

# Кристаллическое и электронное строение твердых тел



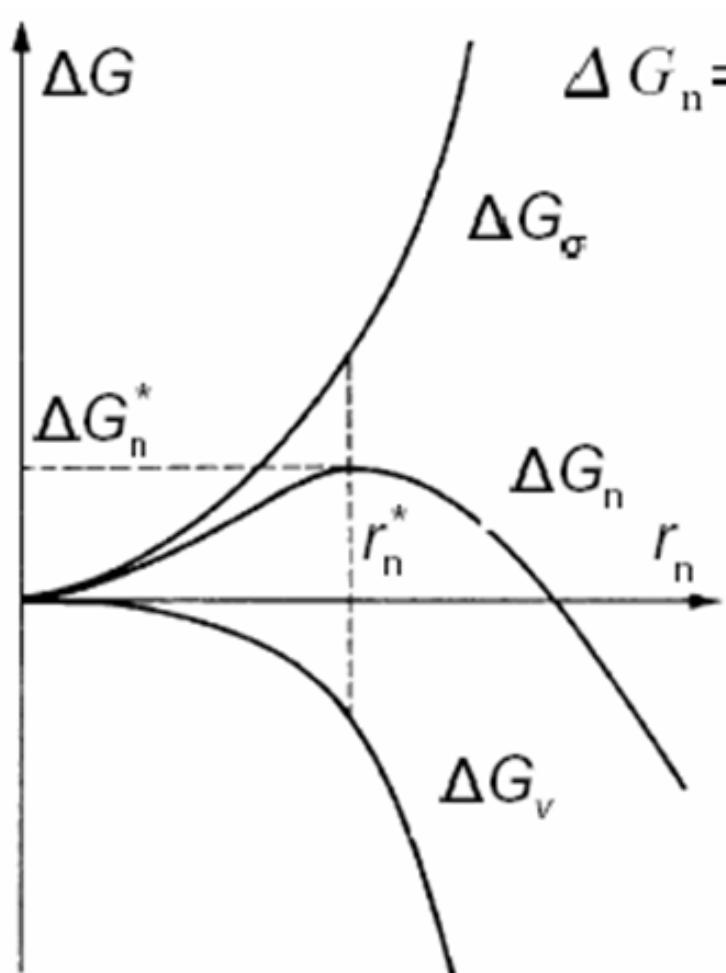


Знания о кристаллическом и электронном строении твердых тел являются принципиально важными для любого грамотного химика, поскольку в современном обществе, в рамках развития научно – технического прогресса создано и функционирует огромное множество твердофазных материалов, составляющих основу для практически всех современных высокотехнологических устройств.

Химия твердого тела – основной междисциплинарный раздел химии, фокусировано изучающий строение, свойства и способы получения твердых тел.



# Гомогенное зародышеобразование



$$\Delta G_n = \Delta G_v + \Delta G_\sigma = \frac{4}{3} \pi r_n^3 \Delta g / v + 4 \pi r_n^2 \sigma$$

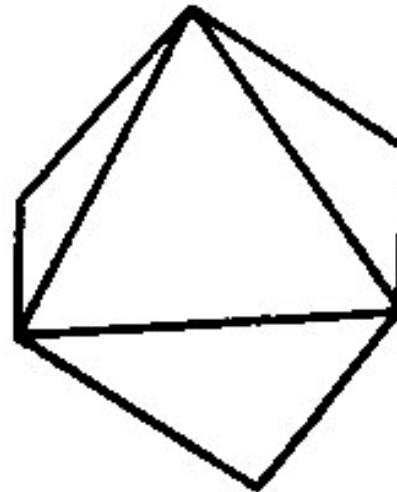
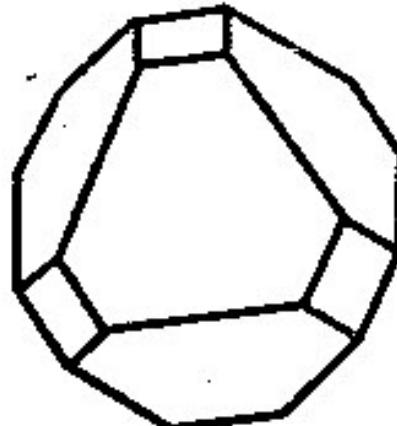
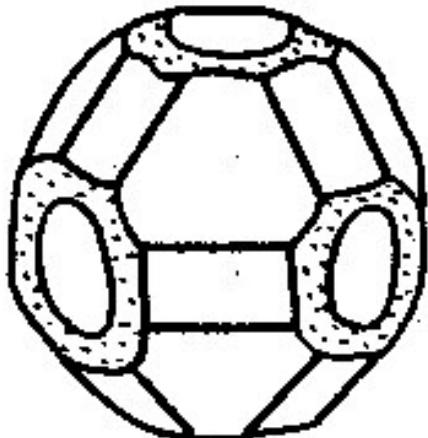
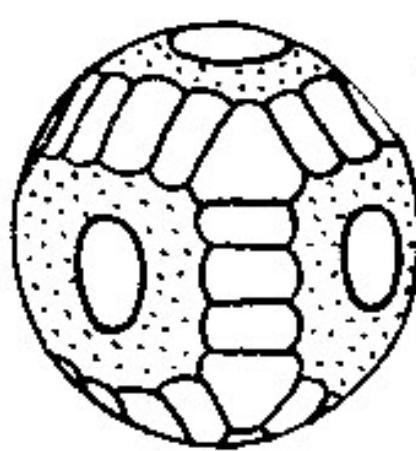
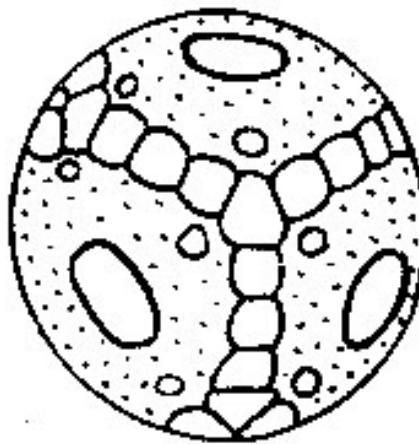
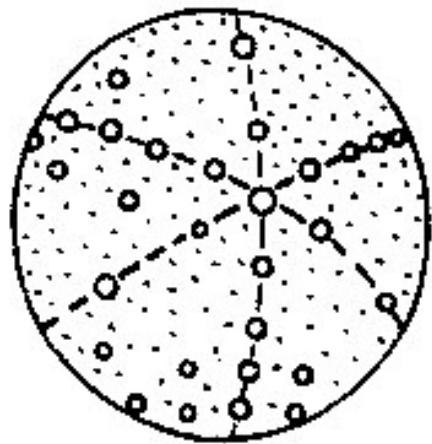
$\Delta g$  – разность мольных свободных энергий фаз,  
 $v$  – молярный объем кристалла,  
 $\sigma$  – удельная поверхностная энергия  
 $\Delta G_n$  – энергия образования зародыша,  
 $r_n^*$  – радиус критического зародыша

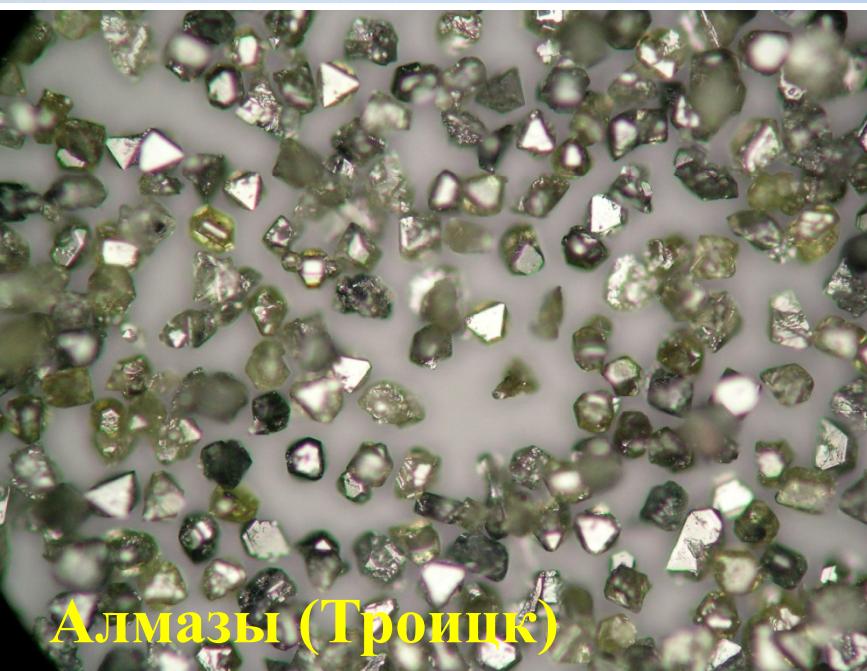
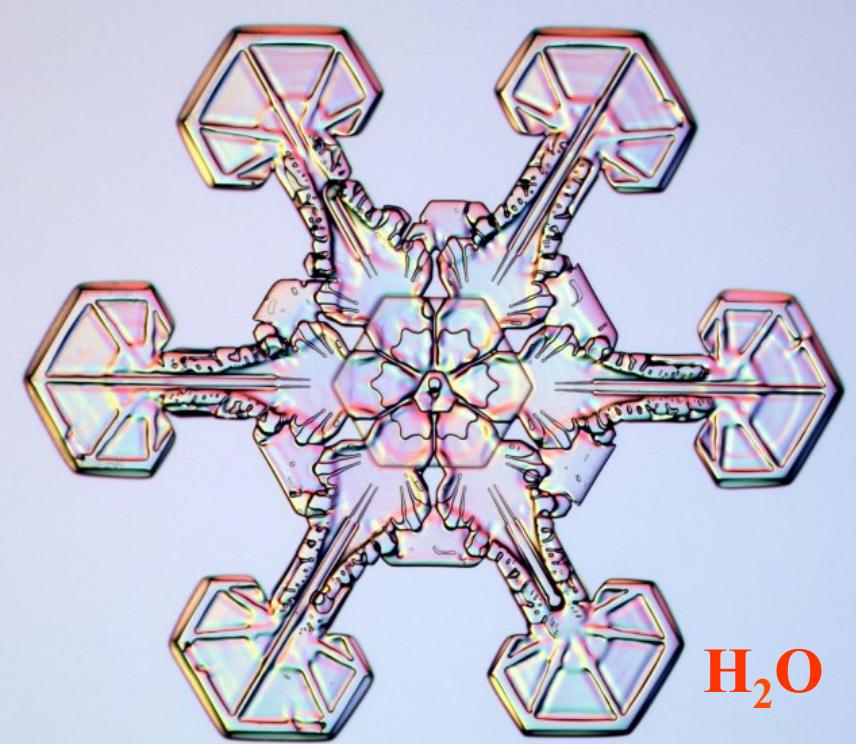


Формирование кристаллических фаз (в общем случае и других тоже) происходит через стадию зародышеобразования и последующего роста зародышей. Теория Гиббса демонстрирует важность «коллективного поведения» атомов, ионов, молекул при формировании конденсированной фазы. В этом случае рассматривается объемное состояние и поверхностная энергия фазы или ее зародыша, которые состоят из большого количества отдельных составляющих. В этом – существенное отличие от «классической» химии, которая оперирует отдельными молекулами и атомами, их строением и химическими взаимодействиями.



# Самоогранка кристалла





Изумруды



Кварц

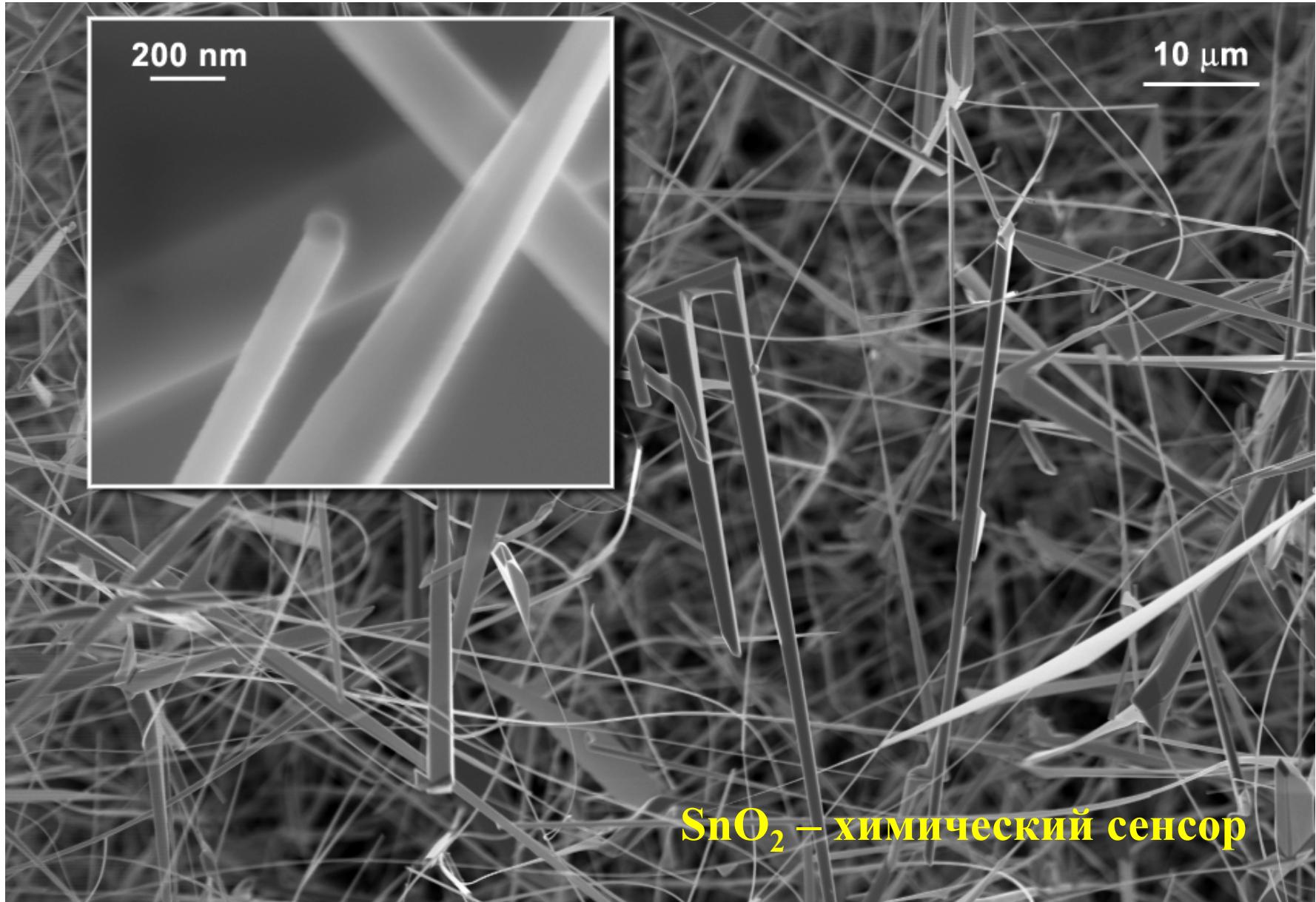


Дигидрофосфат калия



Fig. 17.9. Emerald crystals grown from  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  flux

# Вискеры $\text{SnO}_2$





Разнообразие форм кристаллов обусловлено не только их «внутренним», упорядоченным, кристаллическим строением, но и, в немалой степени, особенностями формирования и динамикой роста в разупорядоченной среде (газ, жидкость), в которой они формировались при заданных температуре, давлении, а также в условиях отклонения системы от равновесия, выражаемых, в частности, величиной пересыщения / переохлаждения.

