

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ



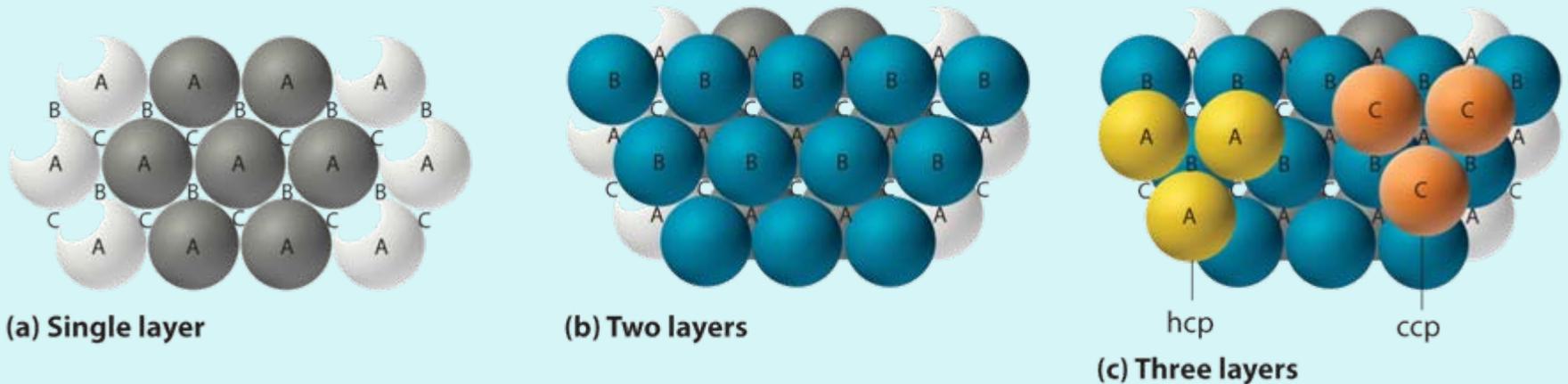
Лекции по кристаллохимии

Общие явления кристаллохимии
IV. Политипизм

к.х.н., доц. Д. А. Королев

Общие замечания

Политипизм – явление формирования у одной кристаллической фазы нескольких модификаций, отличающихся количеством, ориентацией и порядком чередования слоев.



Политипизм иногда рассматривают как частный случай полиморфизма, поскольку политипные модификации часто образуются в результате полиморфных переходов.

Особенности строения политипов

Как правило, политипные модификации формируют вещества со слоистым структурным мотивом, многие из них построены по принципу плотнейшей упаковки.

Для политипов характерно незначительное изменение параметра a и существенное изменение параметра c элементарной ячейки, если речь идет о гексагональных политипах.

