

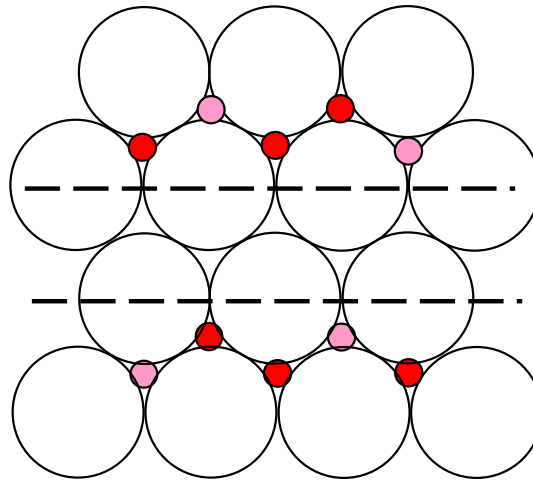
Строение кристаллических веществ
и материалов

Лекция 12

**Бинарные и тройные соединения
(продолжение)**

1. Слоистые бинарные соединения

часть пустот
заполнена послойно
($x+0+x+0+\dots$)



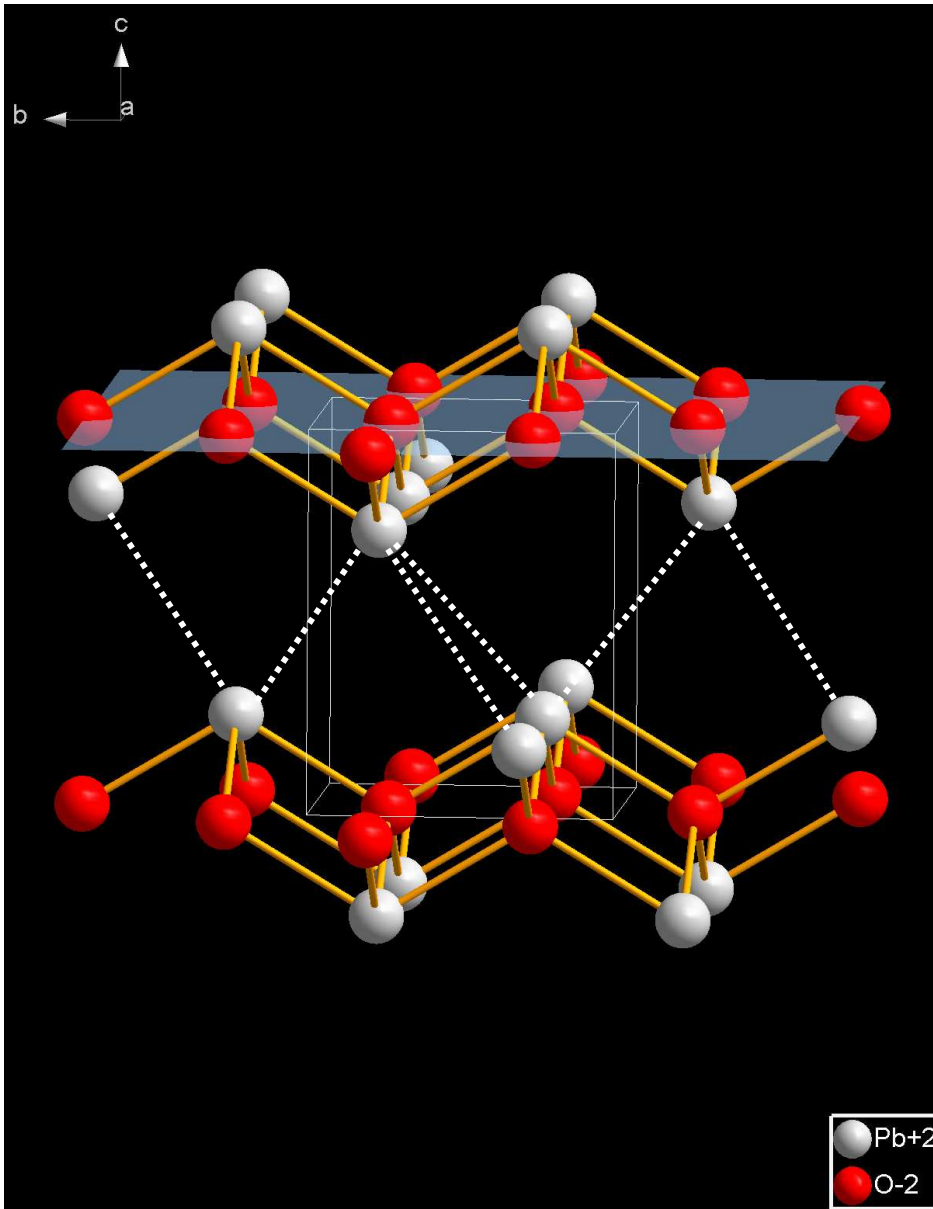
Кулоновское притяжение $M-X$

слабые межслоевые
взаимодействия $X\dots X$

Кулоновское притяжение $M-X$

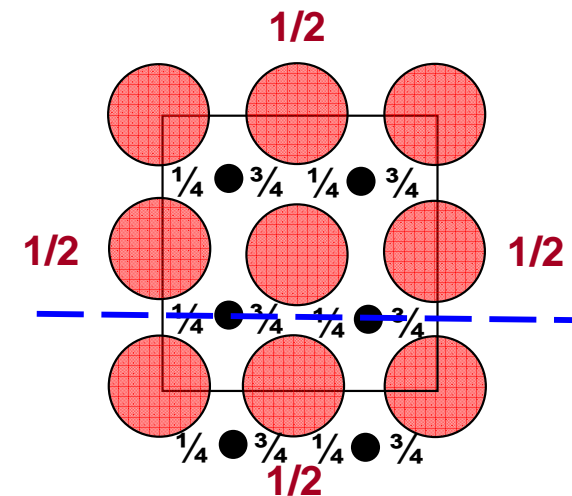
PbO

Pb – Pb 3.97 Å (в слое)
3.84 Å (между слоями)
Pb – Pb в металле 3.49 Å

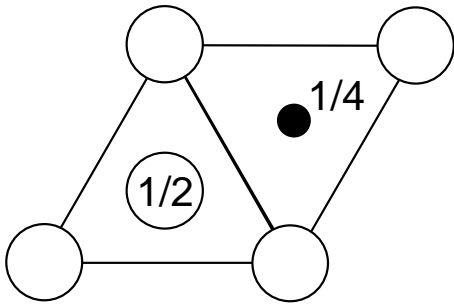


проекция вдоль *a*

LiOH: анти-PbO,