# Плотнейшие упаковки

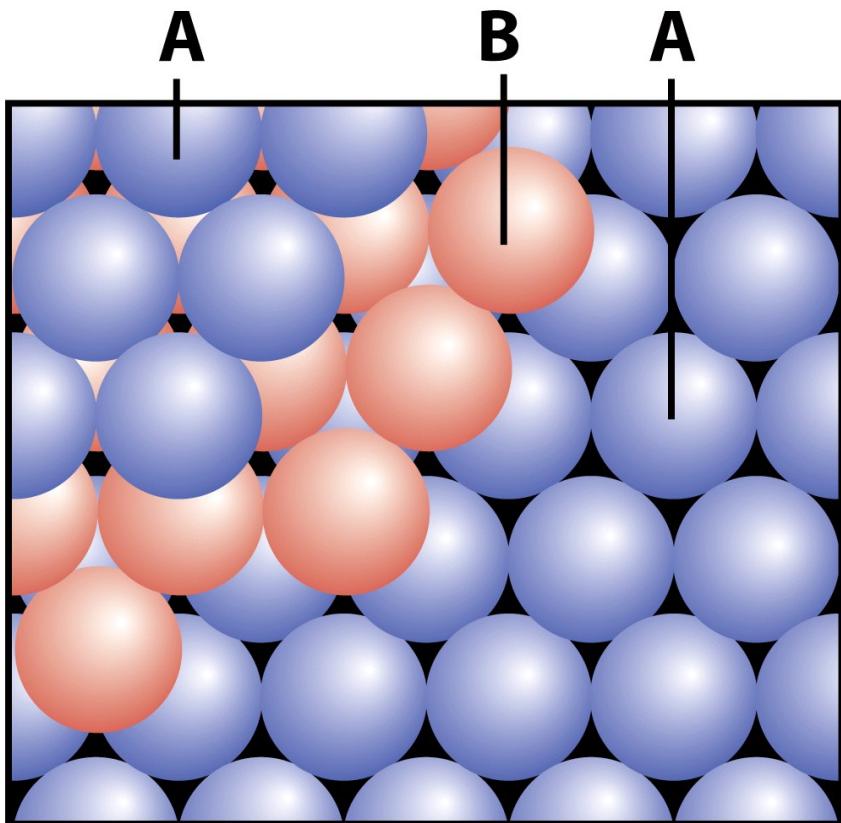


Figure 3-10a  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Последовательность АВАВАВ  
ГПУ: гексагональная  
плотнейшая упаковка  
Заполнение пространства 74%

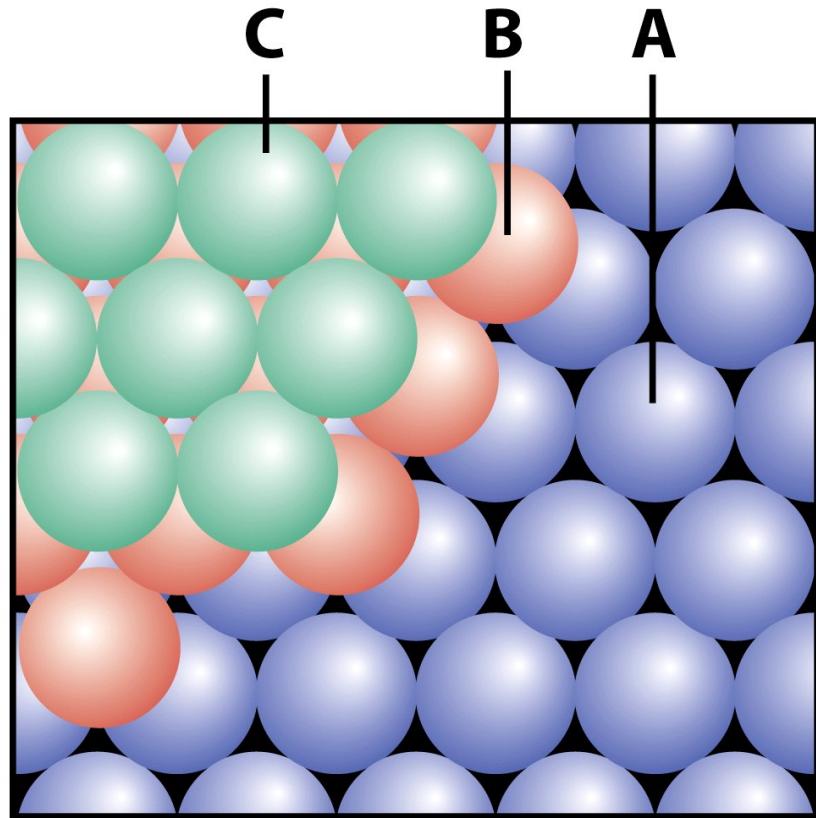


Figure 3-10b  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Последовательность АВСАВС  
КПУ: кубическая  
плотнейшая упаковка  
Заполнение пространства 74%



# Кристаллические структуры

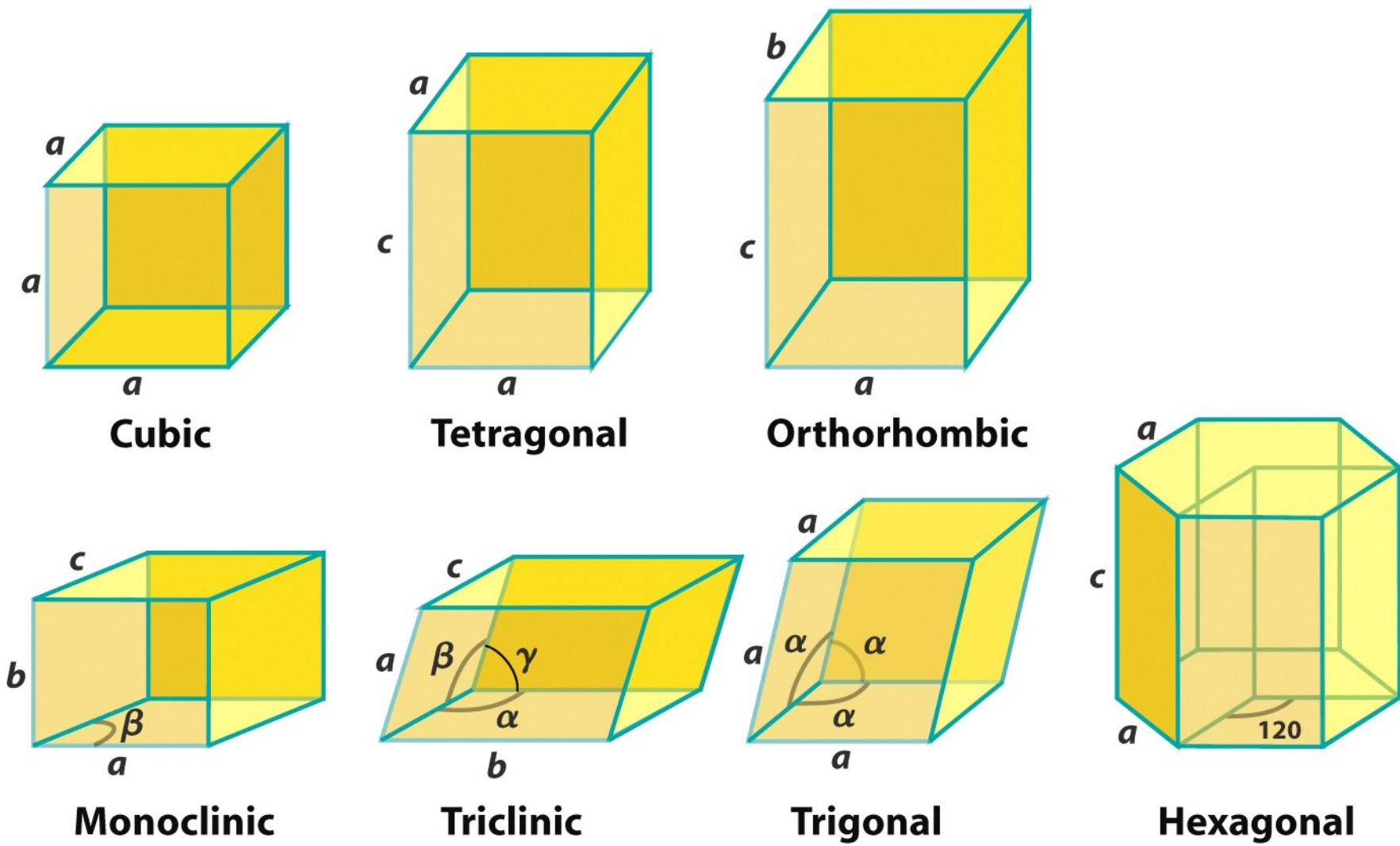
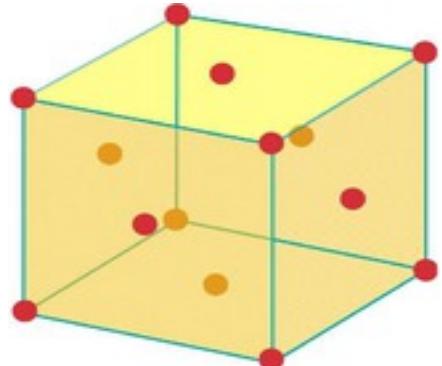


Figure 3-2

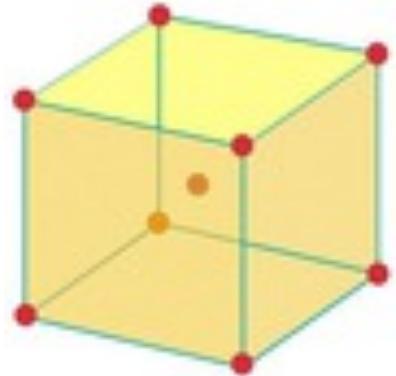
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

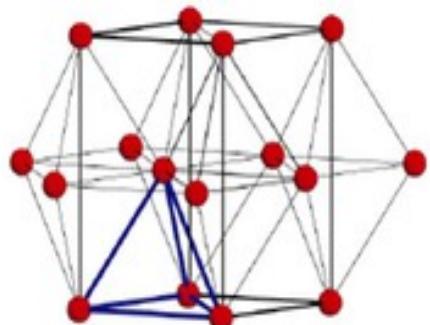
# Структуры металлов



1. Структурный тип Cu (КПУ), к.ч. = 12  
Ag, Au, Ca, Al, Pb, ...

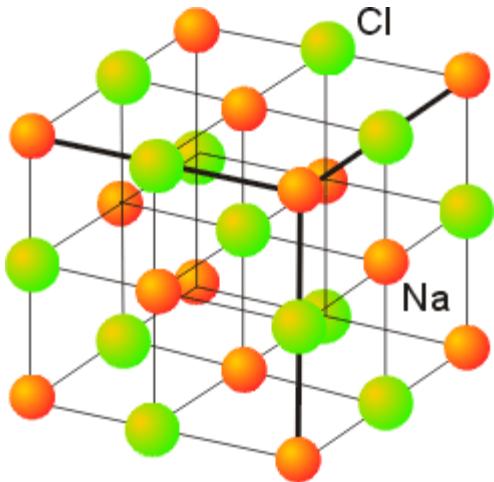


2. Структурный тип  $\alpha$ -Fe (ОЦК),  
к.ч. = 8+6  
Li, Na, Zr, Cr, Mo, ...



3. Структурный тип Mg (ГПУ), к.ч. = 12  
Be, Ca, Cd, Ti, Co, ...

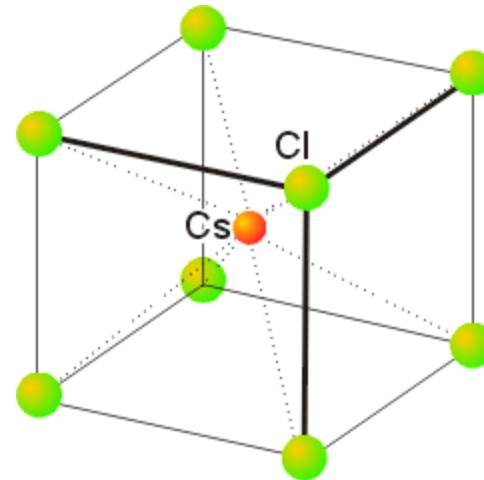
# Основные структурные типы



## 1. **NaCl**

галогениды,  
сульфиды, оксиды и  
нитриды металлов

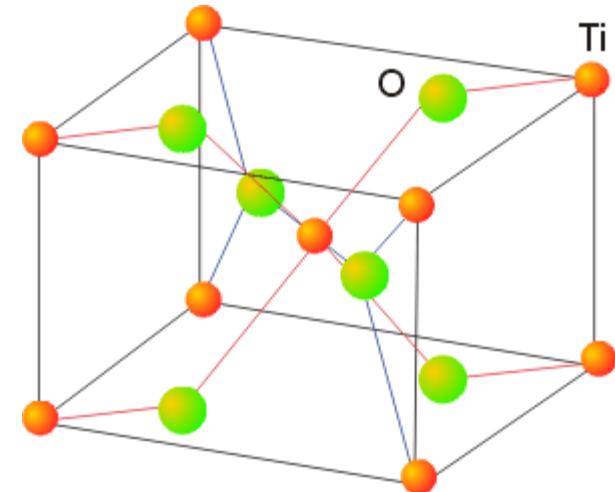
**KCl, FeO, AgBr,**  
**EuS, PbS**



## 2. **CsCl**

галогениды и  
халькогениды  
металлов (большие  
катионы), сплавы

**TlBr, CaSe, AuTi,**  
**CuZn, LiPb**

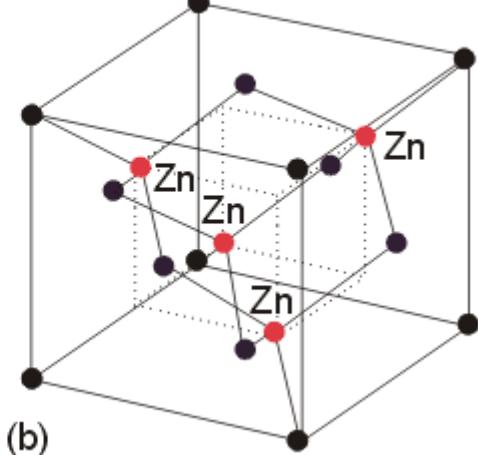
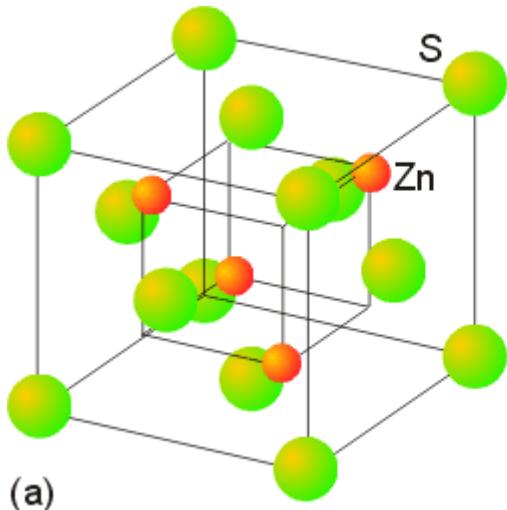


## 3. **TiO<sub>2</sub> (рутил)**

оксиды, фториды и  
нитриды металлов

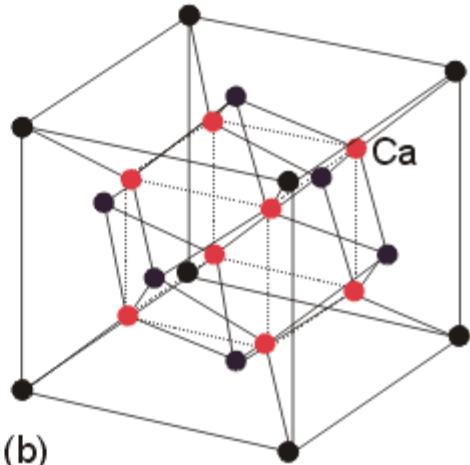
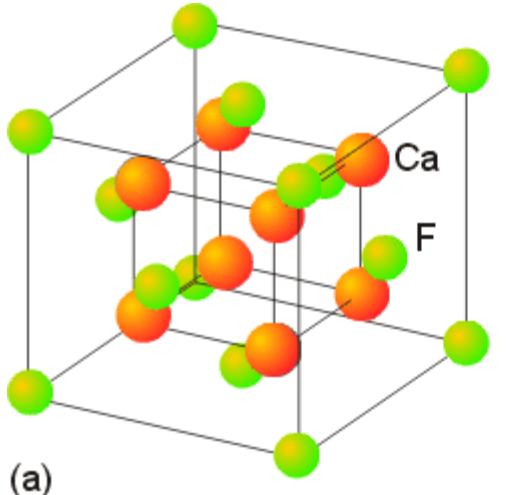
**MgF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>,**  
**MnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>N**

