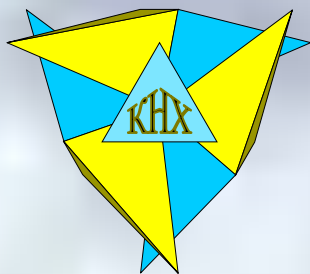
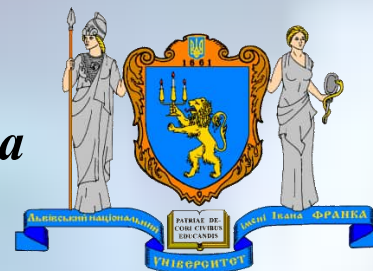


Львівський національний університет імені Івана Франка



кафедра неорганічної хімії



Гладишевський Р.Є.

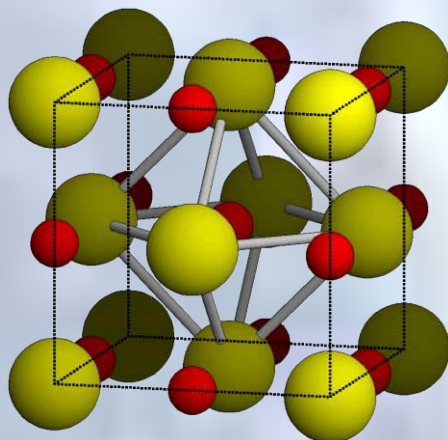
КРИСТАЛОХІМІЯ

Для опису кристалічної структури слід вказати:

- симетрію (просторову групу),
- параметри елементарної комірки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$),
- координати атомів (x, y, z).

Це дозволяє розрахувати:

- міжатомні відстані,
- валентні кути,
- координаційні числа,
- координаційні многогранники.



NaCl
$cF8, Fm-3m$ $a = 5,628 \text{ \AA}$
Na $4b \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ Cl $4a 0 0 0$
$\delta_{\text{Na-Cl}} = 2,814 \text{ \AA}$ $\delta_{\text{Na-Na}} = 3,980 \text{ \AA}$ $\delta_{\text{Cl-Cl}} = 3,980 \text{ \AA}$ КЧ _{Na} = 6, КМ _{Na} – 60 (<u>Na</u> Cl ₆) КЧ _{Cl} = 6, КМ _{Cl} – 60 (<u>Cl</u> Na ₆)

Структурний тип – специфічне розміщення атомів в елементарній комірці (без врахування хімічної природи складових компонентів).