H-связи между слоями
(ГЦК OH⁻, Li⁺ послойно
в 1/2 тетраэдрич. пустот)



Слоистые структуры MX_2



Тип CdI_2 : ГПУ анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот

... **A c B A c B** ... (двухслойный CdI_2)

MCl_2 , MBr_2 , $Mg(OH)_2$ (брусит), TiS_2 и др.

... **A c B C a B A c B** ... (четырёхслойный CdI_2)

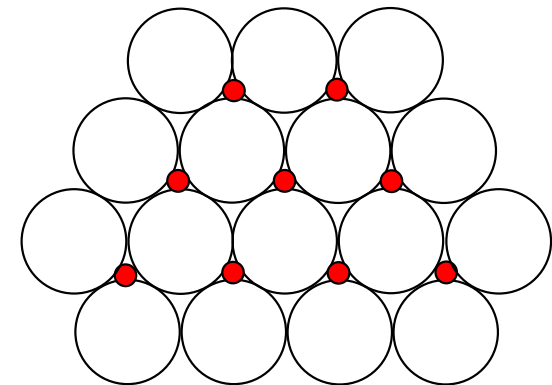
} **ПОЛИ-ТИПЫ**

Тип $CdCl_2$: ГЦК анионов, катионы послойно заполняют половину октаэдрических пустот ... **A c B C b A B a C A c B** ... (шестислойный) MCl_2 , $M(OH)_2$ ($M = 3d$ -металл), $TaSe_2$.