# Основные структурные типы



4. **ZnS (сфалерит)**  
халькогениды,  
галогениды и  
фосфиды металлов

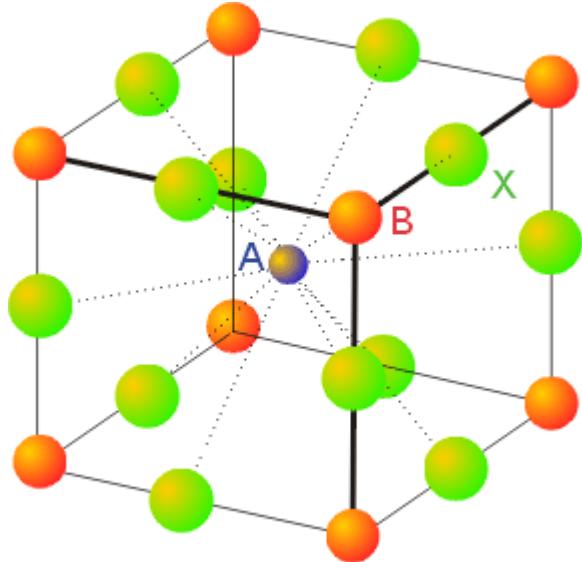
**CdTe, GdS, MnSe,  
AgI, AlP**



5. **CaF<sub>2</sub>**  
фториды, гидриды,  
оксиды, сплавы

**BaF<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, GdH<sub>2</sub>,  
PtAl<sub>2</sub>, AuIn<sub>2</sub>**

# Основные структурные типы



## 6. $\text{CaTiO}_3$ (перовскит)

Самый распространенный структурный тип для тройных соединений

$\text{AgCoF}_3$ ,  $\text{TlMnCl}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaLiH}_3$

### Другие важные структурные типы:

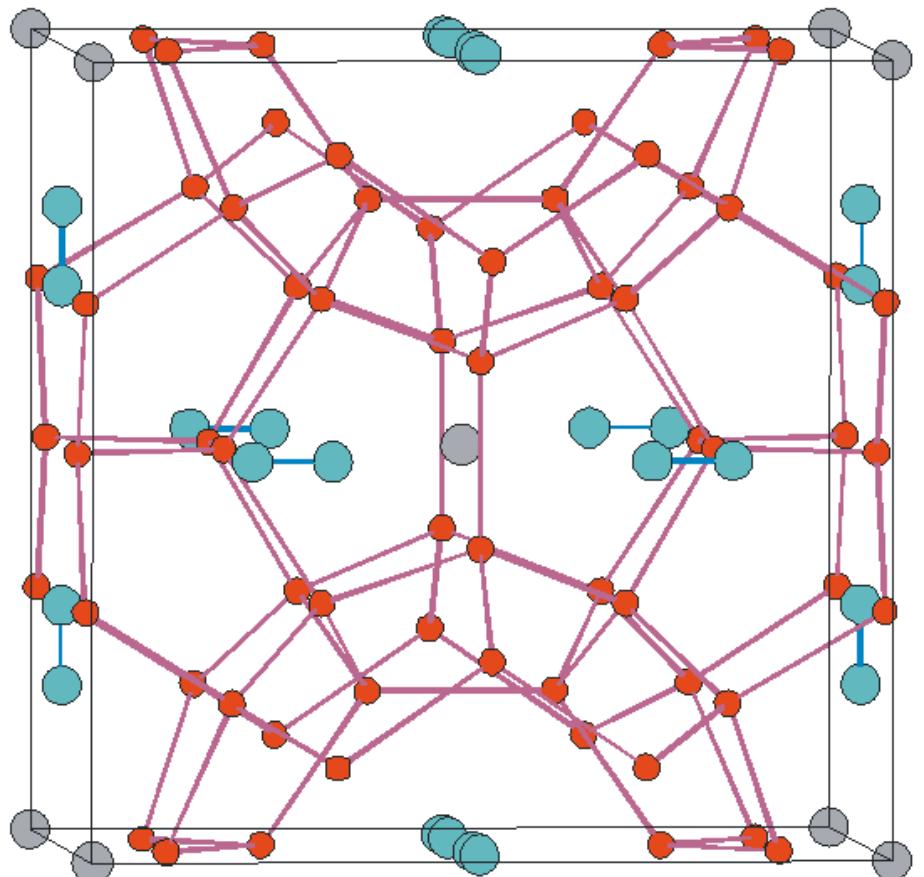
Шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) оксиды и сульфиды

Иодид кадмия ( $\text{CdI}_2$ ) галогениды и халькогениды

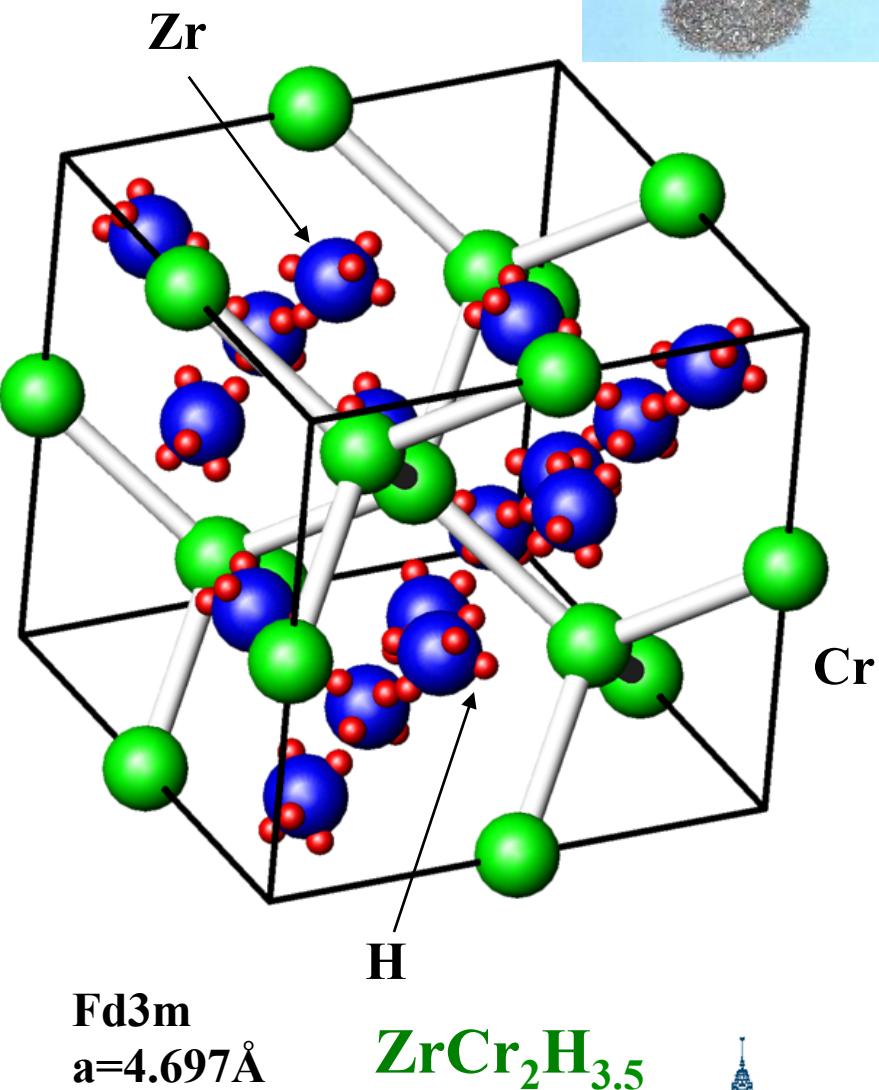
Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) халькогениды и пникиды переходных металлов

Арсенид никеля ( $\text{NiAs}$ ) пникиды, халькогениды, сплавы

# Интеркаляты

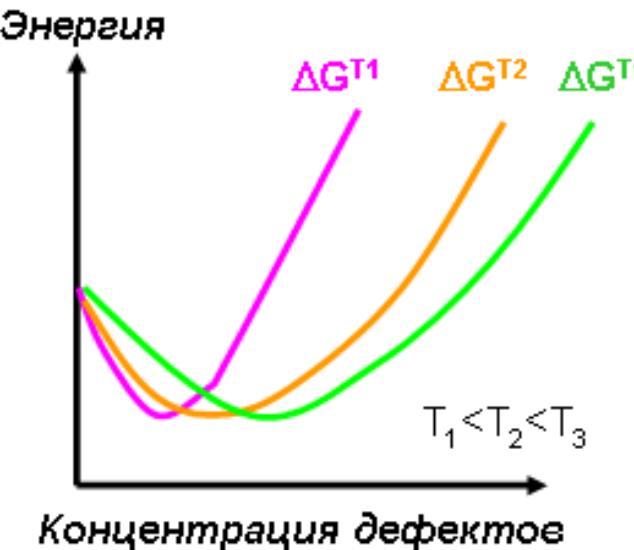
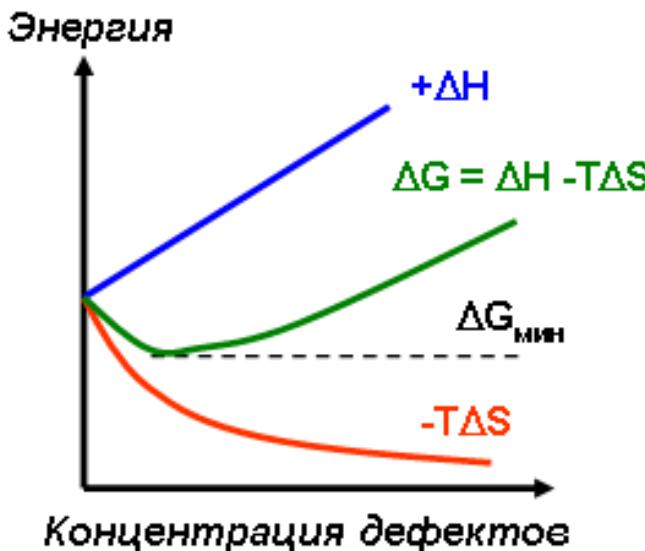


$6.5 \text{ Cl}_2 * 46 \text{ H}_2\text{O}$



Fd3m  
 $a=4.697\text{\AA}$

$\text{ZrCr}_2\text{H}_{3.5}$



$$S = k \ln W$$

Лишь в **гипотетическом, абсолютно химически чистом идеальном кристалле** существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях (0К).

**Реальный кристалл** ограничен гранями и содержит точечные и протяженные дефекты.

**Дефекты** (от лат. *defectus* — недостаток, изъян) — нарушения периодичности кристаллической структуры.

0D, 1D, 2D, 3D дефекты, собственные и примеси, равновесные и неравновесные

**“Кристаллы как люди: именно несовершенства делают их интересными” (Colin Humphreys). Большинство свойств материалов определяются дефектами (искусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСП).**

# Свойства

Состав –  
(Воздействие) –  
(Иерархическая) Структура –  
Свойства

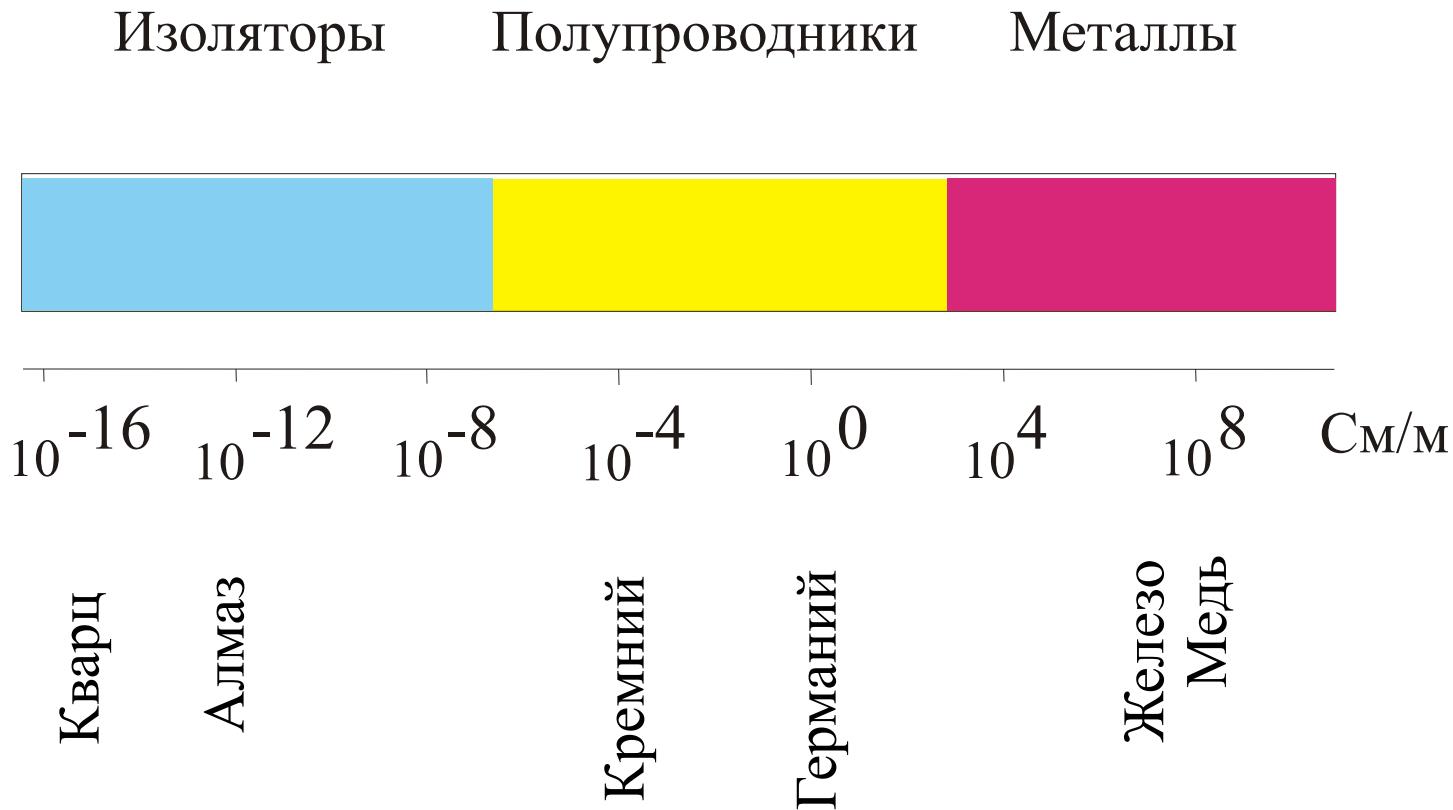


Вещество (состав) – Фаза (состав, структура, фундаментальные свойства) –  
МАТЕРИАЛ (состав, структура, дефекты, фундаментальные и  
структурно-чувствительные свойства)



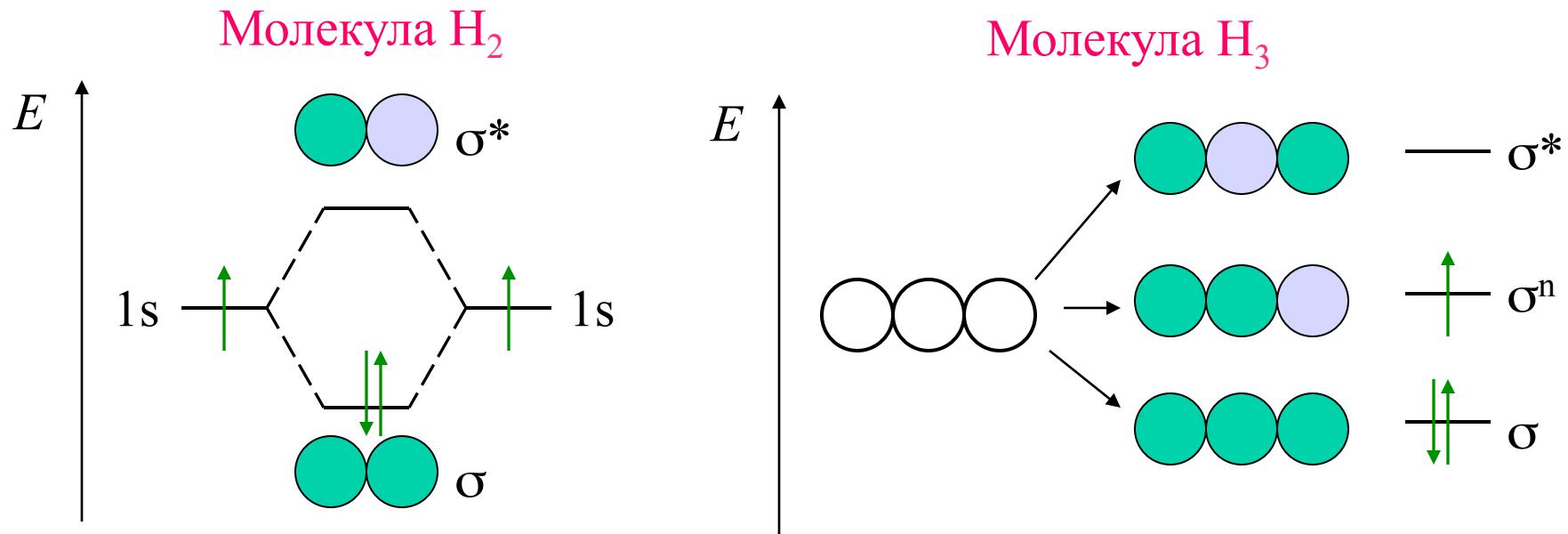
Наличие дефектов в твердом теле – их естественная черта, составляющая, которая предопределяет многие физические свойства кристаллических твердых тел. Контроль типа и концентрации дефектов – способ создания материалов с заданными полезными (иногда говорят функциональными) характеристиками. Исследование и использование корреляций типа «состав – структура - свойства» являются ключевыми для химии твердого тела.