Найбільш поширені структурні типи неорганічних сполук

CaTiO₃ / 1591 сполука

NaCl / 1269

GdFeO₃ / 1082

MgCu₂ / 1002

CaF₂ / 857

CeAl₂Ga₂ / 845

MgAl₂O₄ / 841

Ba₂CaWO₆ / 720

Cu / 707

Ca₂Nb₂O₇ / 702

TiNiSi / 660

CsCl / 627

Cu₃Au / 609

MgZn₂ / 576

ZrNiAl / 575

W / 488

AlB₂ / 469

Ca₃Al₂[SiO₄]₃ / 458

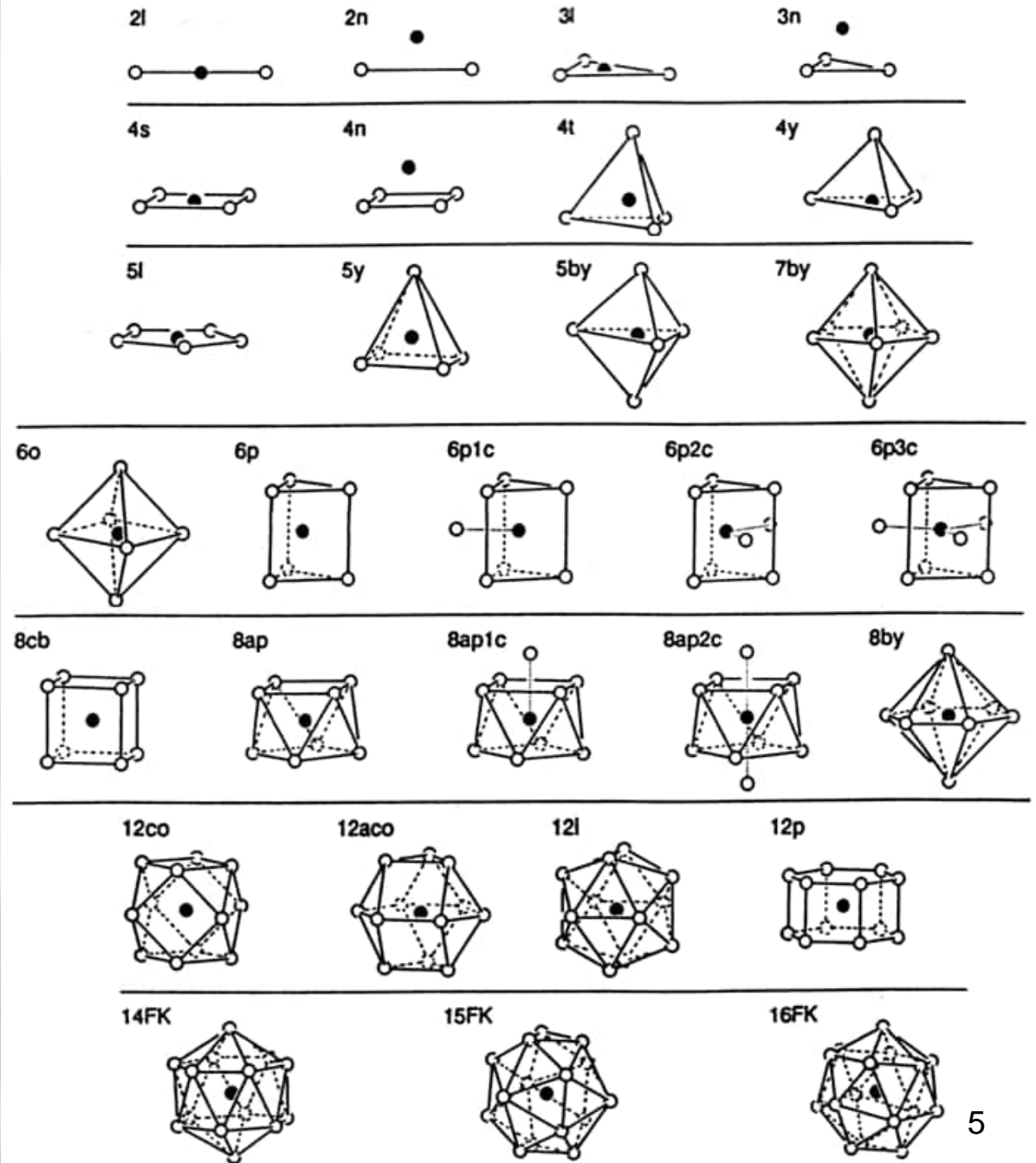
Cu₂MnAl / 457

Mg / 425

CaCu₅ / 408

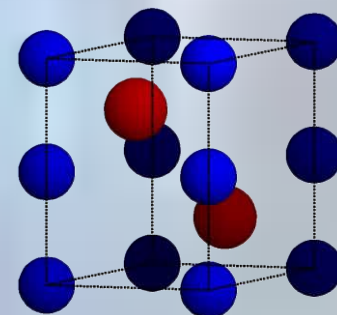
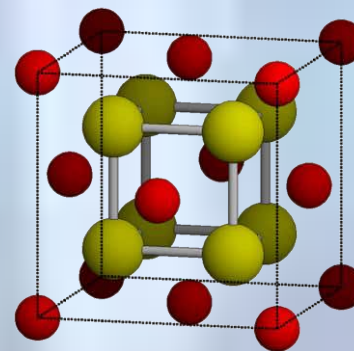
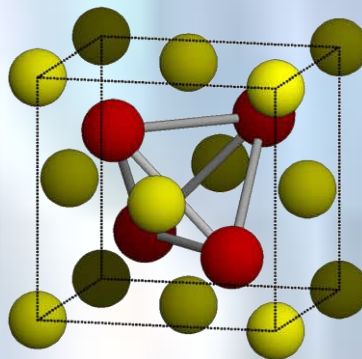
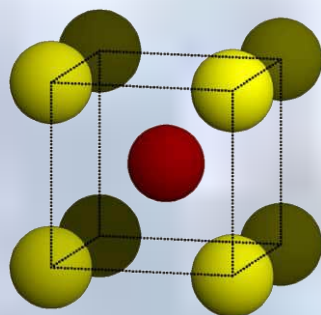
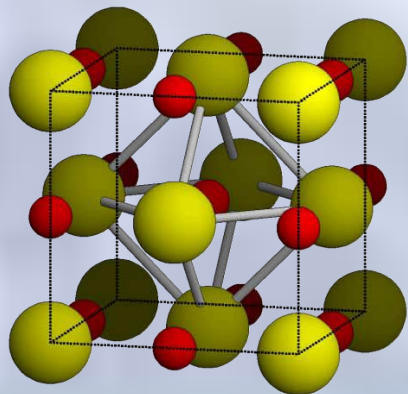
K₂NiF₄ / 393

Координаційні поліедри в структурах неорганічних сполук



Кристалохімія неорганічних сполук

NaCl	CsCl	ZnS сфалерит	CaF ₂	NiAs
<i>Fm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>F-43m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P6₃/mmc</i>
$a = 5,628 \text{ \AA}$	$a = 4,12 \text{ \AA}$	$a = 5,4145 \text{ \AA}$	$a = 5,451 \text{ \AA}$	$a = 3,619,$ $c = 5,044 \text{ \AA}$
Na $4b \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ Cl $4a 0 0 0$	Cs $1b \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ Cl $1a 0 0 0$	S $4c \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ Zn $4a 0 0 0$	F $8c \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ Ca $4a 0 0 0$	As $2c \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ Ni $2a 0 0 0$



Галогеніди

AB: CT CsCl, NaCl

AB₂: CT CaF₂, CdI₂

Оксиди

AB: CT NaCl

AB₂: CT CaF₂, TiO₂

Сульфіди

AB: CT ZnS, NiAs

AB₂: CT FeS₂

CdI₂ 2T

P-3m1

$a = 4,24,$
 $c = 6,84 \text{ \AA}$

I $2d \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$
Cd $1a \ 0 \ 0 \ 0$

TiO₂ рутил

P4₂/mnm

$a = 4,5937,$
 $c = 2,9587 \text{ \AA}$

O $4f \ 0,3048 \ 0,3048 \ 0$
Ti $2a \ 0 \ 0 \ 0$

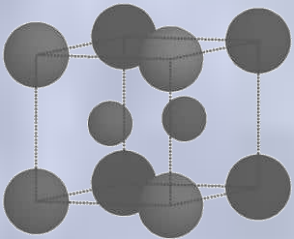
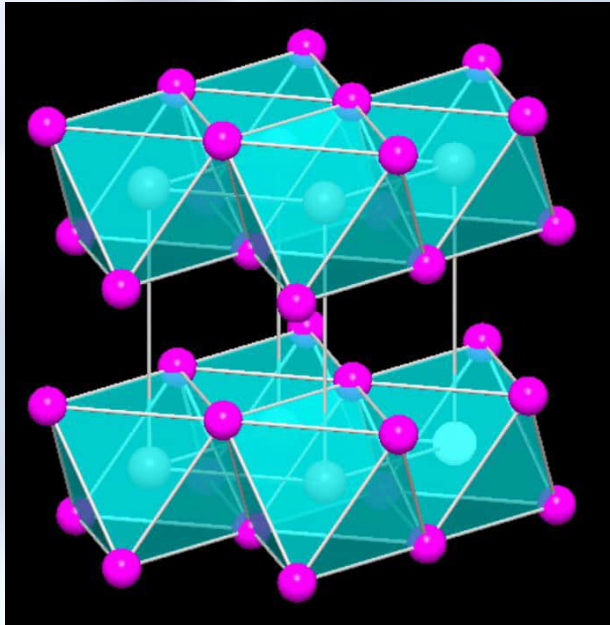
FeS₂ пірит

Pa-3

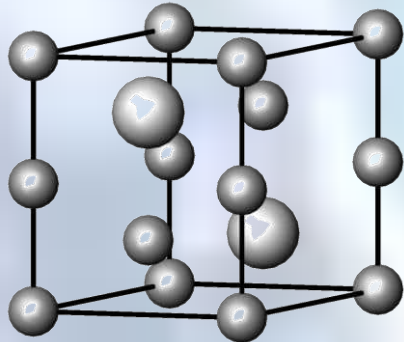
$a = 5,404 \text{ \AA}$

S $8c \ 0,384 \ 0,384 \ 0,384$
Fe $4a \ 0 \ 0 \ 0$

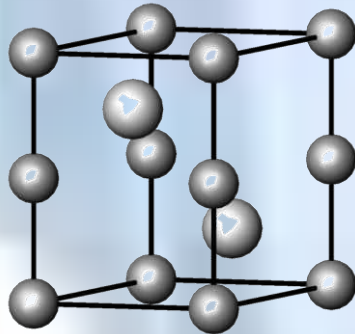
CdI₂ 2T
<i>P-3m1</i>
$a = 4,24,$ $c = 6,84 \text{ \AA}$
I $2d \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ Cd $1a \ 0 \ 0 \ 0$



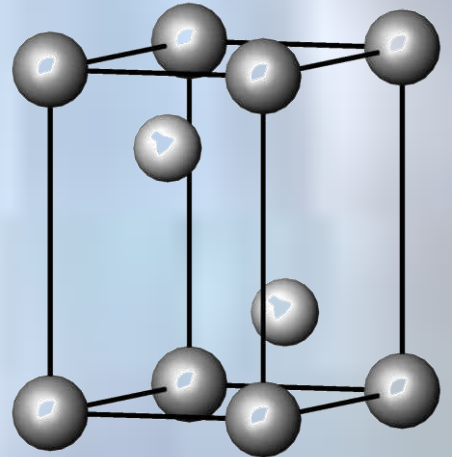
AlB₂



Ni₂In



NiAs

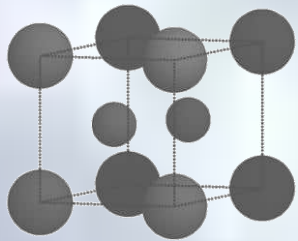


CdI₂

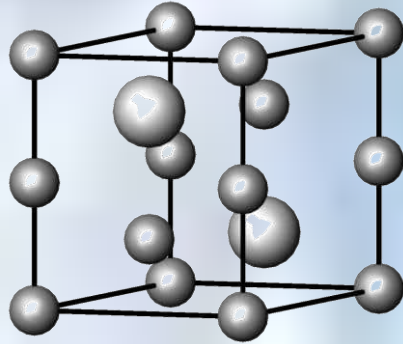
Структурні взаємозв'язки

Структурні типи, як правило, поділяють на родини на основі структурних взаємозв'язків по відношенню до основних типів:

