що проявляють властивості як металів, так і неметалів. У періодичній таблиці елементів розташовуються по діагоналі, що пролягає

між бором (B) та астатом (At) — це бор, силіцій, арсен, германій, телур, полоній, астат.

83. Міжмолекулярний

Стосується процесу, який включає перенос чи взаємодію між двома молекулярними частинками.

84. Мінерал

Природна хімічна сполука кристалічної будови. Найбільш поширені — силікати, алюмосилікати, карбонати, оксиди.

85. Мінералогія

Мінералогія — наука, що займається вивченням складу і властивостей мінералів, закономірностей їх утворення, проблем зародження, зростання і руйнування мінеральних індивідів.

86. Молекула

Найменша частинка простої речовини або сполуки, яка може існувати окремо, зберігаючи хімічні властивості простої речовини або сполуки. Вона є електрично нейтральною системою хімічно зв'язаних між собою в певній послідовності атомів.

87. Моноклінна система

Кристалічна система, кристали якої мають одну площину відбиття або одну вісь обертання 2-го порядку. Три осі елементарної комірки нерівновеликі, кути між двома парами осей 90° , кут між третьою парою — довільний. Це кристалографічна система, де $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.

88. Монокристал

Тверде тіло, в якому впорядковане розташування атомів чи іонів поширюється на весь його об'єм. Такий достатньо великий за розмірами кристал має близьку до ідеальної структуру (в ньому нехтовно мало дефектів кристалічних ґраток та нема макроскопічних дефектів).

89. Напівметал

Речовина, що має певні властивості металів та неметалів.

90. Напівпровідник

Матеріал, провідність якого зумовлена переміщенням зарядів обох

знаків, зазвичай знаходиться посередині за рівнем провідності між провідністю металів та ізоляторів, і в ньому густина переносу електричного заряду може змінюватися під впливом зовнішніх чинників. Провідність таких матеріалів зростає з підвищенням температури завдяки генеруванню вільних носіїв зарядів — електронів та дірок.

91. Нейтрон

Субатомна частинка атомного ядра з нульовим зарядом, спіновим квантовим числом $1/2$ та масою $1.674954 \cdot 10^{-27}$ кг. Знаходиться в атомних ядрах усіх стабільних атомів, окрім ізотопу гідрогену ^1H .

92. Нестехіометрична сполука

Сполука, в якій співвідношення між кількостями атомів не є цілим числом. До таких належать, зокрема, оксиди перехідних металів.

93. Носій заряду

Частинка, що переносить заряд при протіканні електричного струму. В металах це електрони, в розчинах електролітів — іони.

94. Об'ємноцентрована структура

Кристалічна структура, де в кожній вершині кристалічної ґратки і в центрі елементарної комірки знаходиться атом або іон, тобто в її центрі з'являється додатковий вузол.

95. Орбіталь

- Власна хвильова функція електрона в атомі чи в молекулярній частинці, розрахована в одноелектронному наближенні. Це функція лише просторових координат одного електрона, якій відповідає певна енергія. У воднеподібних атомах розміри і форма орбіталі визначається набором значень квантових чисел n , l та m .

- Діаграма, на якій зображено ймовірність перебування електрона в певній області простору. Зазвичай береться область, де ймовірність перебування становить 90%. Кожна орбіталь має свій вигляд (форму), що залежить від величини азимутального квантового числа, та має свою назву: $l = 0$, " s "; $l = 1$, " p "; $l = 2$, " d "; $l = 3$, " f ".

96. Орієнтація

Переважає розташування молекул або іонів у просторі (наприклад, у кристалах).

97. Період

У загальній хімії — горизонтальний ряд в періодичній таблиці елементів з однаковим максимальним головним квантовим числом. Періоди, будучи розташованими один під одним, дозволяють виділити вертикальні групи елементів, в яких хімічні і фізичні властивості елементів нагадують один одного, змінюючись закономірно по вертикалі.

98. Питома поверхня

Вся поверхня, що припадає на одиницю маси адсорбенту.

99. Питомий об'єм

Об'єм одиниці маси системи (одно- або багатокомпонентної) — величина обернена до густини.