# Шкала проводимости



# МО молекул $H_2$ и $H_3$

От атомных орбиталей к молекулярным орбиталям,  
от молекулярных орбиталей к «кристаллическим  
орбиталям»



$$MO = \text{ЛКАО}$$

Принимают участие только s-орбитали

# Образование зон

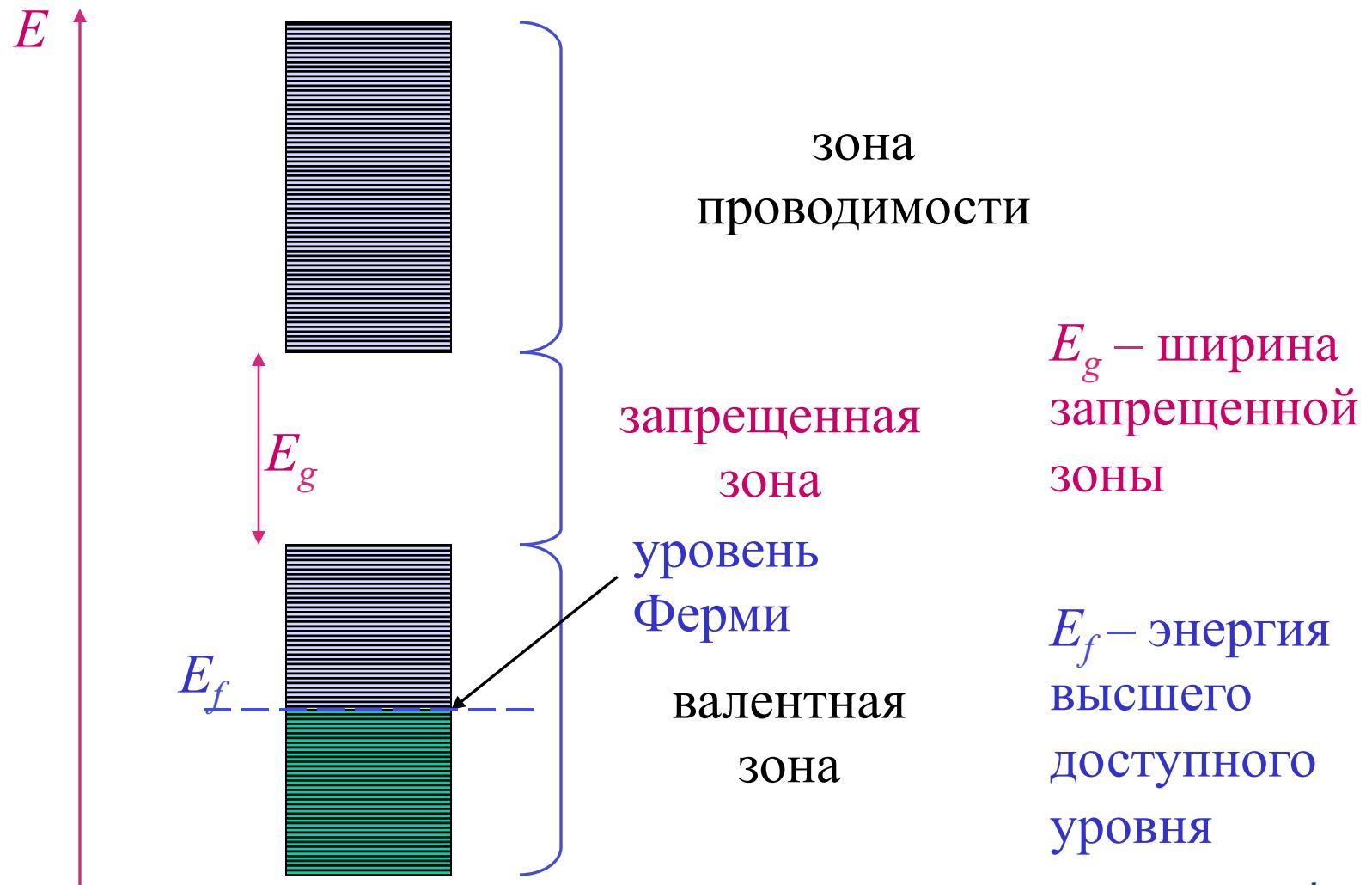
**Зонная структура** дает картину электронного строения твердого тела, позволяющую интерпретировать экспериментальные данные и делать прогнозы.



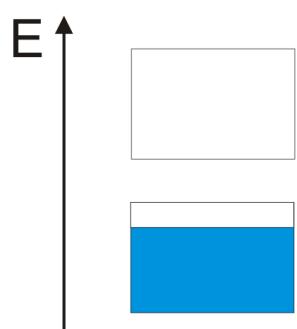
Кристаллические орбитали есть линейная комбинация атомных орбиталей во всей протяженности кристалла



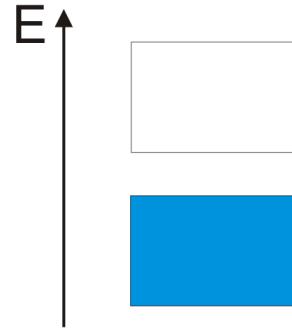
# Зонная структура лития: анализ



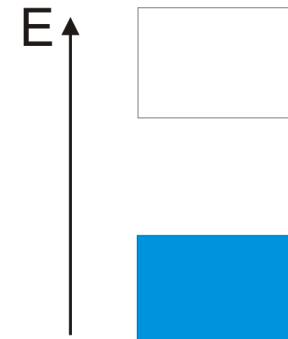
# Металлы, полупроводники и изоляторы



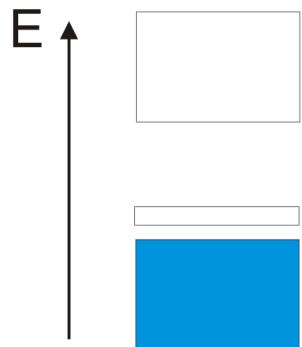
Металл



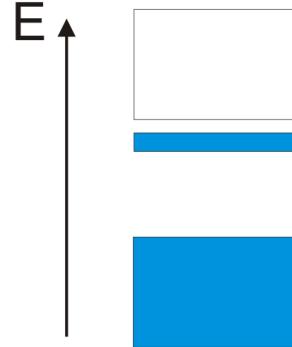
Собственный  
полупроводник



Изолятор



р-допированный  
полупроводник



п-допированный  
полупроводник

# Элементы подгруппы углерода

Элемент	$E_g$ (эВ)	Тип материала
C (алмаз)	6.0	изолятор
Si	1.1	полупроводник
Ge	0.7	полупроводник
Sn (серое олово)	0.1	полупроводник
Sn (белое олово)	0	металл
Pb	0	металл



# Металлы, полупроводники и изоляторы

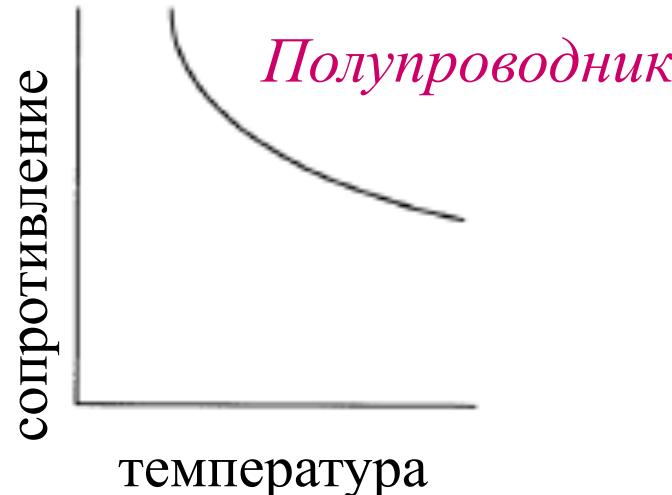
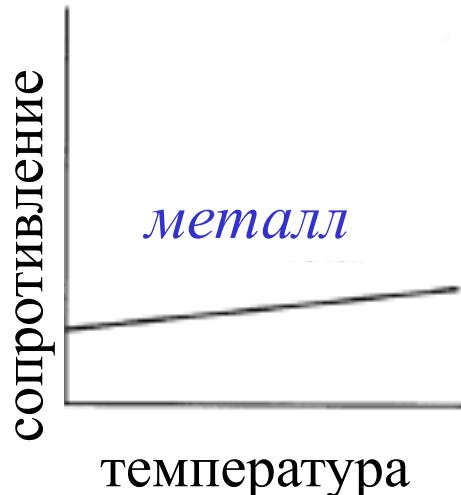
1. В ряду ПС слева направо увеличивается разница между энергиями s- и p-орбиталей
2. В группе ПС сверху вниз уменьшается разница между энергиями s- и p-орбиталей
3. Энергия s-орбиталей валентного уровня и энергия d-орбиталей предыдущего уровня очень близки



1. Все неметаллы стремятся группироваться в верхнем правом углу ПС
2. Все переходные элементы – металлы



# Сопротивление как функция температуры

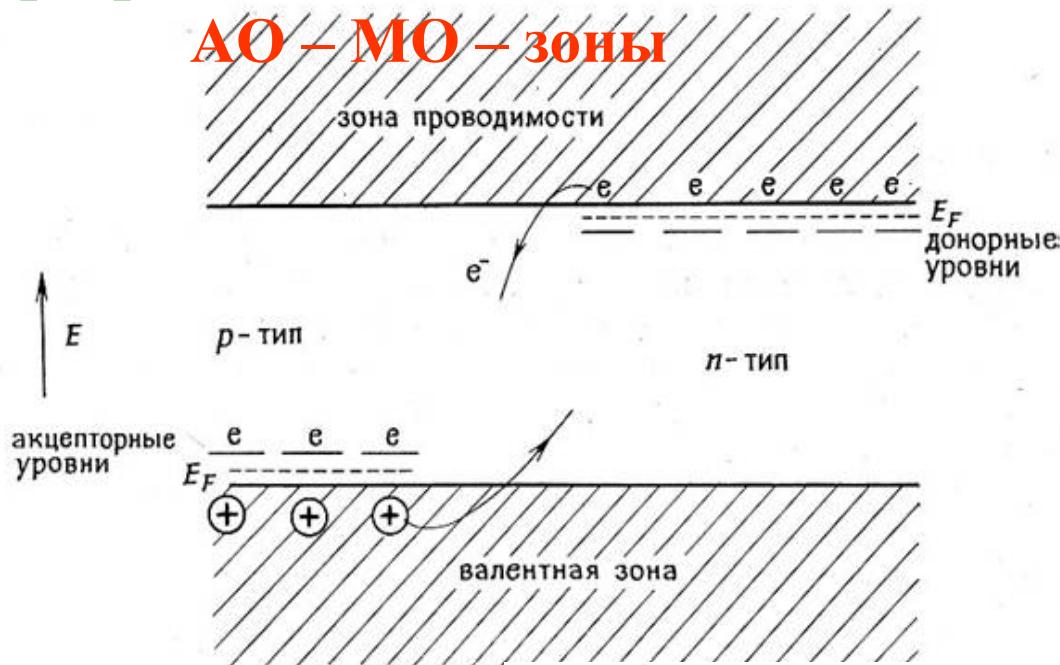


1. Сопротивление металлов увеличивается при нагревании – подвижность носителей уменьшается под действием колебаний решетки («фононы»)
2. Сопротивление полупроводников уменьшается при нагревании – большее число носителей может перейти в зону проводимости

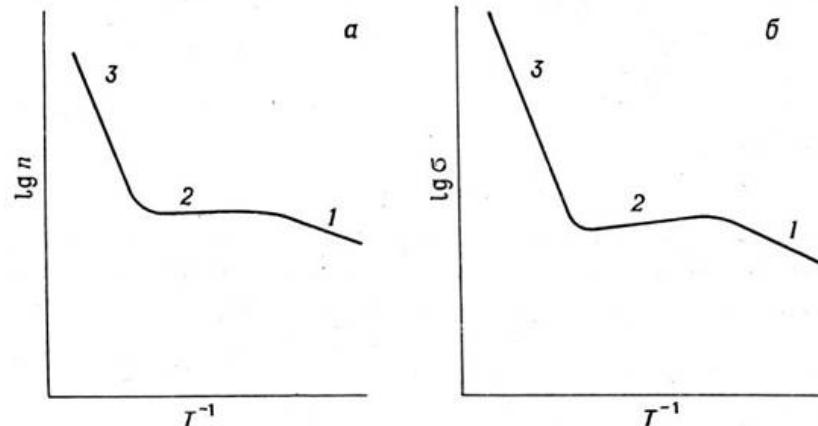
# Легирование полупроводников

«разрыхляющие»

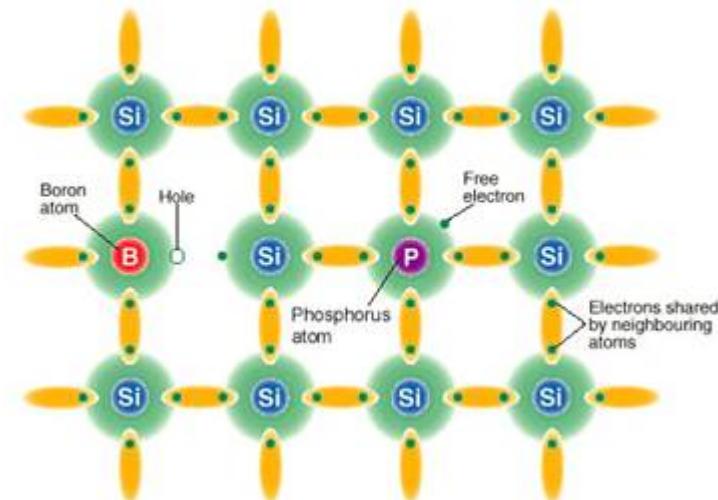
**АО – МО – зоны**



«связывающие»



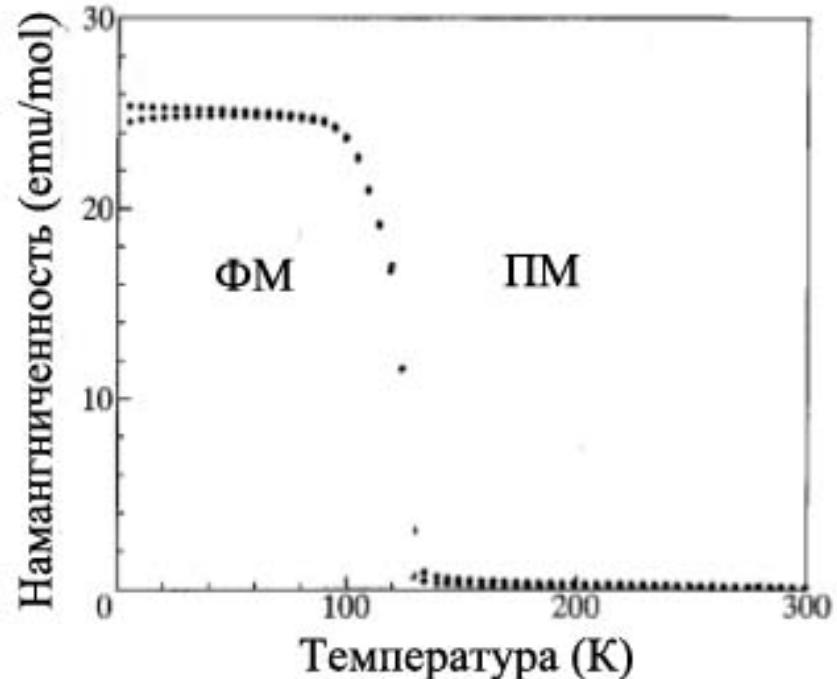
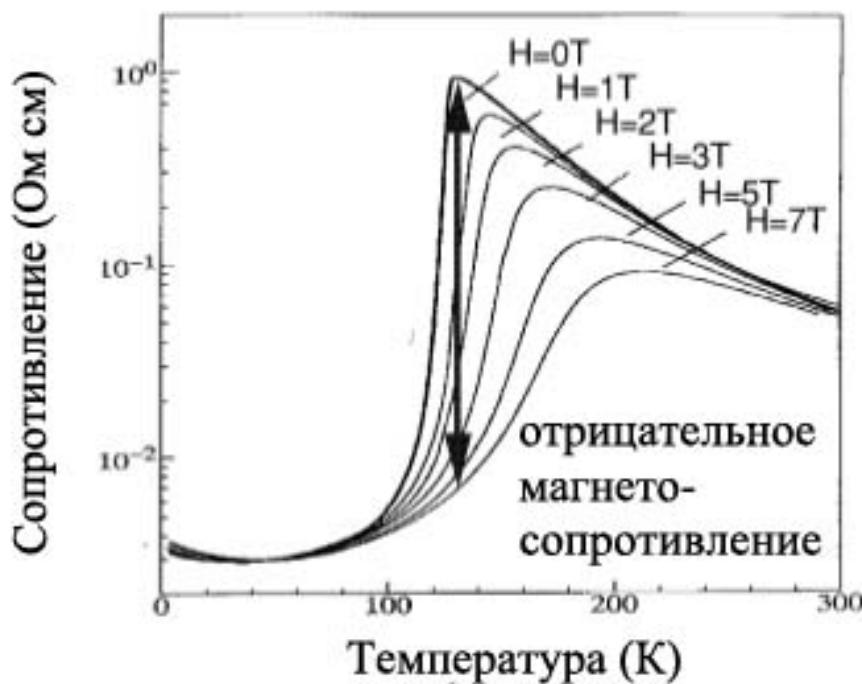
Температурные зависимости электропроводности (б) и концентрации носителей заряда (а) в полупроводниках. 1 — область примесной проводимости; 2 — область насыщения; 3 — область собственной проводимости.



$$P(Si) = P_{Si}^x = P_{Si} + e'$$

$$B(Si) = B_{Si}^x = B_{Si} + h'$$

# Магнетосопротивление



$$MR = [R(0) - R(H)] / R(0),$$

где  $R(H)$  и  $R(0)$  – сопротивления при данной температуре в заданном и нулевом магнитных полях.