- похідні деформації **DE**
- похідні заміщення частини атомів **SU**
- похідні включення додаткових атомів **FI**
- похідні віднімання частини атомів **VA**
- гомологічні структури – структури зрощення однакових фрагментів **IGS**

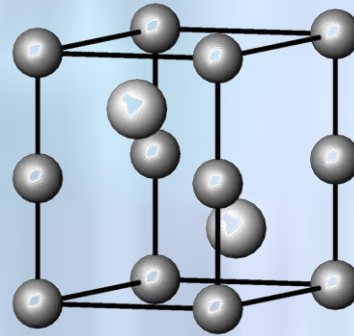


AIB₂



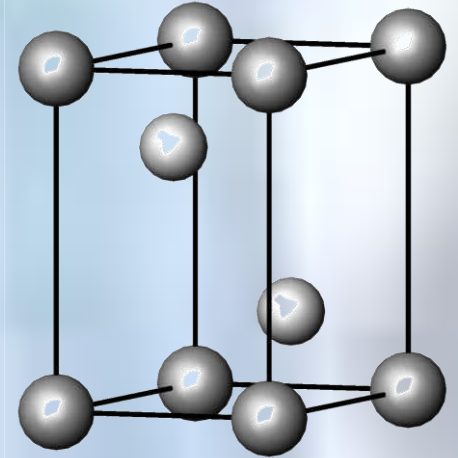
Ni₂In
Co_{1,75}Ge

SU AIB₂



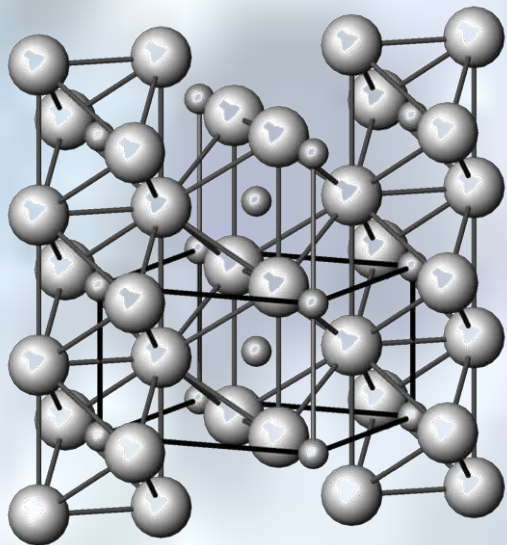
NiAs

VA Ni₂In
VA AIB₂

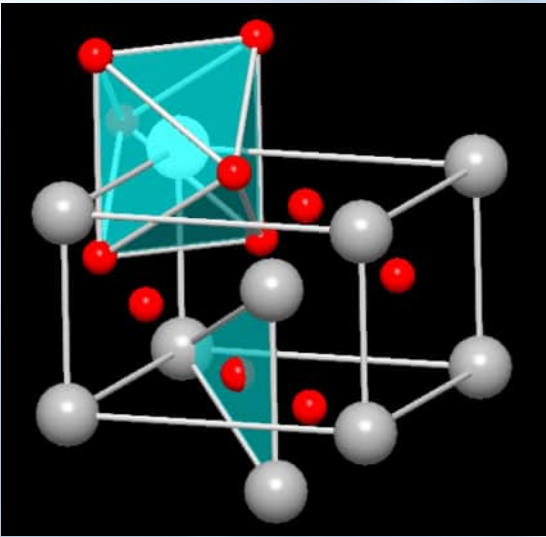
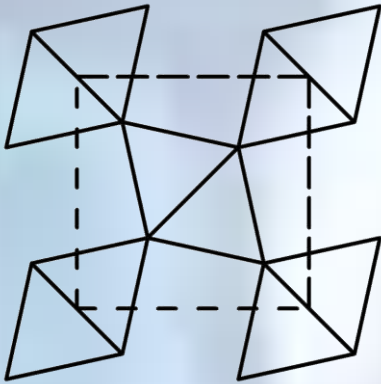


CdI₂ 2T

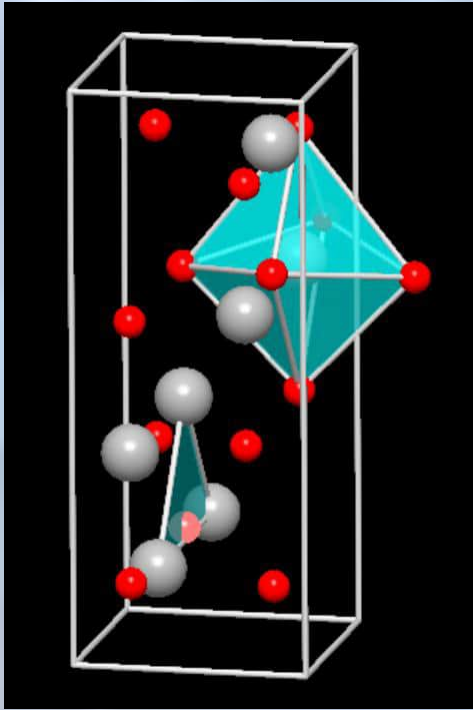
VA NiAs
VA Ni₂In
VA AIB₂



TiO₂ рутил
<i>P4₂/mnm</i>
<i>a</i> = 4,5937, <i>c</i> = 2,9587 Å
O 4 <i>f</i> 0,3048 0,3048 0 Ti 2 <i>a</i> 0 0 0