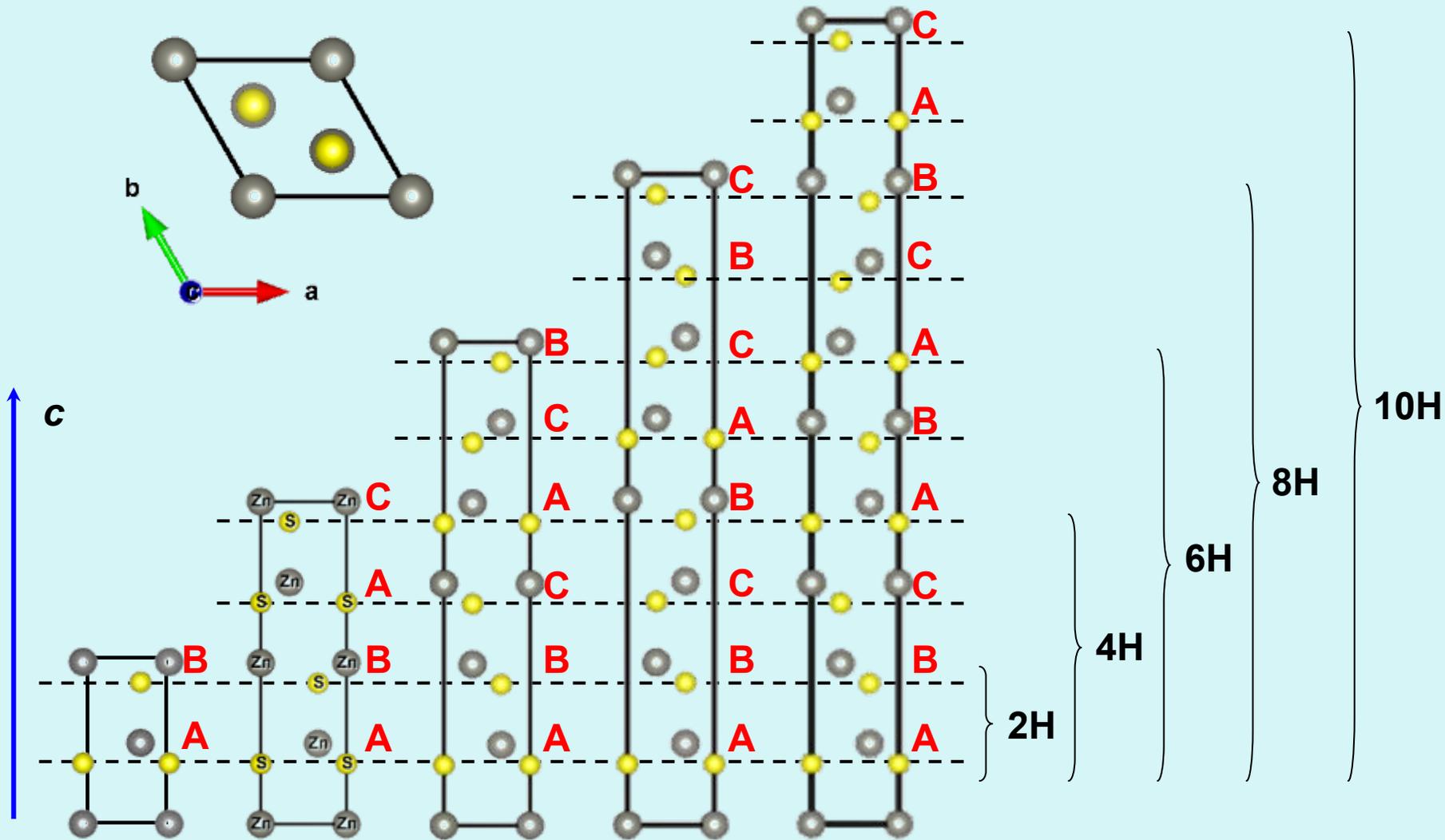
Хорошо известны многочисленные политипные модификации ZnS(вюрцит), SiC, CdI₂, MoS₂, слоистых силикатов и т.п.

Свойства политипных модификаций обычно очень близки между собой в отличие от полиморфных модификаций.

Обозначения политипов по Рамсделу Обозначения политипов по Жданову

4H (4-слойный гексагональный политип)	22
3C (3-слойный кубический)	-
12R (12-слойный ромбоэдрический)	(22) ₃

Примеры некоторых политипов ZnS



$a = 3.82 \text{ \AA}$ $a = 3.82 \text{ \AA}$ $a = 3.81 \text{ \AA}$ $a = 3.82 \text{ \AA}$ $a = 3.82 \text{ \AA}$
 $c = 6.26 \text{ \AA}$ $c = 12.52 \text{ \AA}$ $c = 18.69 \text{ \AA}$ $c = 24.96 \text{ \AA}$ $c = 31.20 \text{ \AA}$