ГЕРБЕРТ  
УЭЛС

избранные  
научно-  
фантастические  
произведения

Амниздам · 1959

# “Кейворит”

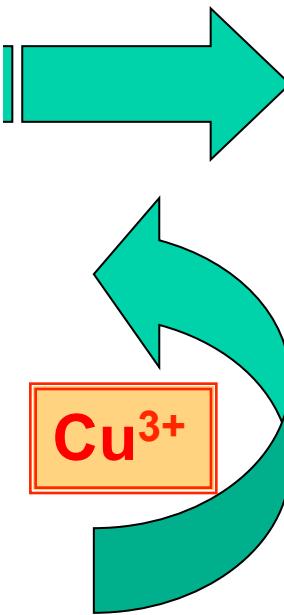
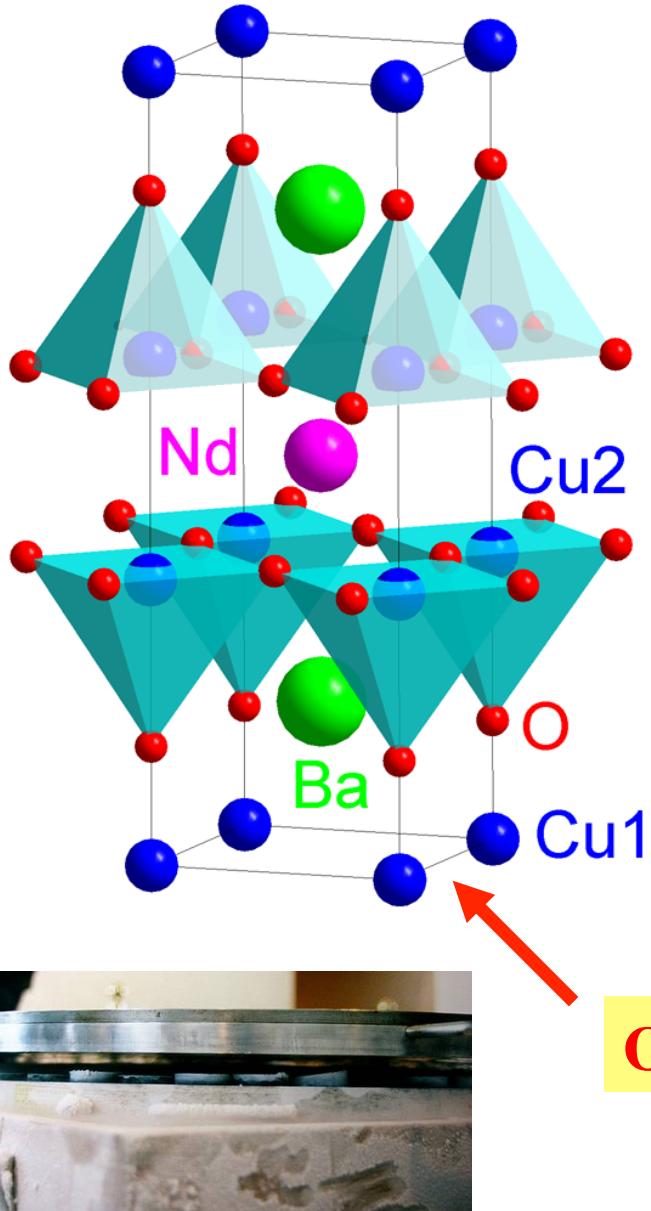


«Первые люди  
На Луне»



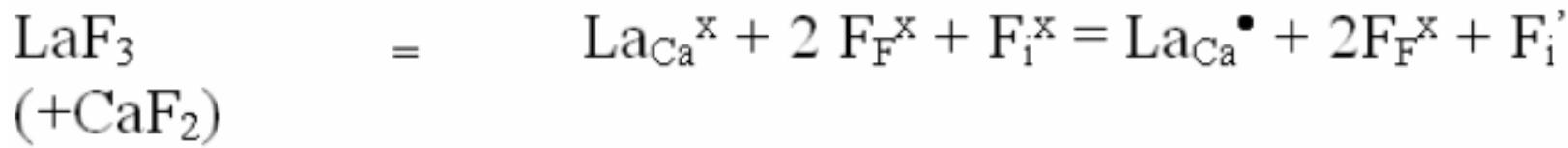
Шар  
антигравитации

# Сверхпроводимость



Магнитная левитация (ISTEC)

# Особенности твердых электролитов



Отличие от жидких электролитов: твердые электролиты представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из «неподвижных» атомов или ионов, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами.

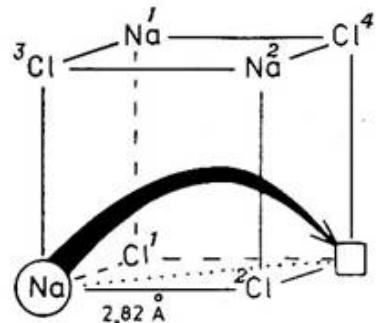


Рис. 13.3. Путь миграции иона  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ .

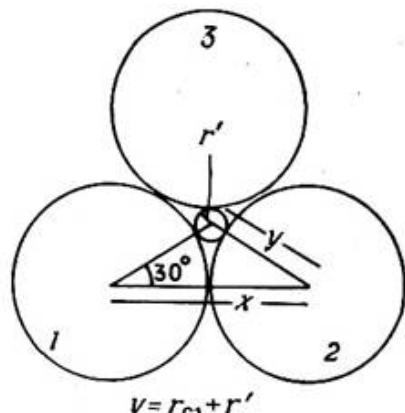
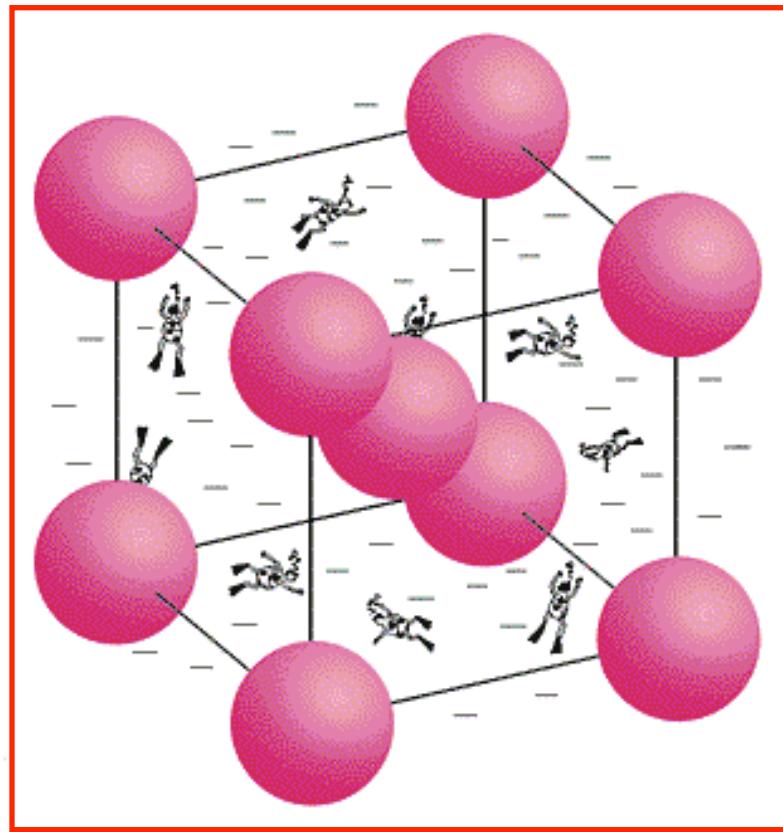


Рис. 13.4. Треугольное междуузлие, через которое должен проходить перемещающийся ион  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ .  $r'$  — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы  $\text{Cl}^-$  с радиусом  $x/2$ .



## NaCl, дефекты по Шоттки

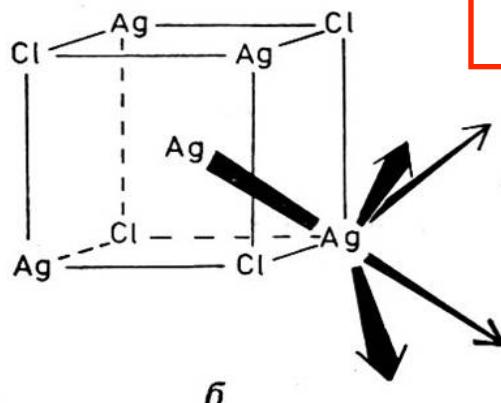
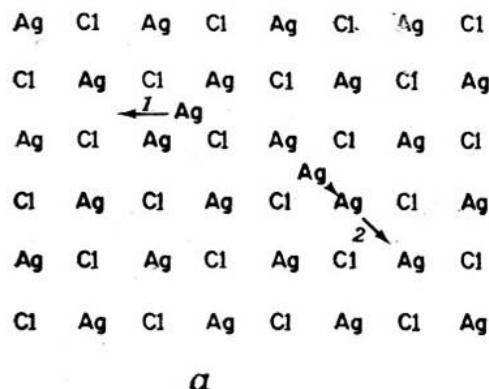
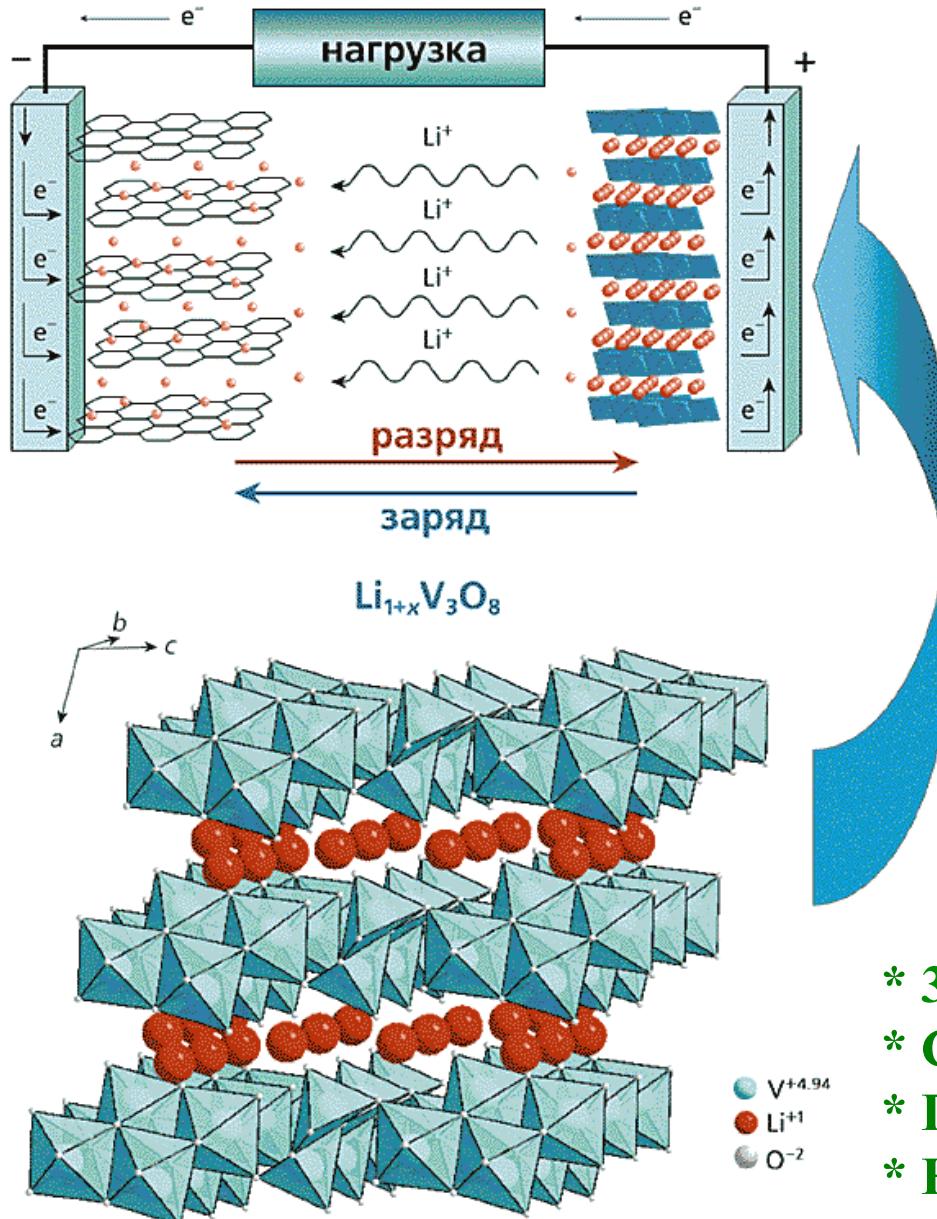


Рис. 13.6. Миграция межузельного иона  $\text{Ag}^+$ : *a* — путем прямого перескока из одного междуузлия в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междуузлие (2); *б* — возможные направления межузельной миграции иона  $\text{Ag}^+$  в  $\text{AgCl}$ .

$$\Delta S_{\text{пл.}}(\text{NaCl}) = 24 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \sim \\ \beta \rightarrow \alpha \text{AgJ} (14.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ \text{«плавление» подрешетки серебра}) \\ + \\ \alpha \text{AgJ} \rightarrow \text{L} (11.3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ \text{разупорядочение J}^-)$$

Диффузия,  
миграция...