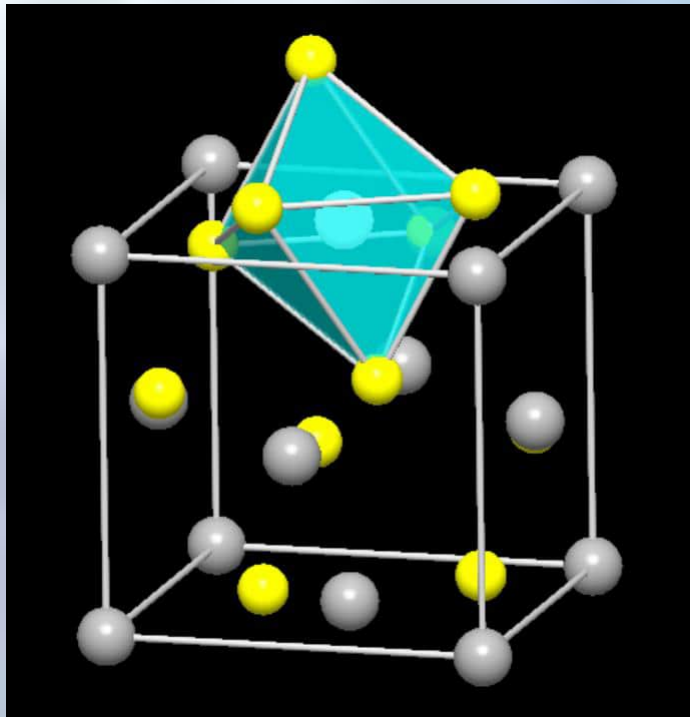
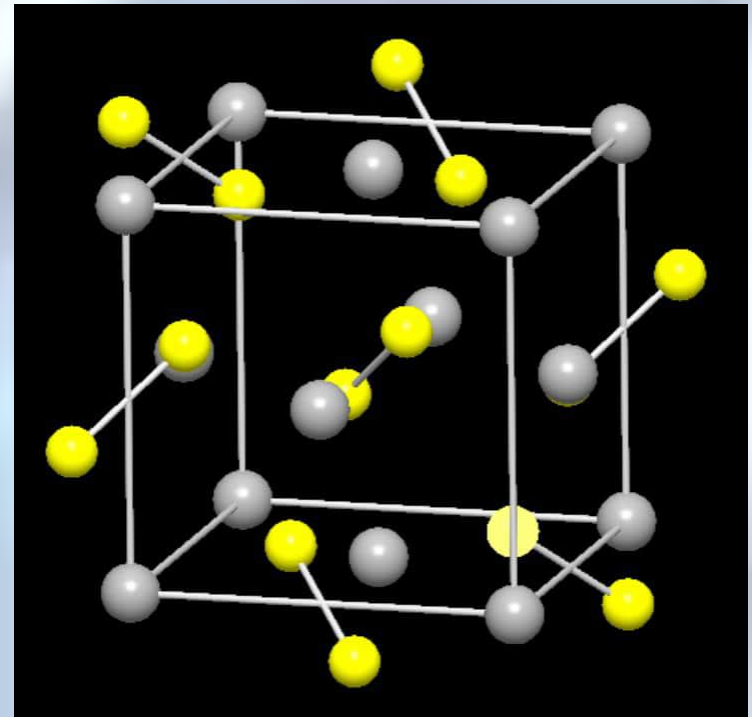


рутил

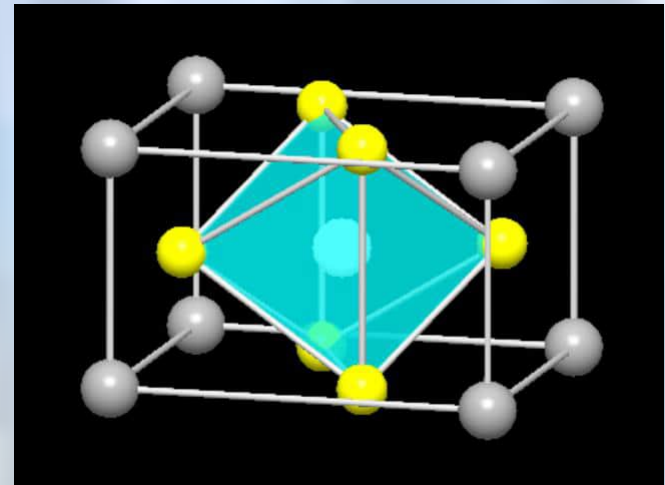


анатаз

FeS₂ пірит			
<i>Pa-3</i>			
$a = 5,404 \text{ \AA}$			
S	8c	0,384	0,384 0,384
Fe	4a	0	0 0

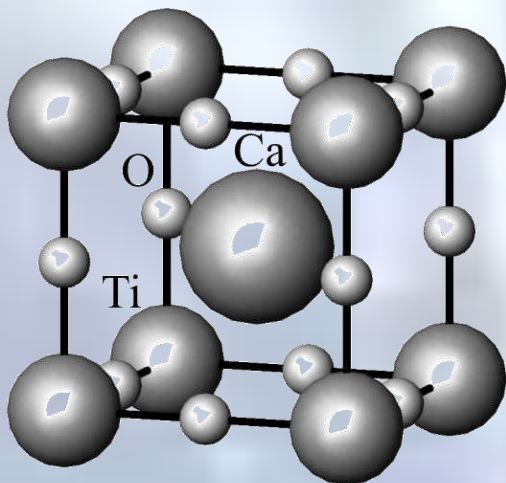


пірит



марказит

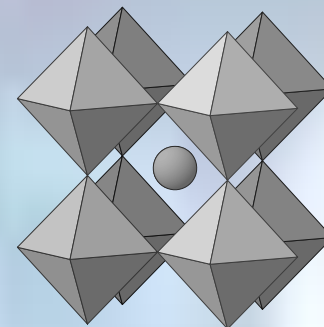
CaTiO₃ перовскіт
<i>Pm-3m</i>
$a = 3,80 \text{ \AA}$
O 3d ½ 0 0 Ca 1b ½ ½ ½ Ti 1a 0 0 0



$T = 403 \text{ K}$

Pm-3m

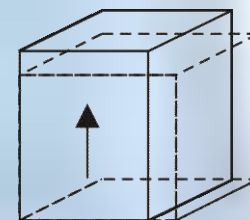
$a = 4.0092 \text{ \AA}$



$T = 298 \text{ K}$

P4mm

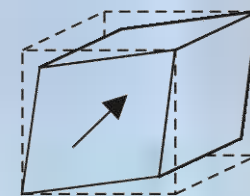
$a = 3.9998,$
 $c = 4.0180 \text{ \AA}$



$T = 270 \text{ K}$

Cm2m (Amm2)

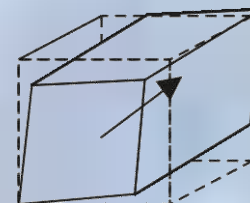
$a = 5.6751,$
 $b = 5.6901,$
 $c = 3.9874 \text{ \AA}$