100. Площина ковзання

Площина в кристалі (зокрема металічному), вздовж якої одна частина кристала здатна рухатися відносно іншої частини під дією сили, прикладеної до кристала; при цьому одна частина кристалічних ґраток ковзає по іншій її частині, що зумовлює пластичність кристалів.

101. Площина симетрії (дзеркальна площина)

Площина, що поділяє кристалічну ґратку або молекулярну частинку на дві ідентичні половини, кожна з яких є дзеркальним відбитком іншої.

102. Поверхня

- Границя між двома фазами. Термін рекомендується використовувати лише при аналізі поверхні з метою її виокремлення в ряду: поверхня взагалі, фізична поверхня, експериментальна поверхня.
- Зовнішня частина зразка невизначеної глибини.

103. Протон

Ядерна частинка з зарядовим числом +1, спіновим квантовим числом $1/2$ та масою спокою $1.673 \cdot 10^{-27}$ кг. Позитивний заряд протона рівний за величиною негативному зарядові електрона.

104. Релаксація

Процес переходу системи зі збудженого або нерівноважного стану у стан термодинамічної рівноваги або в певний стаціонарний стан.

Швидкість релаксації визначається часом, за який здійснюється такий перехід.

105. Речовина

- Різновид матерії, що має атомно-молекулярну структуру; те, з чого складаються фізичні тіла.

- У хімії — матеріальна субстанція природного або синтетичного походження, яка є об'єктом хімічного дослідження, характеризується однорідністю, має певні сталі властивості і елементний склад.

106. Рівень Фермі

- У фізиці твердого тіла — в просторових розлогих структурах (тверді тіла, метали, напівпровідники та ізолятори) це середнє між найвищим зайнятим і найнижчим незайнятим рівнями.

- У кристалохімії — найвища зайнята кристалічна орбіталь.

107. Ромбічна система

Це кристалографічна система, де три осі елементарної комірки взаємно перпендикулярні, хоча їх довжини можуть бути довільними $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

108. Рухливість

Швидкість переміщення електронів чи дірок, поділена на силу електричного поля.

109. Сили Ван-дер-Ваальса

Сили, що діють між незв'язаними між собою атомами або молекулами. Включають взаємодії диполь–диполь, диполь–індукований диполь і сили Лондона. Тобто, розрізняють: **дисперсійні сили Лондона** (діють між молекулами з нульовим дипольним моментом, пов'язані з взаємодіями індукованих миттєвих дипольних моментів), **орієнтаційні сили** (проявляються при електростатичній взаємодії між нейтральними полярними молекулами) та **індукційні сили Дебая** (між полярними молекулами з високою поляризованістю).

Це сили притягання та відштовхування між молекулярними частинками (чи між групами молекулярних частинок), а також між атомами інертних газів. Знаходяться в обернено пропорційних степеневих залежностях від відстаней, причому на більших відстанях до кількох молекулярних діаметрів проявляються як притягальні, а при надто малих — як сили відштовхування.

Набагато слабкіші за сили валентних зв'язків, але, діючи як притягальні, забезпечують агрегацію речовин та утворення асоціатів у конденсованих системах, а як відштовхувальні — забезпечують молекулам власний ефективний об'єм.

110. Симетрія

Ознака реального фізичного об'єкта (молекули, кристалу) або абстрактного фізичного об'єкта (геометричного тіла), що полягає в однаковості (тобто в нерозрізняльності) його властивостей в певних напрямках відносно елемента симетрії. Основними елементами є: вісь симетрії, центр інверсії та площина симетрії.

111. Сингонії

Сукупності кристалів, згруповані відповідно до їх симетрії. Таких систем є шість (моноклінна, ромбічна, тетрагональна, триклінна, кубічна, гексагональна). Вони характеризуються різними співвідношеннями між розмірами елементарної комірки a , b , c та різними кутами α , β , γ між кристалографічними осями.

112. Склад

- Для індивідуальної сполуки — кількісне співвідношення між елементами в ній, виражене у вигляді процентного вмісту елементів за масою або у вигляді пропорції атомів кожного елемента в молекулі.