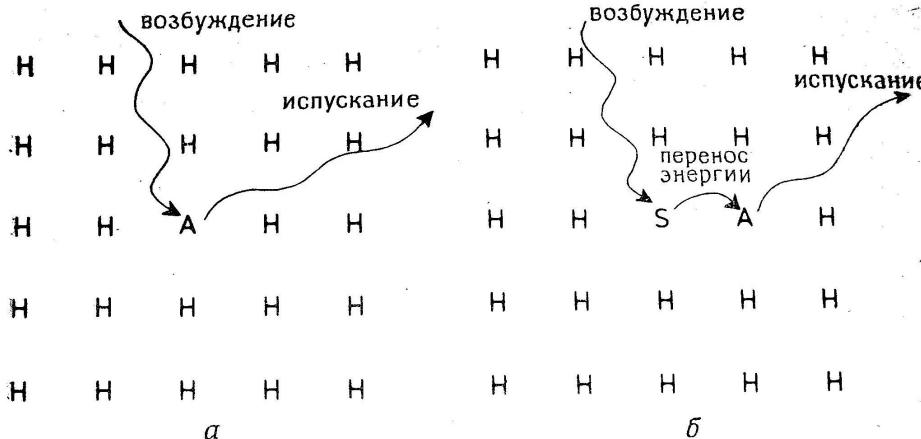
## AgCl, дефекты по Френкелю



- На аккумуляторы
- кислородные сенсоры
- топливные ячейки  
(кислород- и протон-  
проводящие твердые  
электролиты для  
водородной энергетики)

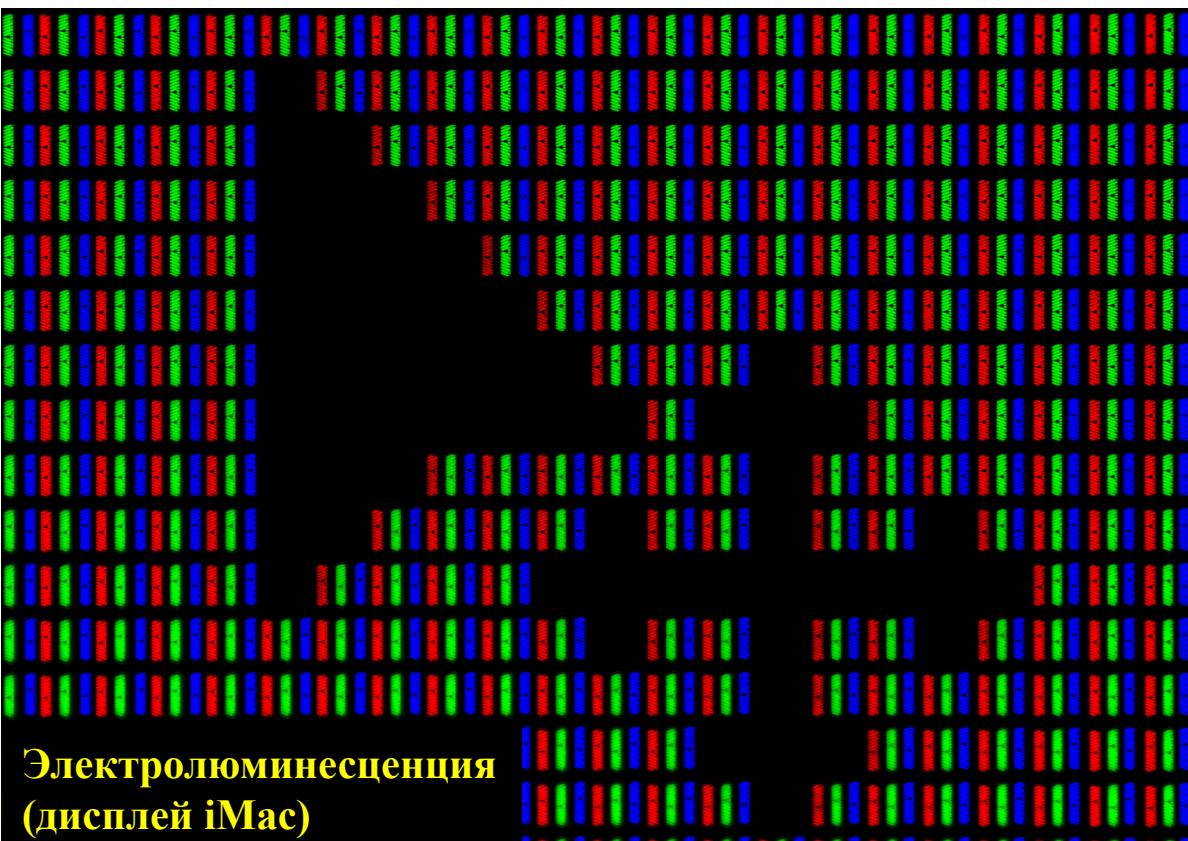
- \* 3d – элемент, смешанная ст.ок.
- \* Структурные плоскости, каналы
- \* Подвижные ионы  $Li^+$ , « $H^+$ » ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ )
- \* Нестехиометрия

# Люминесценция



## Фотолюминесценция

*a* — в кристаллическую решетку основы Н введен активатор А; *б* — в кристаллическую решетку основы Н введены активатор А и сенсибилизатор S.



Электролюминесценция  
(дисплей iMac)

## Радиолюминесценция (тритий)



# Биомиметика

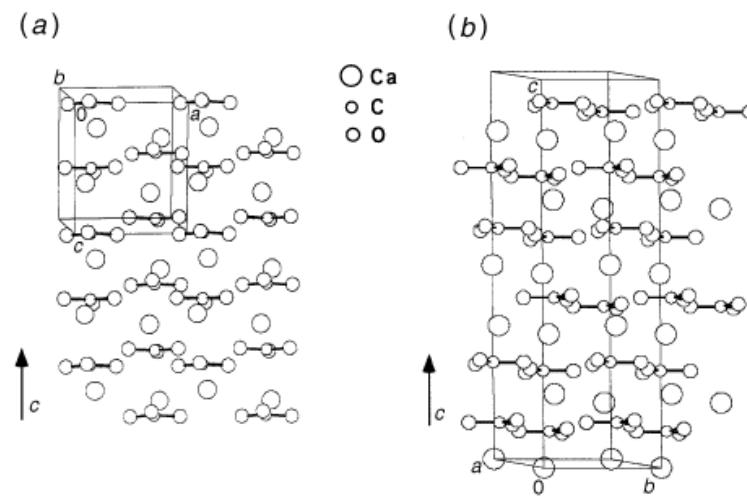
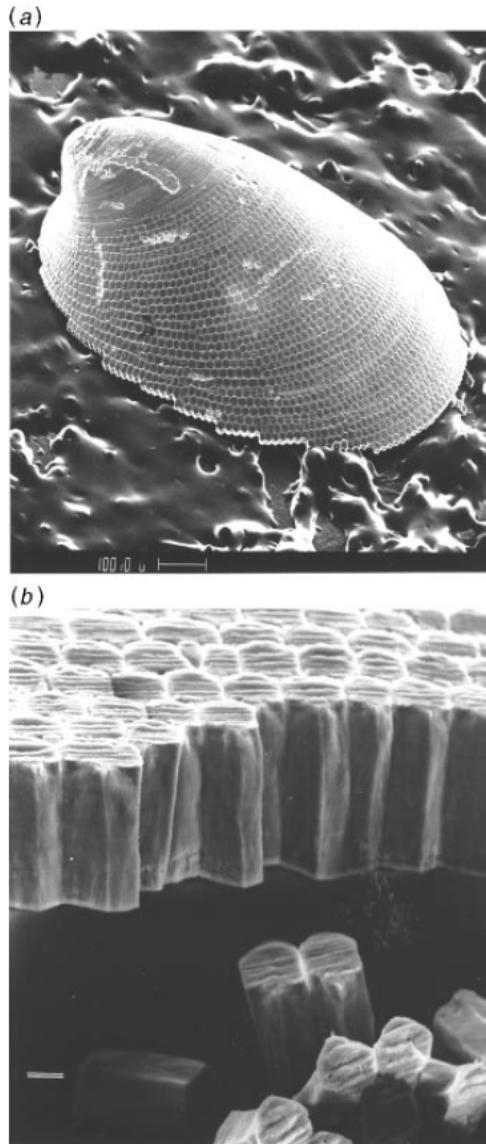
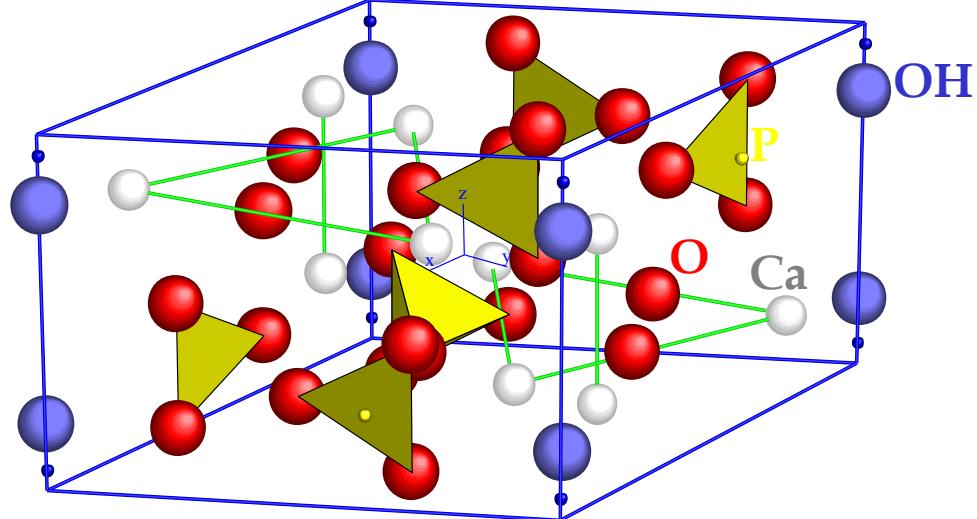


Fig. 3 Crystal structures of (a) aragonite and (b) calcite. Note that the  $c$  axis has been tilted out of plane by 5° to improve perspective.

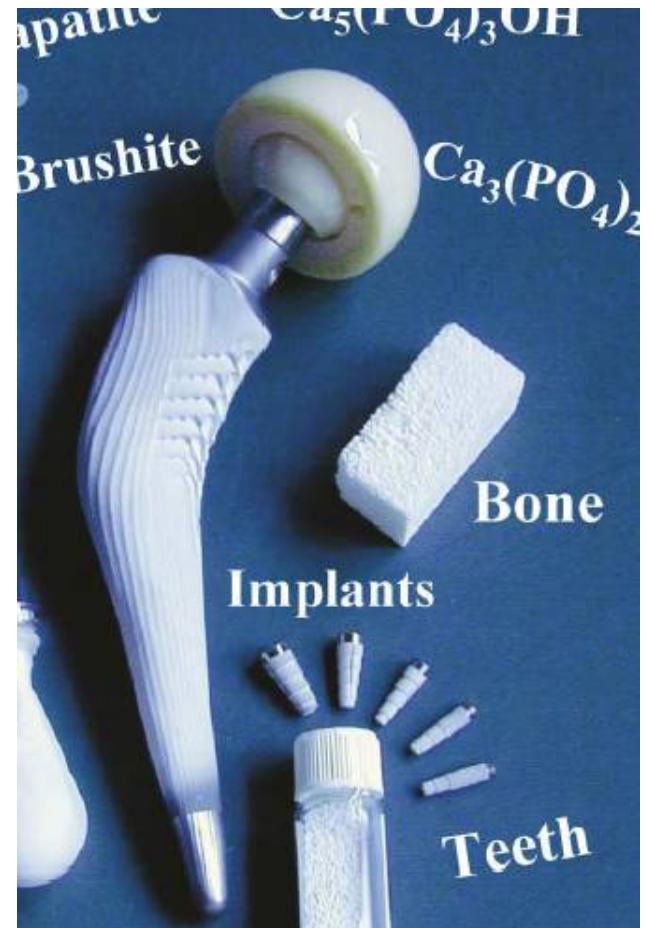
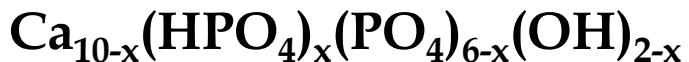


Fig. 4. SEM image showing half of an equatorially notched fluoroapatite-gelatine spheroid. Scale bar is 10 μm. Reproduced with permission from *Chemistry of Materials* [30]. Copyright 2001 American Chemical Society.

# Биокерамика

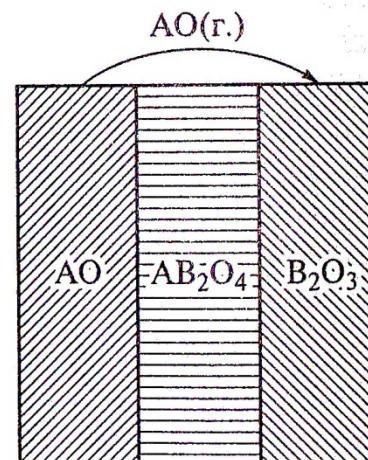
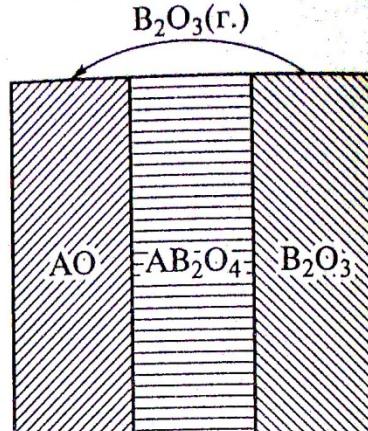
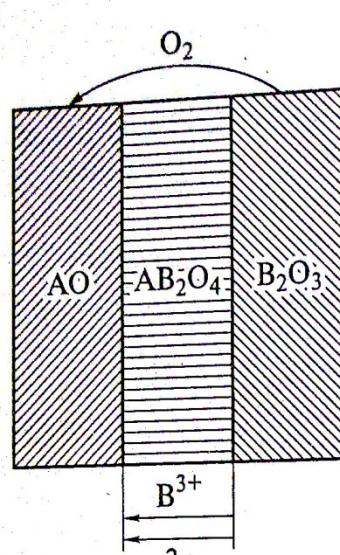


$$\text{P}6_3/m \quad a = 9.422 \text{ \AA} \\ c = 6.880 \text{ \AA}$$



Изменение состава - биосовместимость

# Кинетика твердофазных реакций



Скорость ~ площадь  
поверхности  
контакта ( $\tau$ )

×

форма  
поверхности

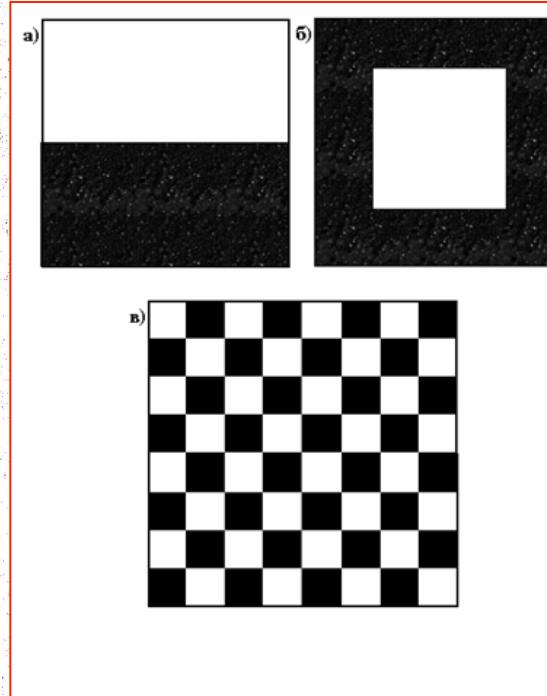
×

активность  
реагентов

×

соотношение  
диффузии и  
кинетики

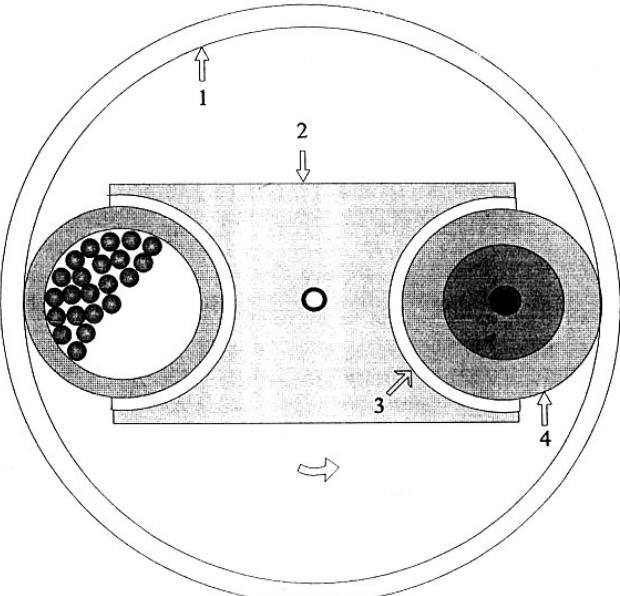
- Т,  $\tau$
- УЗ,sonoхимия
- микроволны
- механохимия



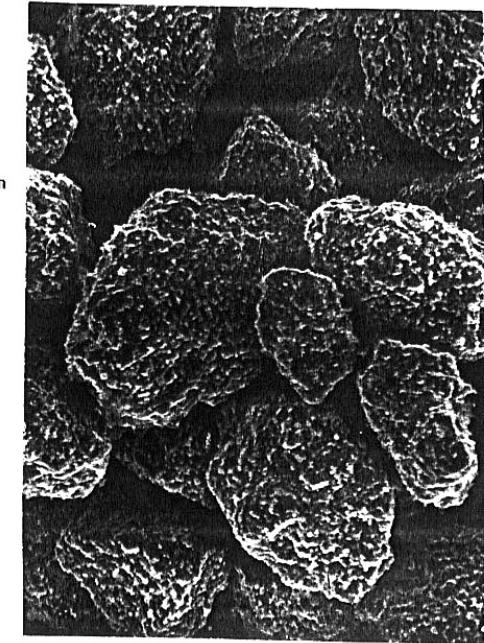
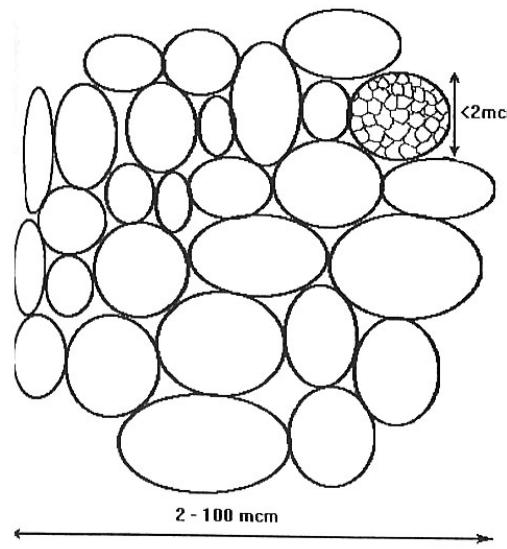


Кинетика твердофазных реакций отличается принципиально от кинетики химического взаимодействия отдельных атомов и молекул тем, что при твердофазных (гетерогенных) взаимодействиях в химическом превращении участвует огромное количество молекул и атомов, составляющих отдельные реагирующие друг с другом фазы. Поэтому в уравнения включается параметр площади контакта частиц вместо параметров соударения отдельных молекул в «обычной» кинетике химических реакций.