$T = 180 \text{ K}$

R3m

$a = 4.0043 \text{ \AA},$
 $\alpha = 89.86^\circ$



MgAl₂O₄ шпінель

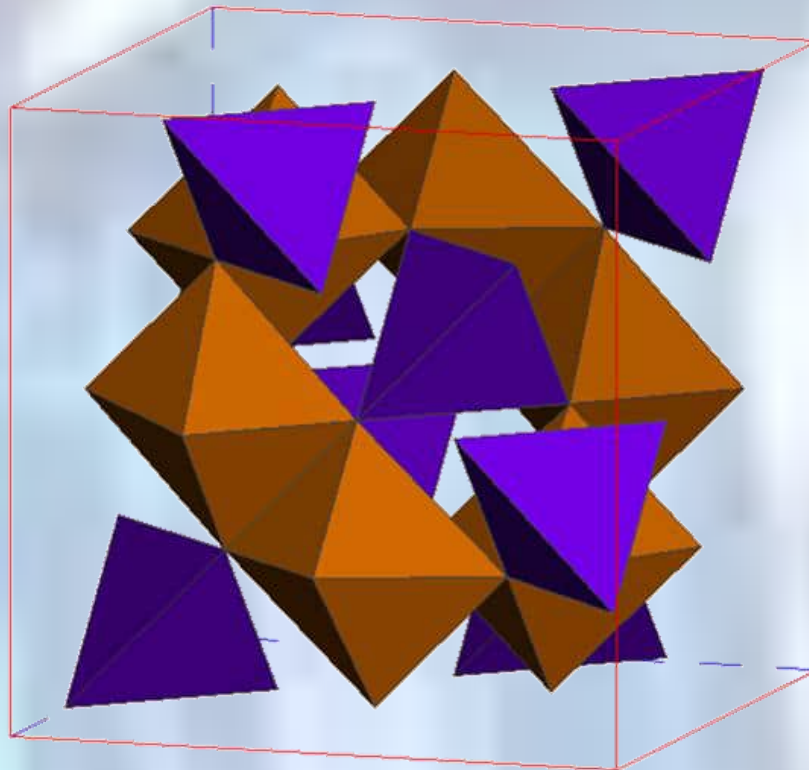
cF56, Fd-3m

a = 8,0798 Å

O 32e 0,2374 0,2374 0,2374

Al 16c 0 0 0

Mg 8b $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$



шпінель нормальна MgAl₂O₄ – A²⁺B³⁺₂O₄

Mg²⁺: тетраедрична, Al³⁺: октаедрична $\frac{3}{8}$ порожнина

шпінель обернена MgFe₂O₄ – B³⁺(A²⁺B³⁺)O₄

Fe³⁺: тетраедрична, Mg²⁺+Fe³⁺: октаедрична порожнина

шпінель обернена Fe₃O₄ – B³⁺(A²⁺B³⁺)O₄

Fe³⁺: тетраедрична, Fe²⁺+Fe³⁺: октаедрична порожнина

Al_2SiO_5 силіманіт

$Pnma$

$$\begin{aligned}a &= 7,6720, \\b &= 5,7707, \\c &= 7,4841 \text{ \AA}\end{aligned}$$

O1 8d 0,2222 0,0131 0,1256

O2 4c 0,0035 ¼ 0,4783

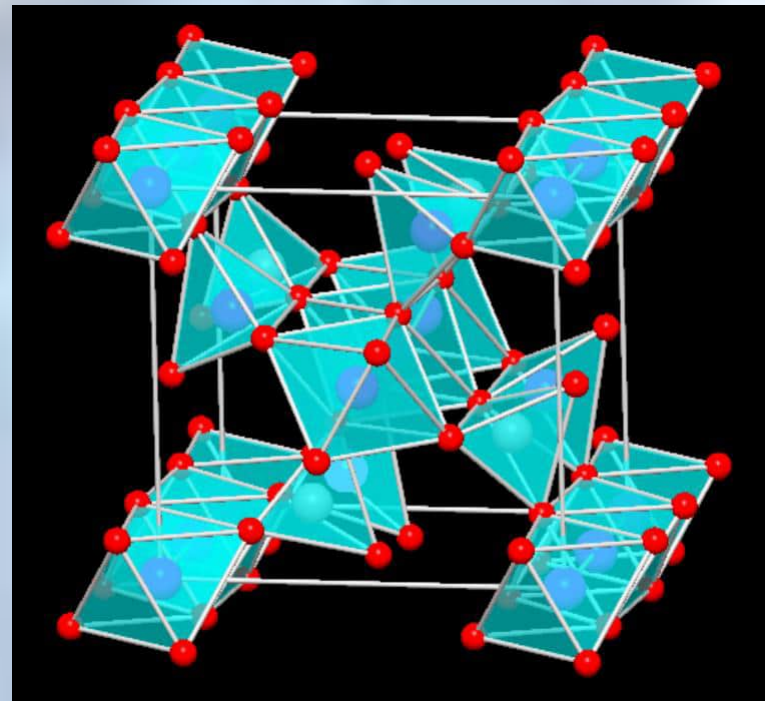
0,91Al+0,09Si 4c 0,1567 ¼ 0,6428

0,91Si+0,09Al 4c 0,3412 ¼ 0,1524

O3 4c 0,4069 ¼ 0,3607

O4 4c 0,5639 ¼ 0,6446

Al 4a 0 0 0



$$D_m = 3,25 \text{ Мг/м}^3; M = 162,0 \text{ г/моль}; N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль};$$