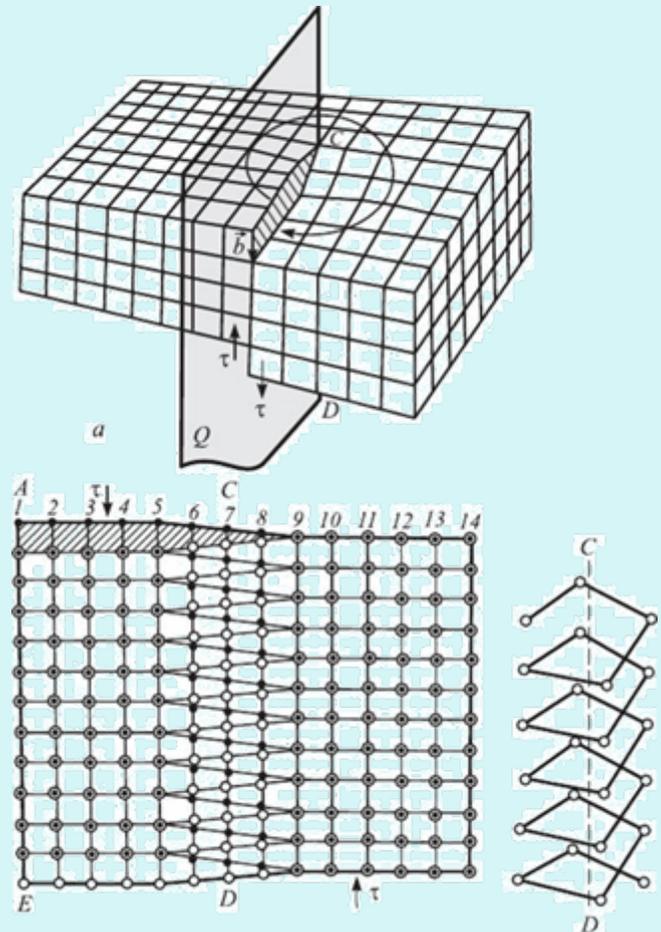
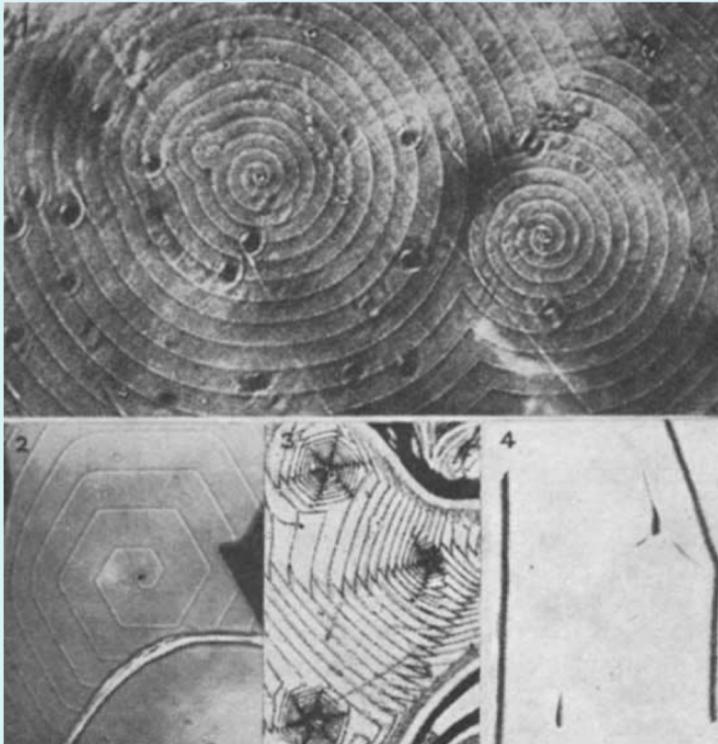
$c/a = 0.8165n$

Причины возникновения политипов

Франк, 1951 г. Дислокационная теория роста кристалла

Образование различных политипов объясняется ростом кристалла вокруг винтовых дислокаций.

Наблюдения спиралей роста и измерения высоты ступеньки спирали на грани (0001) кристаллов SiC.



Причины возникновения политипов

Верма, Кришна, Ягодзински (1969 г). Теория беспорядка в политипах.

Дислокационная теория не объясняет:

1. Наличие «уплощенных» кристаллов политипов, в соответствии с дислокационной теорией все кристаллы должны быть резко удлиненными.
2. Термическую устойчивость различных политипов.

Политипы образуются на основе полностью упорядоченной структуры за счет возникновения «ошибок» в упаковке при чередовании слоев.

Единая теория возникновения политипов на данный момент отсутствует.

Факторы, влияющие на образование политипов

Карбид кремния SiC, наиболее изучен среди всех остальных веществ, проявляющих политипизм.

1. Влияние примесей

Преобразование SiC с увеличением содержания Al происходит в последовательности 6H → 15R → 6H → 4H.

2. Влияние температуры