- Для суміші — співвідношення між її складниками.
- Кількісна і якісна характеристика компонентів системи.

113. Сплав

Багатокомпонентна конденсована система, яка в стабільному стані становить сукупність фаз, що знаходяться в рівновазі, отримана сплавленням двох чи більше складників.

114. Стехіометричний

Такий, що включає хімічні комбінації з простими цілочисельними співвідношеннями, характеризується відсутністю надлишків реактантів чи продуктів проти тих кількостей, які необхідні для виконання балансового хімічного рівняння, що представляє дану хімічну реакцію.

115. Структура

Послідовність та відносне (просторове) взаєморозташування сполуче-

них між собою частин цілого з урахуванням взаємозв'язку між ними. Кристалічна структура кристала зумовлюється відносним розташуванням атомів (молекул, іонів) у кристалі.

116. Тверде тіло

Тіло, що відзначається пружністю та здатністю зберігати свої форму й об'єм без участі зовнішніх сил, може мати кристалічну або аморфну структуру.

117. Твердий стан

Стан речовини, що характеризується стабільністю форми, пружністю, а також тим, що тепловий рух атомів у ньому відбувається лише у формі малих коливань біля положення рівноваги. Тіла в твердому стані можуть мати кристалічну структуру або бути аморфними.

118. Температура склування

Температура, при якій при охолодженні система переходить з в'язкоплинного в склоподібний стан. Це границя теплотривкості скловидних тіл.

119. Тетрагональна система

Кристалічна система, осі елементарної комірки кристалів якої є взаємно перпендикулярними, причому дві з них однакові. Це кристалографічна система, де $a = b \neq c$ та $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

120. Топохімічна реакція

Реакція, що протікає в твердій фазі, причому процес локалізується на границі поділу твердий реагент — продукт реакції. Синонім — *топотактична реакція*.

121. Точковий дефект

Нерегулярність будови кристалічних ґраток, що має розміри порядку одного атома або іона цього кристалу.

122. Трансляційна симетрія

Симетрія, коли зсув у кристалі на величину вектора, що дорівнює будь-якому з трьох основних векторів елементарної ґратки або довільній комбінації цих векторів з цілочисельними коефіцієнтами, залишає структуру кристала без змін у силу ідентичності груп атомів у кожній елементарній комірці.

123. Тригональна система

Кристалографічна система, де елементарна кристалічна комірка характеризується такими параметрами: $a=b \neq c$ та $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

124. Триклінна система

Кристалографічна система, де $a \neq b \neq c$ та $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, відсутні осі та площини симетрії або є тільки центр симетрії. Три осі елементарної комірки нерівновеликі, кути між будь-якими двома парами осей відмінні від 90° .

125. Фонон

Елементарне (квантоване) збудження при квантово-механічному розгляді коливань у кристалічній ґратці. Розглядається як квазічастинка.

126. Фотохімічний процес

Процес, що відбувається при взаємодії світла з речовиною, пов'язаний з переходом її молекул у збуджений стан або зі збудженого стану в основний.

127. Халькогеніди

Сполуки, які містять частинки X^{2-} , де X — O, S, Se, Te, Po.

128. Хемосорбція

Адсорбція, що відбувається з утворенням квазіхімічних зв'язків.

129. Хімічна речовина

Речовина постійного складу, що може бути описана через хімічну структуру частинок, які її утворюють. Має сталі, характерні для неї фізичні властивості: густину, кут заломлення, електропровідність, точку топлення і т.д.

130. Центр симетрії

Точка всередині кристала, через яку можна провести такі уявні лінії, на яких кожен атом на одній з граней має на однаковій віддалі свого відповідника на протилежній.

131. Ядро

Основна за масою, щільна позитивно заряджена центральна частина атома, що містить усі атомні протони й нейтрони, без орбітальних електронів.