$$V = a \cdot b \cdot c = 331,34 \text{ \AA}^3$$

$$D = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V}$$

Z = 4, символ Пірсона oP32

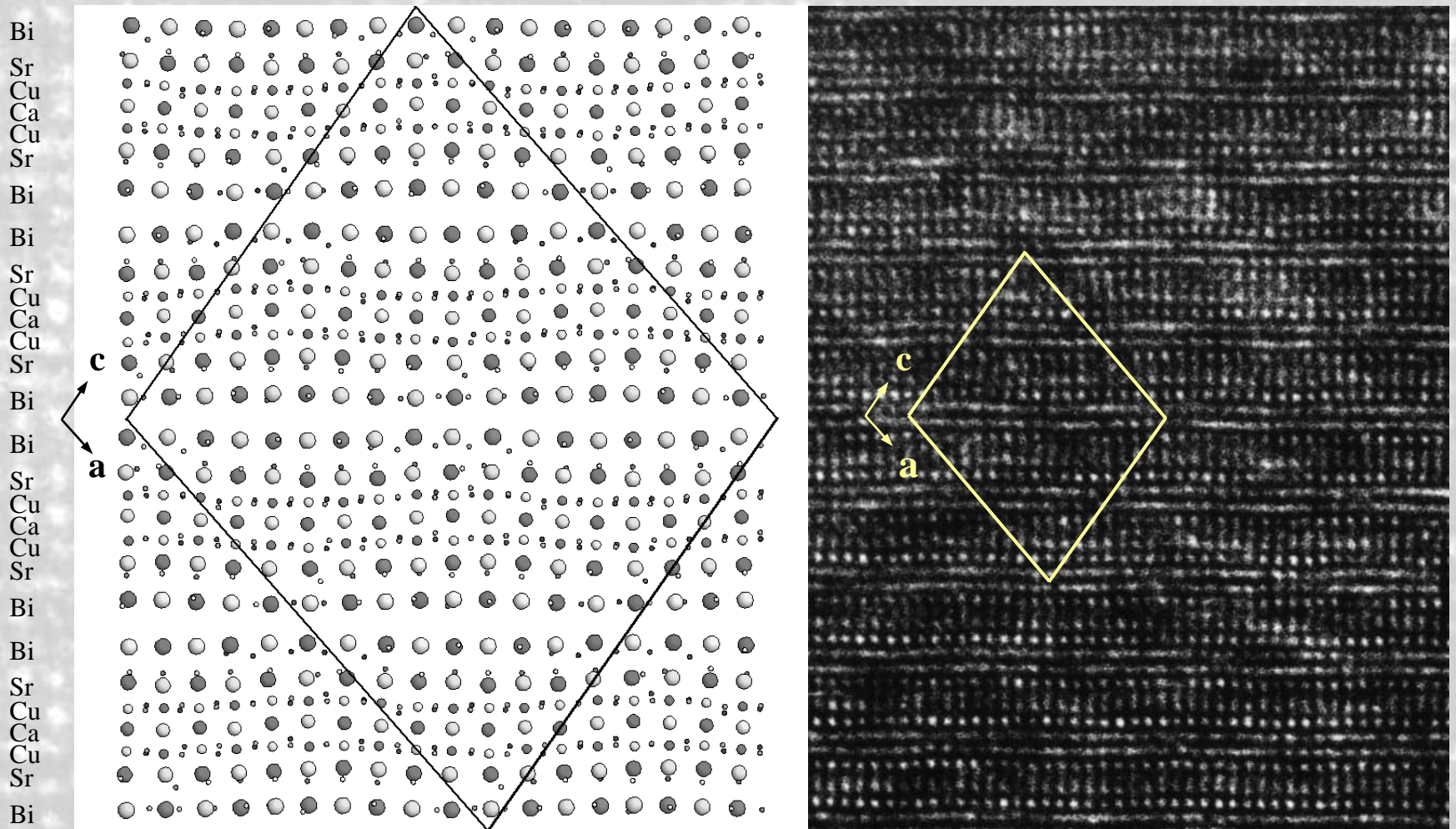
Strukturbericht notation

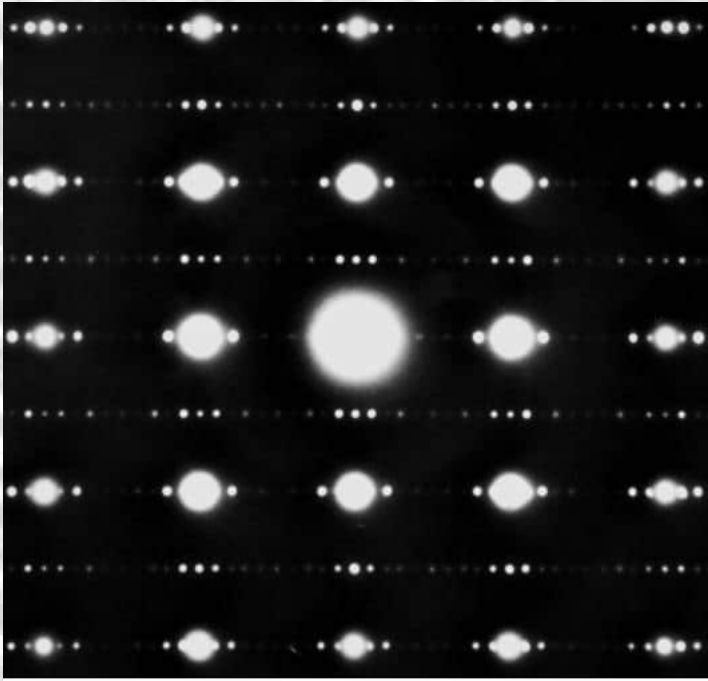
A1	Cu, ccp, fcc
A2	W, bcc
A3	Mg, hcp
A4	C diamond
A5	Sn white tin
A7	α -As
A9	C graphite
A12	α -Mn
A15	β -W (WO_3), Cr_3Si
B1	NaCl
B2	CsCl
B3	ZnS sphalerite
B4	ZnO wurtzite
C1	CaF_2
C2	FeS_2 pyrite
C3	Cu_2O cuprite
C4	TiO_2 rutile
C6	CdI_2 2T

C14	MgZn_2
C15	MgCu_2
C18	FeS_2 marcasite
C32	AlB_2
C36	MgNi_2
D0₃	Fe_3Al
D0₉	ReO_3
D0₁₁	Fe_3C
D5₁	α - Al_2O_3
D5₂	La_2O_3
D8₂	Cu_5Zn_8 γ -brass
E2₁	CaTiO_3 perovskite
H1₁	MgAl_2O_4
L1₀	CuAu
L1₂	Cu_3Au
L2₁	Cu_2MnAl Heusler
S0₃	A_2SiO_5 sillimanite