# Помол-формование-спекание (керамика)



Мельница планетарного типа



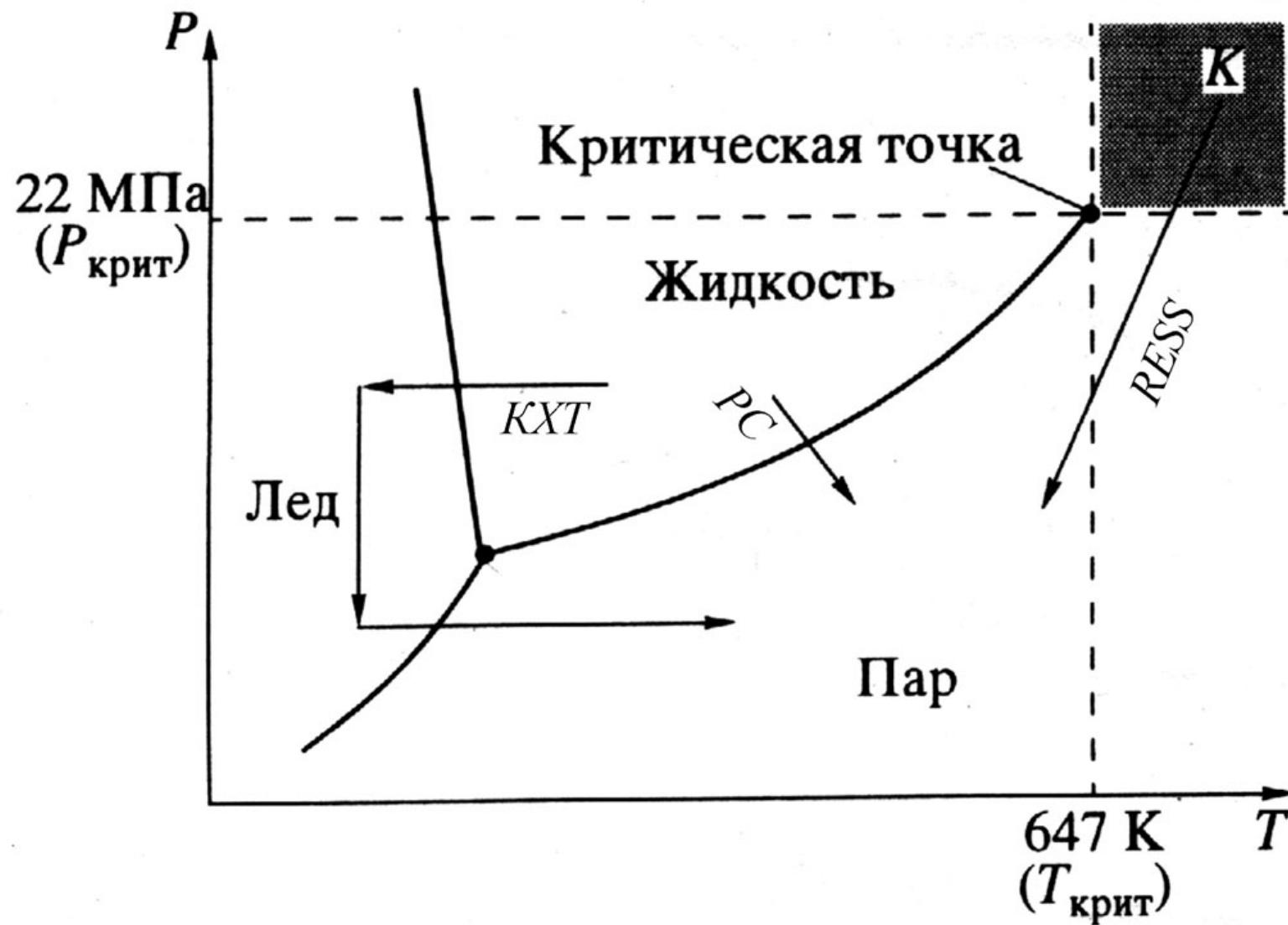
Агрегаты субмикронных частиц

спекание

формование

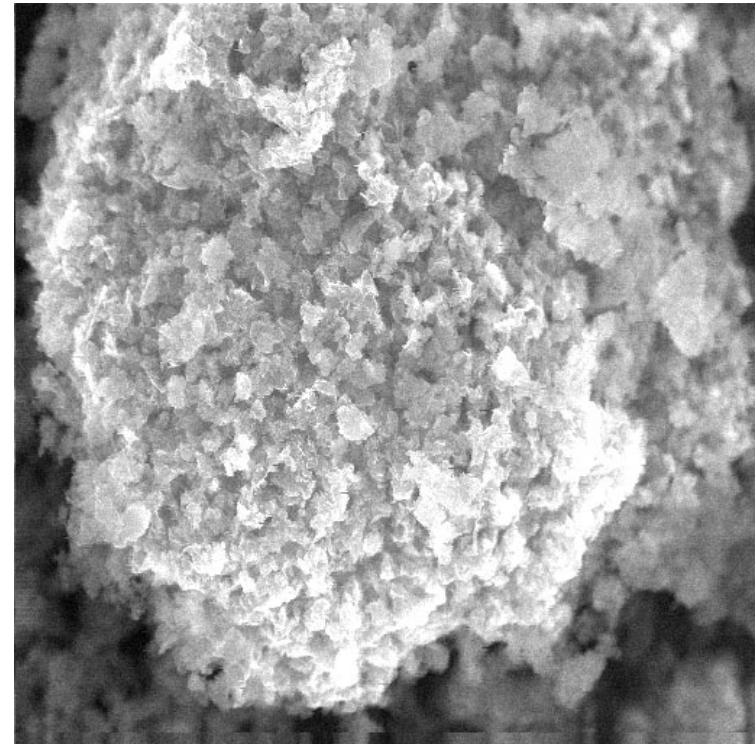
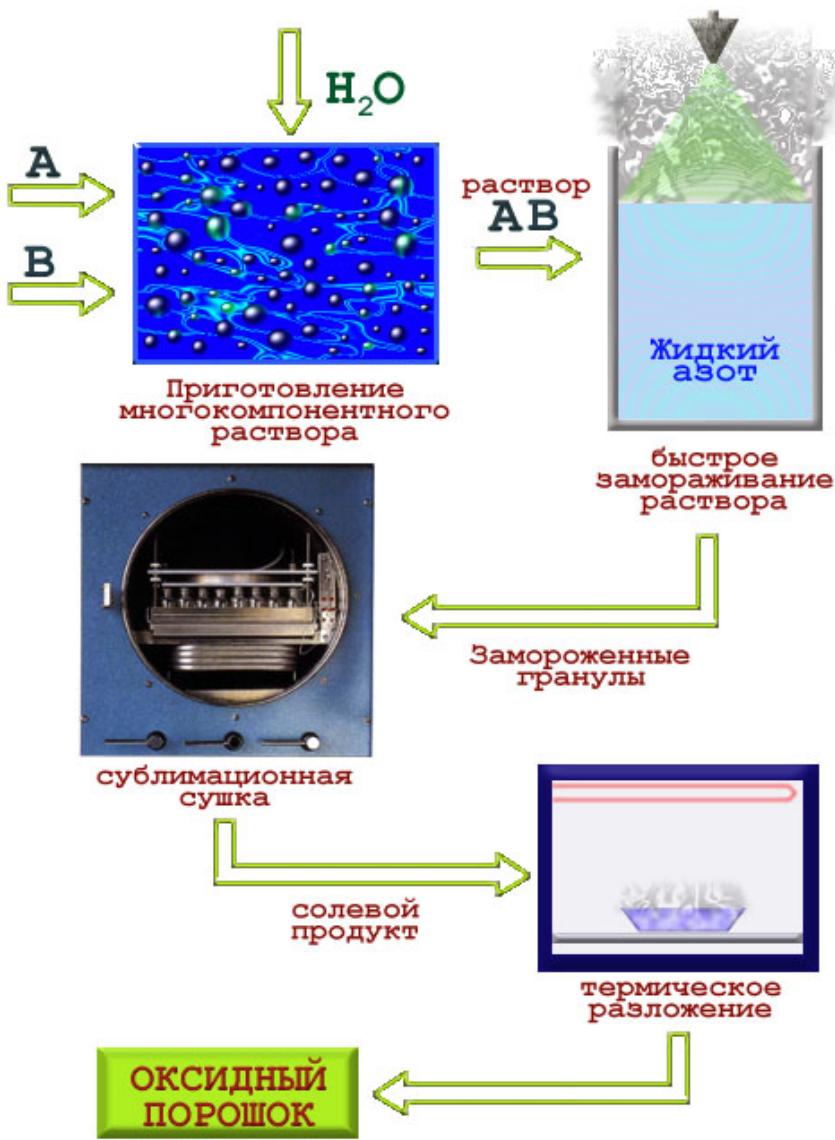
«зерна»+перешейки+поры

# Методы химической гомогенизации

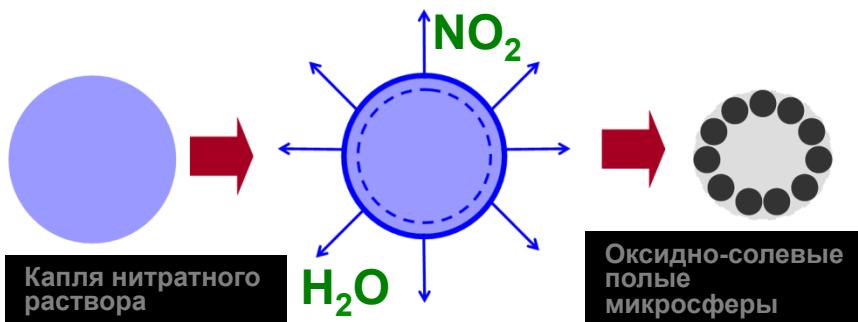
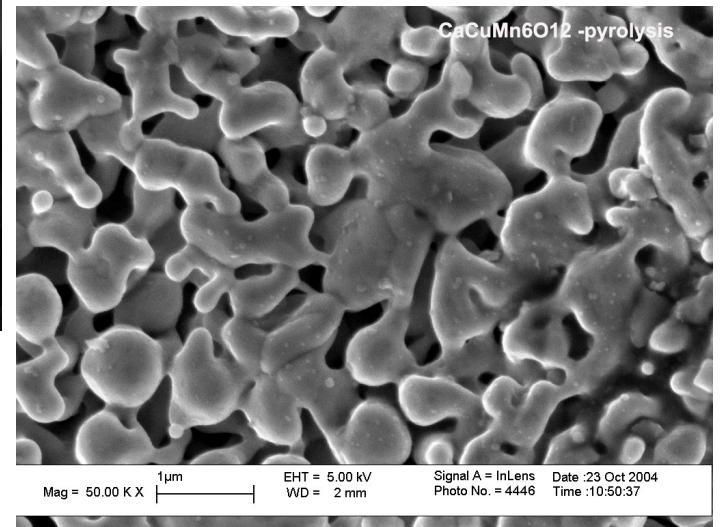
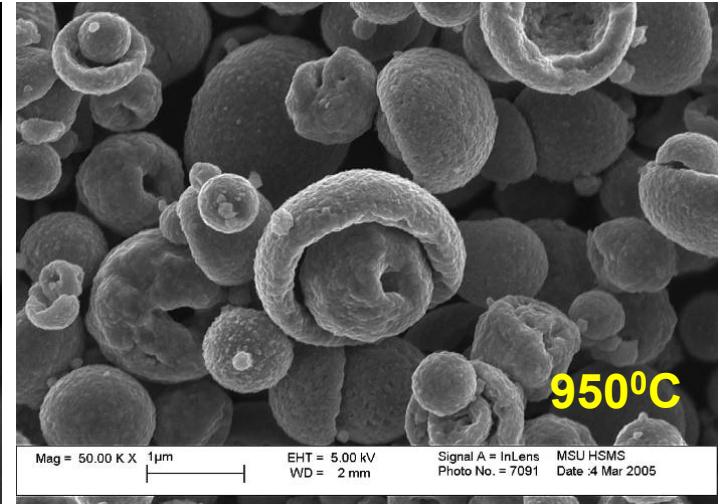
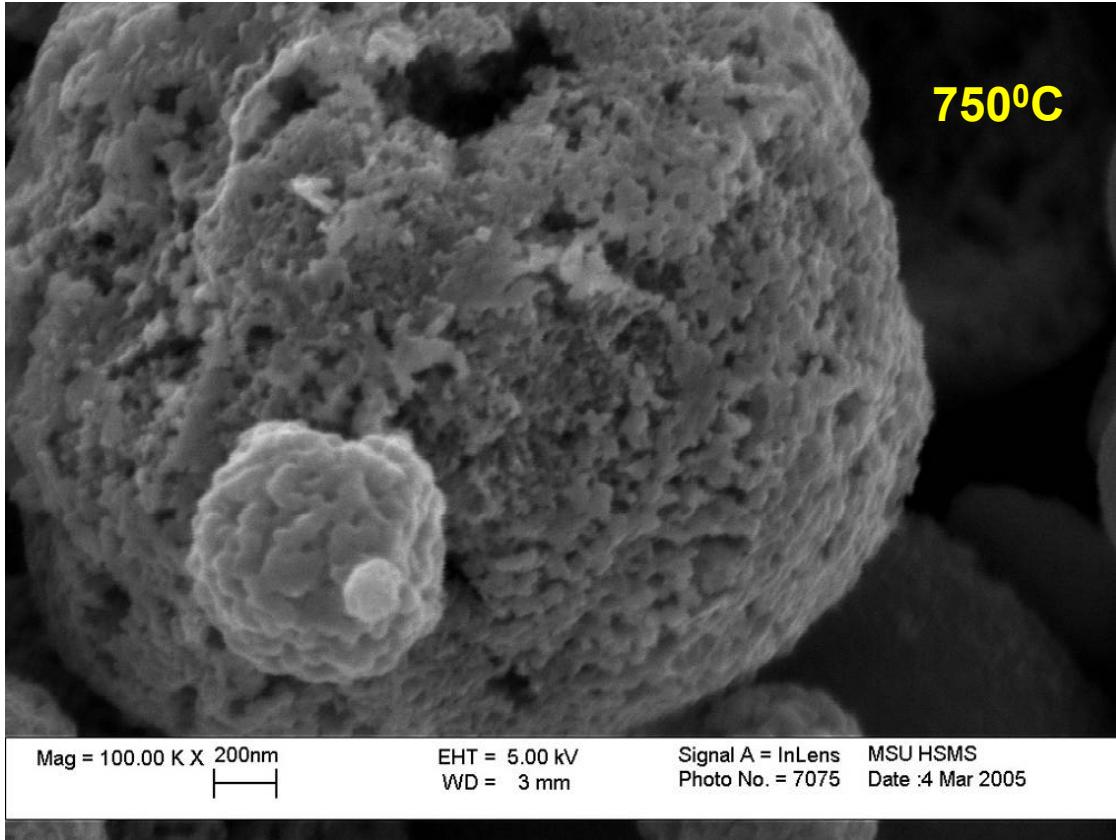