Зміст

ПЕРЕДМОВА	4
Розділ 1	5
ПРЕДМЕТ ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА І СТРУКТУРА ПІДРУЧНИКА	5
Розділ 2	12
СИМЕТРІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ	12
2.1. Симетрія кристалів	12
2.2. Типи елементарних комірок	15
2.3. Симетрія в квазікристалах.....	17
<i>Питання для самоконтролю</i>	19
Розділ 3	20
ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ	20
<i>Питання для самоконтролю</i>	24
Розділ 4	25
ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОХІМІЇ	25
4.1. Загальні положення	25
4.2. Структури найщільнішої упаковки	27
4.3. Опис структурних типів кристалічних твердих тіл	31
4.3.1. Структурні типи простих речовин	31
4.3.2. Структурні типи бінарних сполук АВ	34
4.3.3. Структури потрійних сполук	38
4.3.4. Розрахунок атомних (іонних) радіусів і міжатомних відстаней.....	39
<i>Питання для самоконтролю</i>	41
Розділ 5	42
ЗОННА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ.....	42
<i>Питання для самоконтролю</i>	48

Розділ 6	49
ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ	49
6.1. Розмірна класифікація дефектів	50
6.1.1. Точкові дефекти	50
6.1.2. Вакансії в металах і металічних сплавах	52
6.1.3. Вакансії у кристалах з іонним хімічним зв'язком	54
6.1.4. Вакансії в ковалентних кристалах	54
6.1.5. Стехіометричні і нестехіометричні дефекти	55
6.2. Класифікація дефектів за характером розупорядкування кристалічної ґратки	56
6.2.1. Дефекти власного розупорядкування	57
6.2.2. Домішкові асоційовані дефекти	58
6.2.3. Центри забарвлення	58
6.3. Лінійні дефекти	59
6.4. Плоскі дефекти	61
6.5. Вплив дефектів на властивості кристалічних твердих тіл	62
<i>Питання для самоконтролю</i>	63
Розділ 7	64
ДИФУЗИЯ В КРИСТАЛАХ	64
<i>Питання для самоконтролю</i>	70
Розділ 8	71
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ	71
8.1. Моделі поверхні кристалів	71
8.2. Адсорбція на поверхні твердих тіл	73
8.3. Особливості адсорбції на поверхні твердих тіл	74
8.4. Поверхнева енергія і поверхневий натяг твердих тіл	76
8.5. Природа поверхневих центрів	78
<i>Питання для самоконтролю</i>	79
Розділ 9	80
ТВЕРДОФАЗНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ	80
9.1. Типи твердофазних реакцій	80

9.2. Особливості топохімічних реакцій.....	80
9.3. Реакції окиснення металів і сплавів.....	83
9.4. Реакції відновлення заліза з його оксидів.....	85
9.5. Реакції утворення шпінелей	87
9.6. Чинники, що обумовлюють швидкість твердофазних реакцій.....	88
Питання для самоконтролю.....	90
Розділ 10.....	91
АМОΡФНІ ТВЕРДІ ТІЛА	91
10.1. Аморфний і склоподібний стан твердих тіл.....	91
10.2. Силікатні стекла	93
10.3. Металічні стекла.....	94
10.4. Аморфні (склоподібні) напівпровідники	96
Питання для самоконтролю.....	97
ДЖЕРЕЛА	98
ДОПОВНЮЮЧА ЛІТЕРАТУРА.....	98
АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК.....	100
ГЛОСАРІЙ.....	102

С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець

Хімія твердого тіла (скорочений курс)

**Учбове, друге перероблене й доповнене
видання українською мовою**

Видано в авторській редакції

Електронну версію підручника можна завантажити
за посиланням на сайті www.book-on-demand.com.ua

Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура FranklinGothic
Умовн.-друк. арк. 9,75. Обл.- вид. арк 5,25.
Наклад 300 прим. Замовлення № 0816-1459
Підписано до друку 16.08.18.

Комп'ютерна верстка/макет Черненко Г.В.

Виготовлено в друкарні
ТОВ «Видавничий дім «АртЕк»
04050, м. Київ, вул.. Мельникова, 63
Тел.: 067 440 11 37
artek.press@ukr.net
www.artek.press
www.book-on-demand.com.ua

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції –
серія ДК №4779 від 15.10.14р.



ISBN 978-617-7674-49-7