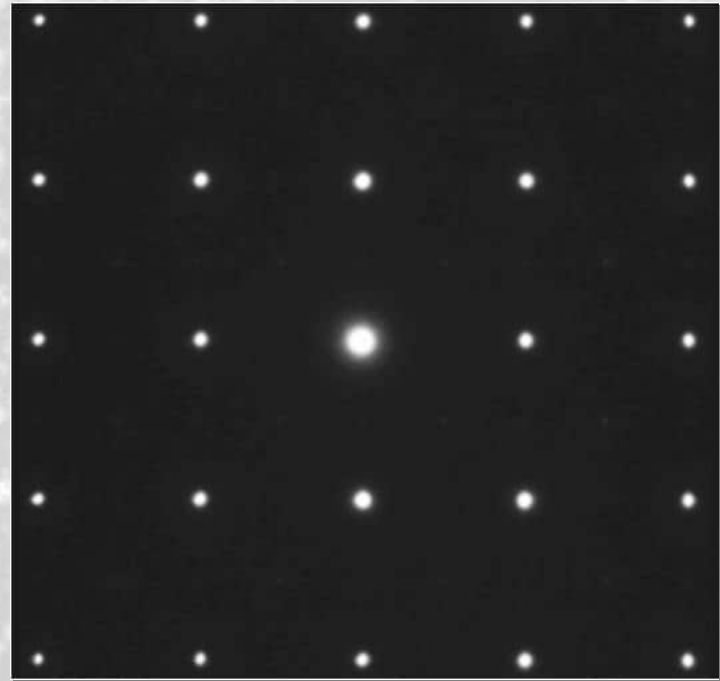


$$T_c = 90 \text{ K}$$





Bi-2212
 $T_c = 90$ K

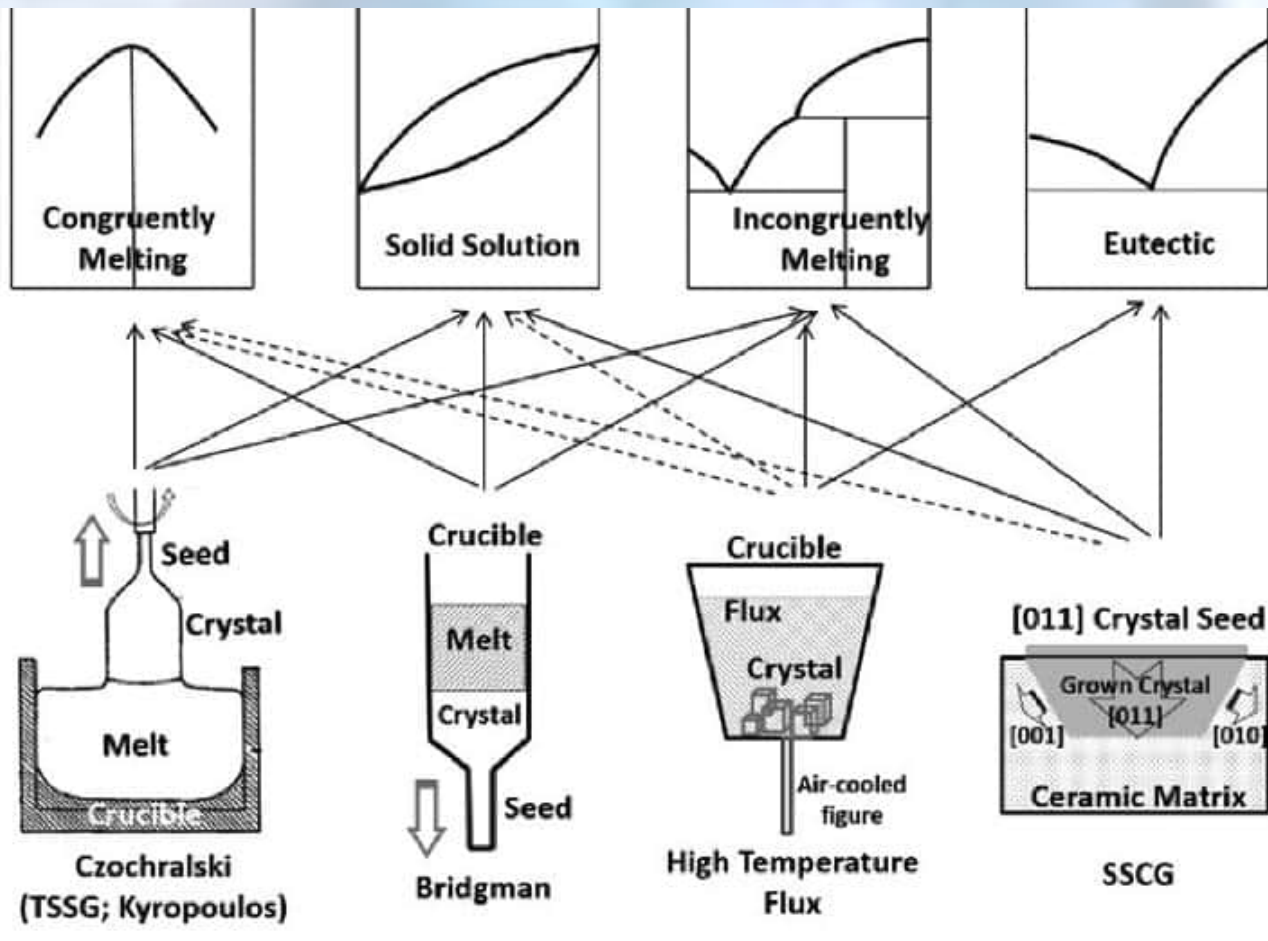
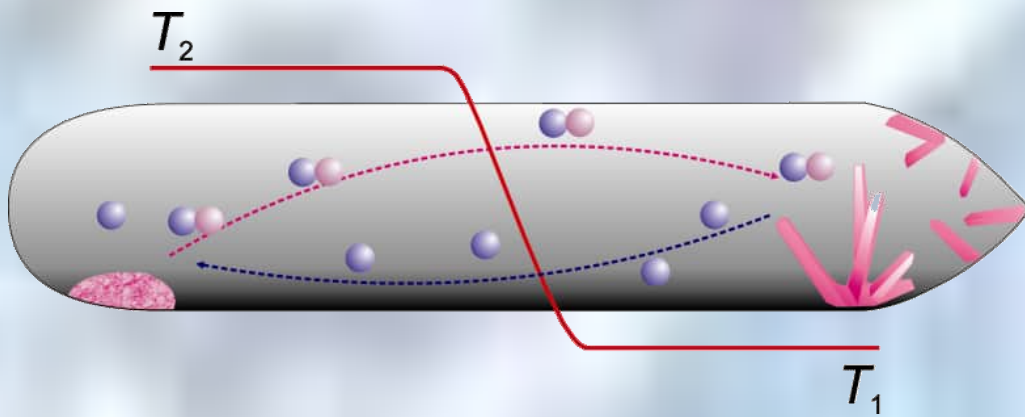


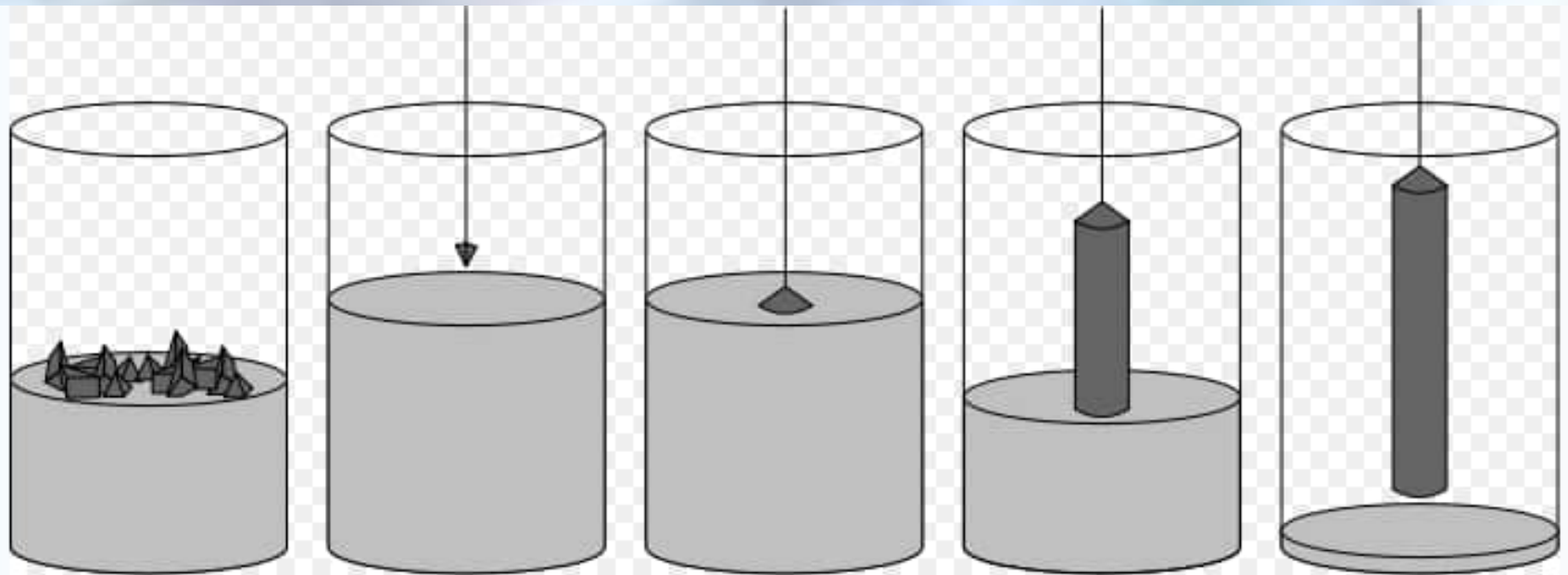
Bi,Pb-2212
 $T_c = 93$ K

electron diffraction patterns

Методи вирощування кристалів

- з газової фази: газотранспортні реакції (Ga)
- з розчину: метод затравки (сегнетова сіль), гідротермальний синтез (SiO_2), в розплаві (BaTiO_3 , CaF_2 , CaCO_3)
- з розплаву:
 - метод Кіропулоса – зміна температури при нерухомому тиглі,
 - метод Чохральського – переміщення кристала в полі температурного градієнту (Ge, Si, GaAs),
 - метод Бріджмена-Стокбаргера, метод зонної кристалізації – переміщення тигля або печі в полі температурного градієнту ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$),
 - метод Вернейля – безтигельний метод