# Сублимационная сушка

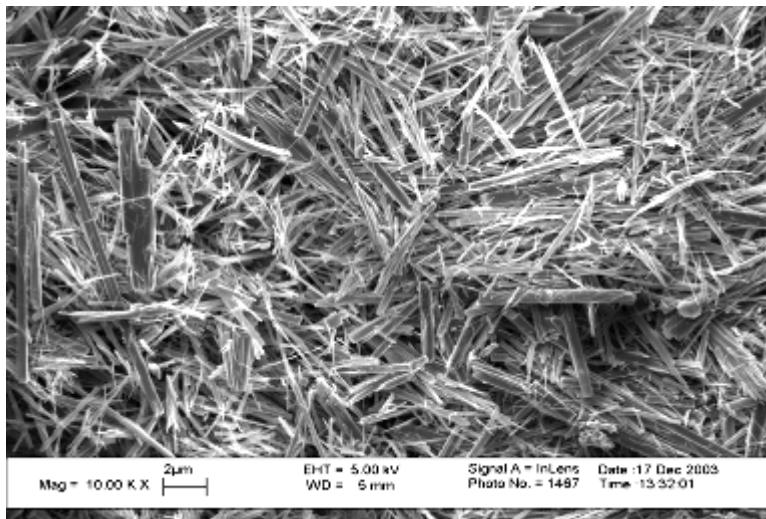
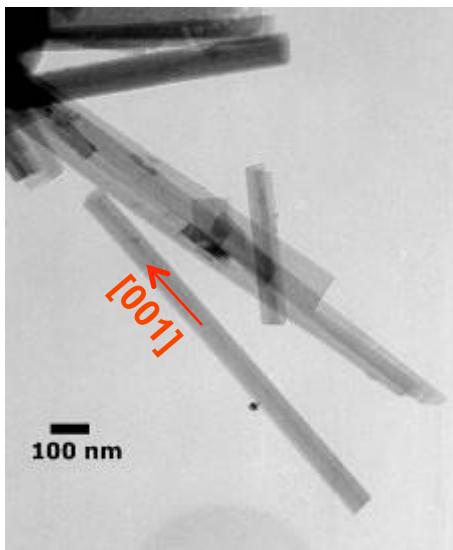
## СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



# Пиролиз аэрозолей

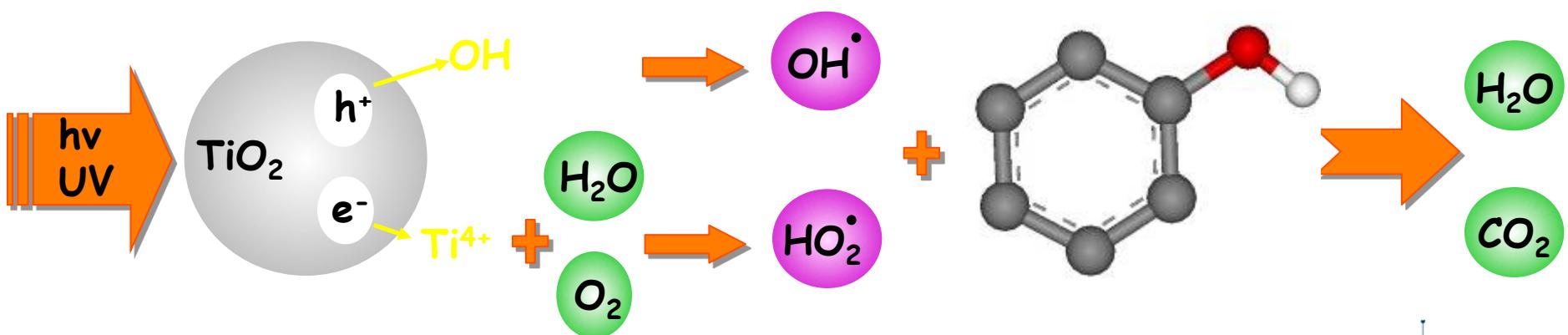


# Гидротермальная обработка

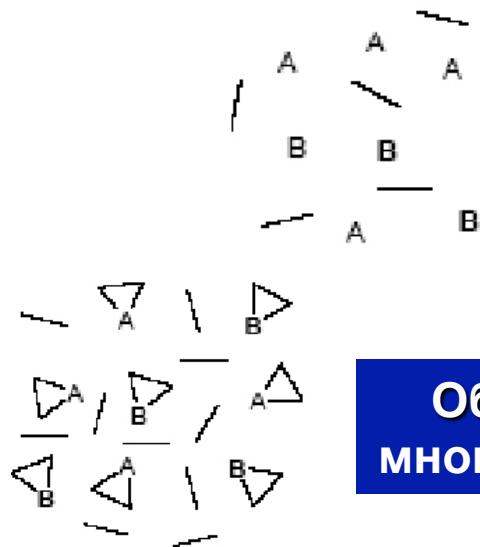


TiO<sub>2</sub>,

контроль pH  
вода  
150-250°C



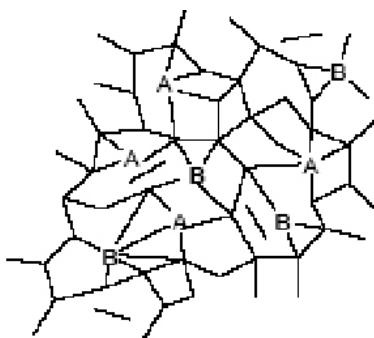
# Золь-гель метод



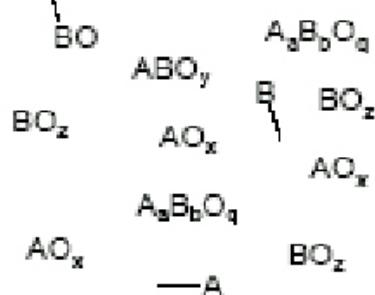
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

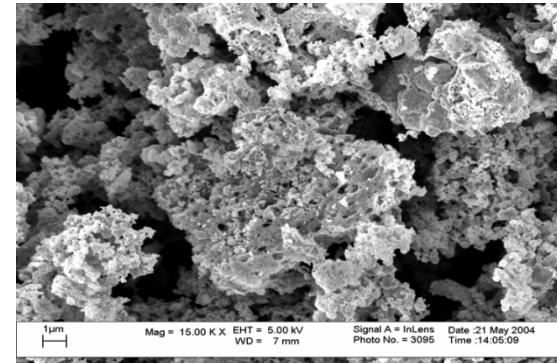
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами



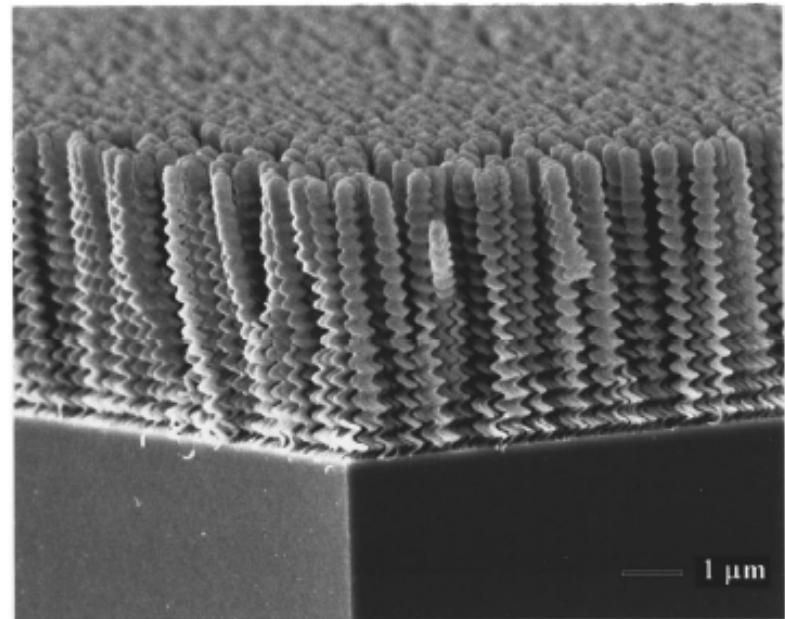
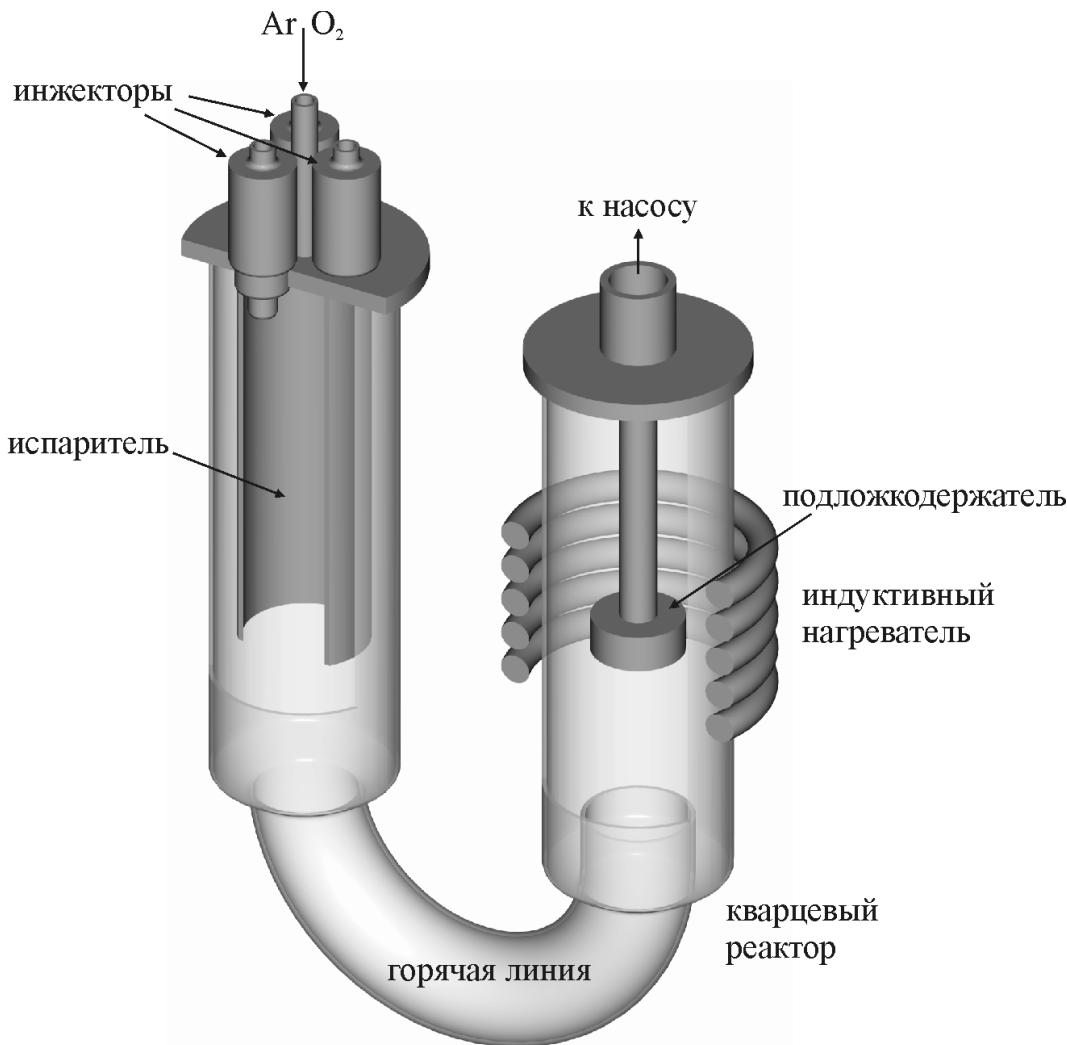
Термическое разложение



Получение материалов

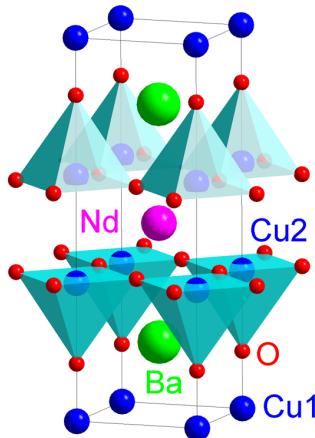


# MOCVD

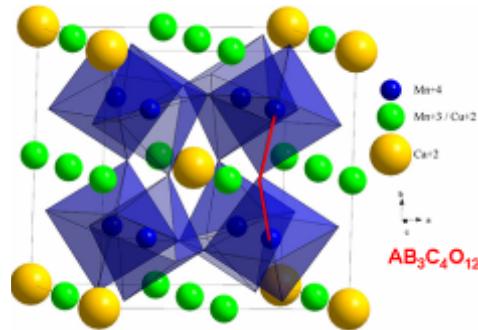


**Осаждение из паровой фазы с использованием  
летучих металлорганических соединений**

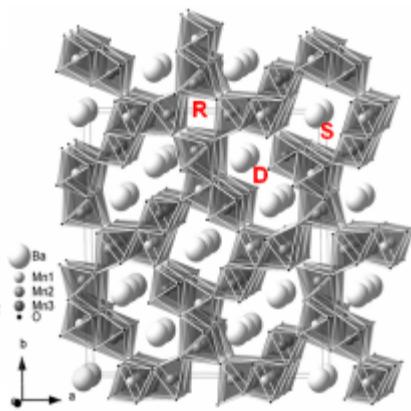
# Сложные оксиды на кафедре



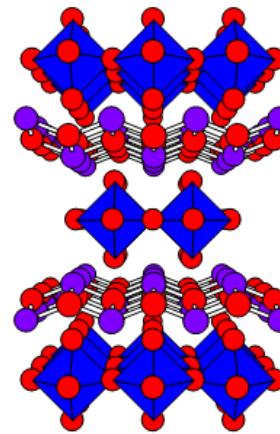
ВТСП купраты



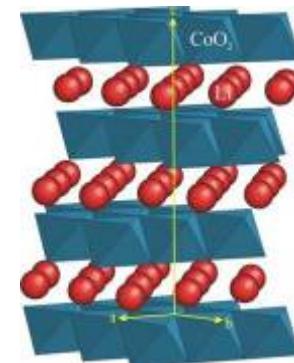
КМС-мanganиты



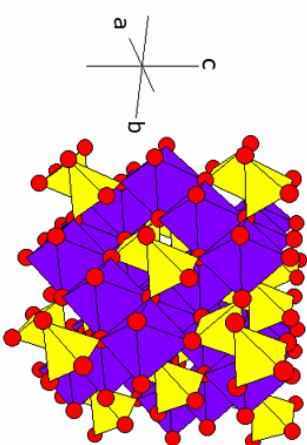
Каркасные манганиты



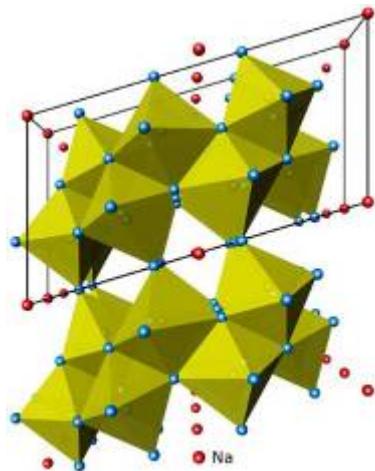
BiMeVOx



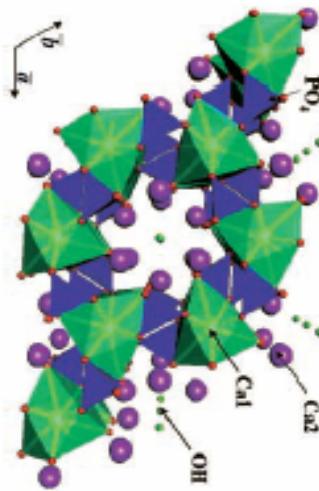
Кобальтиты



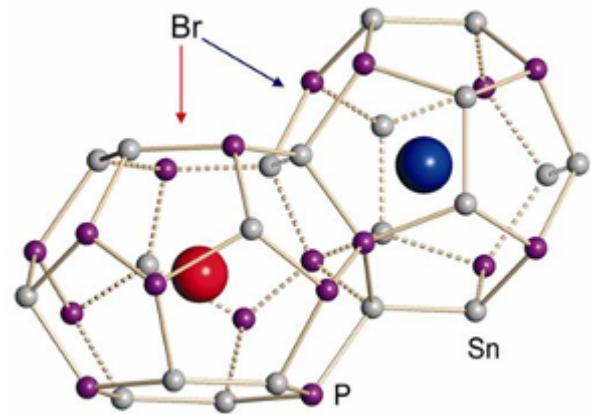
Ферраты



Титанаты, цирконаты



Фосфаты



Пникиды (супрамолек.)



**Заниматься наукой следует на кафедре неорганической химии уже с 1 курса. При всем многообразии выбор очевиден – современная химия на нашей кафедре.**

**Узнать больше о кафедре и выдающихся научных группах можно здесь:**

[http://www.inorg.chem.msu.ru/index\\_r.php](http://www.inorg.chem.msu.ru/index_r.php)

# Основная литература

- А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
- Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
- О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
- У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.