Melting of polysilicon, doping

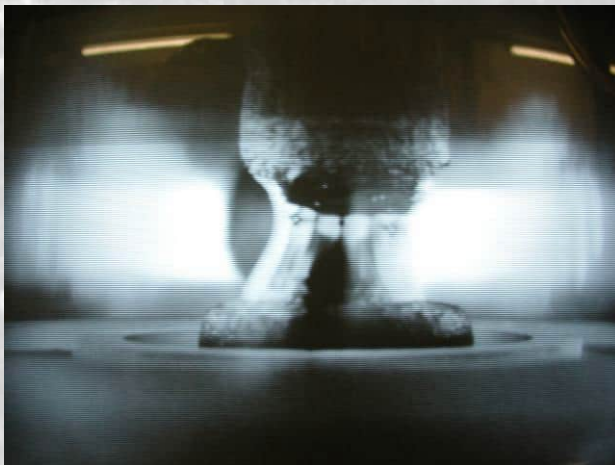
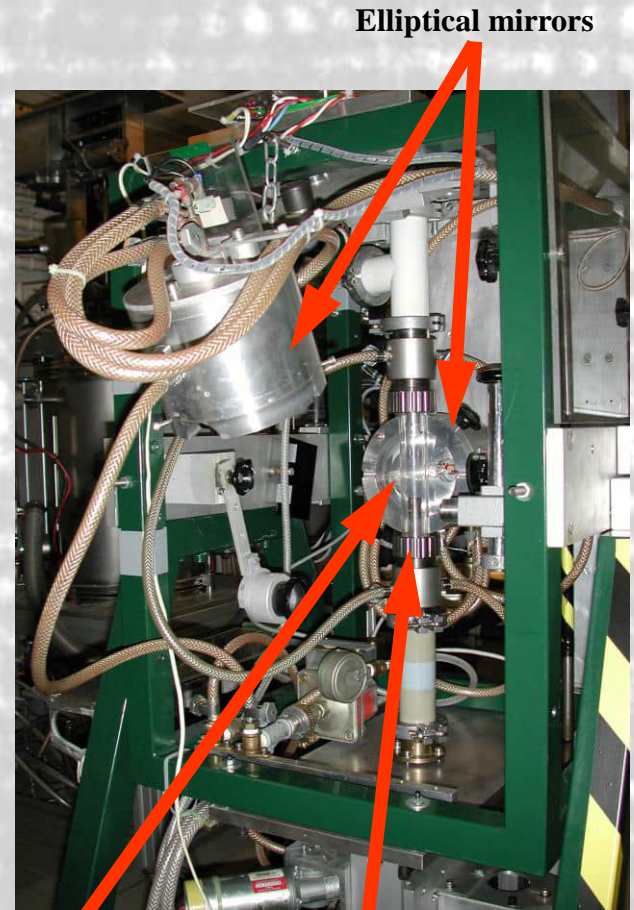
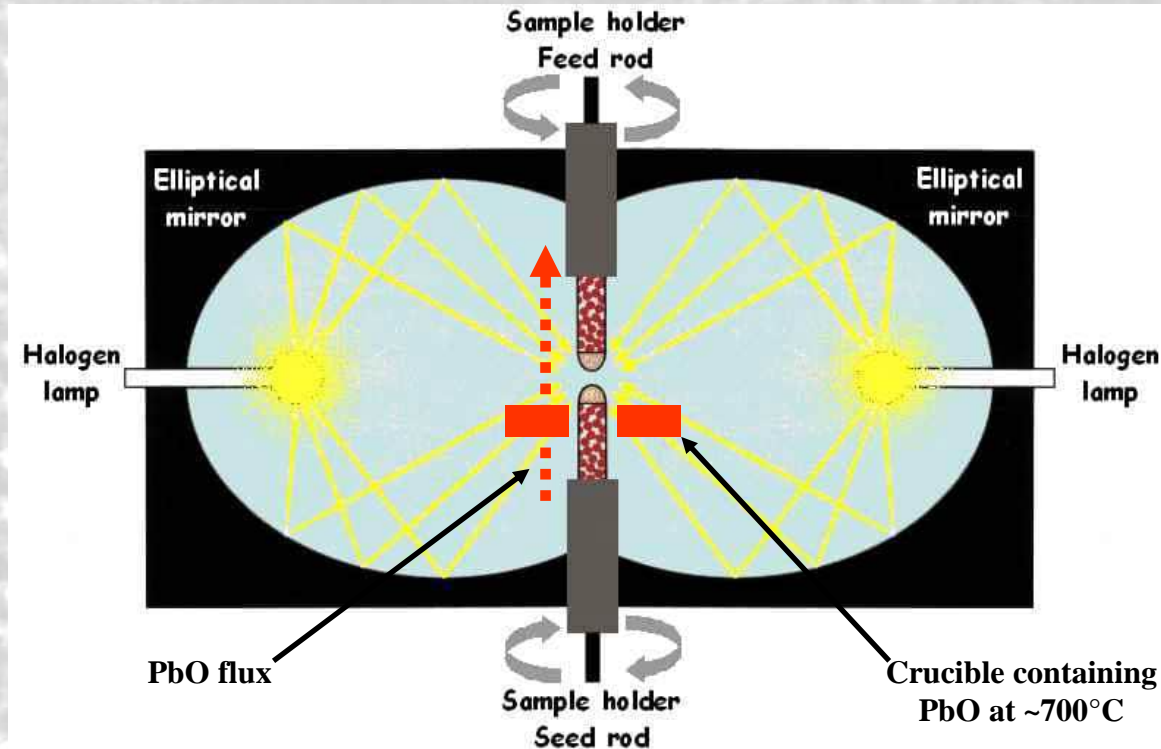
Introduction of the seed crystal

Beginning of the crystal growth

Crystal pulling

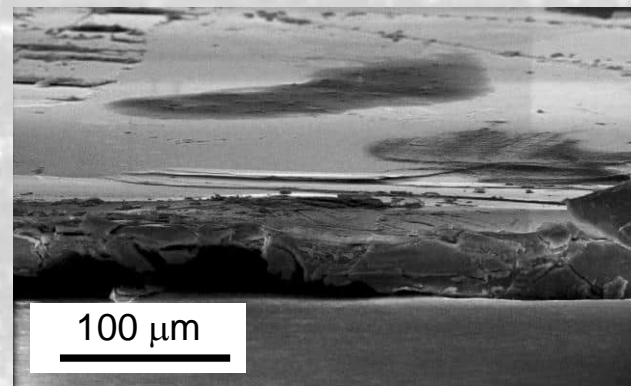
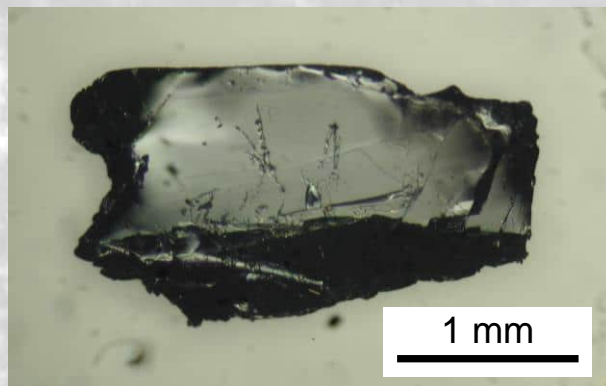
Formed crystal with a residu of melted silicon

Travelling Solvent Floating Zone



High- T_c superconducting crystals

Bi-2223



Bi,Pb-2223