Cs_2O : анти- $CdCl_2$

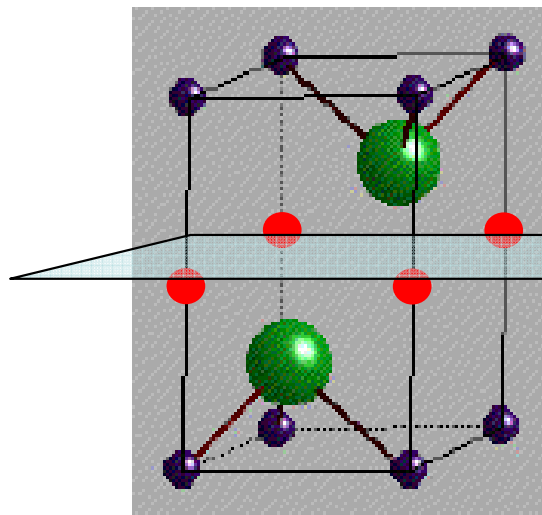
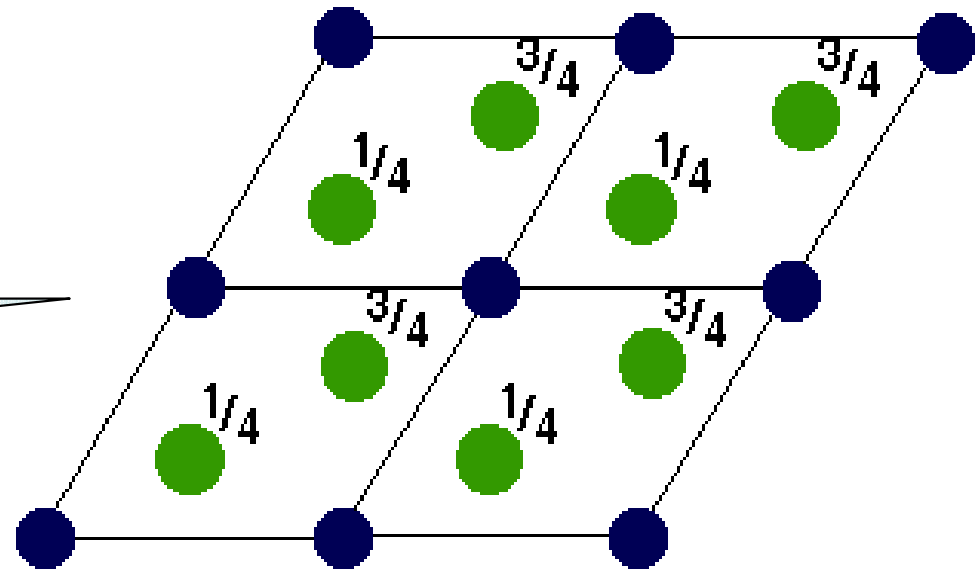
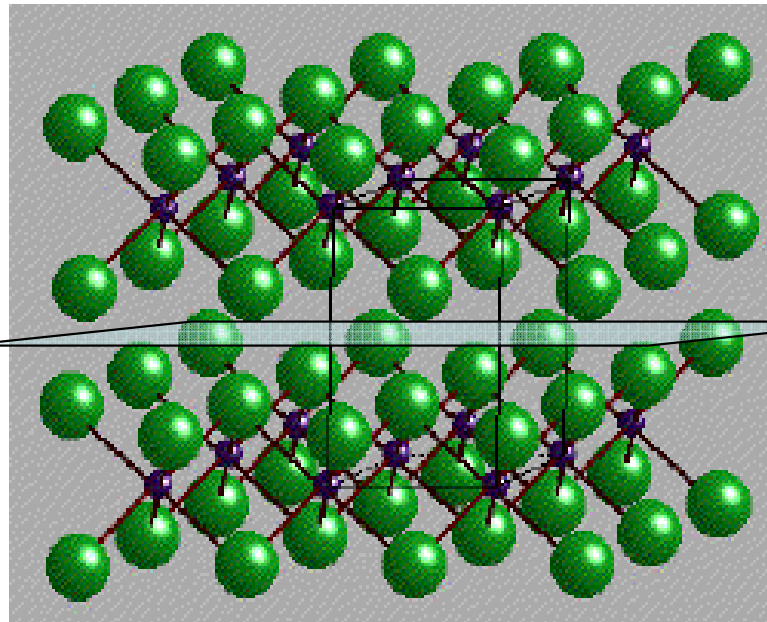
Тип $2H-MoS_2$: трехатомные слои с ПГ-расположением анионов, катионы заполняют половину тригонально-призматических пустот:

... **A b A B a B A b A** ...



атомы металла в пустотах — по мотиву плотнейшего гексагонального слоя

Сравнение структур CdI_2 и NiAs

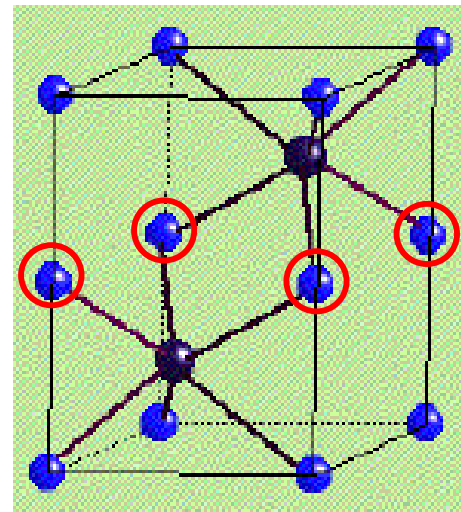


Comparison

CdI_2

vs

NiAs



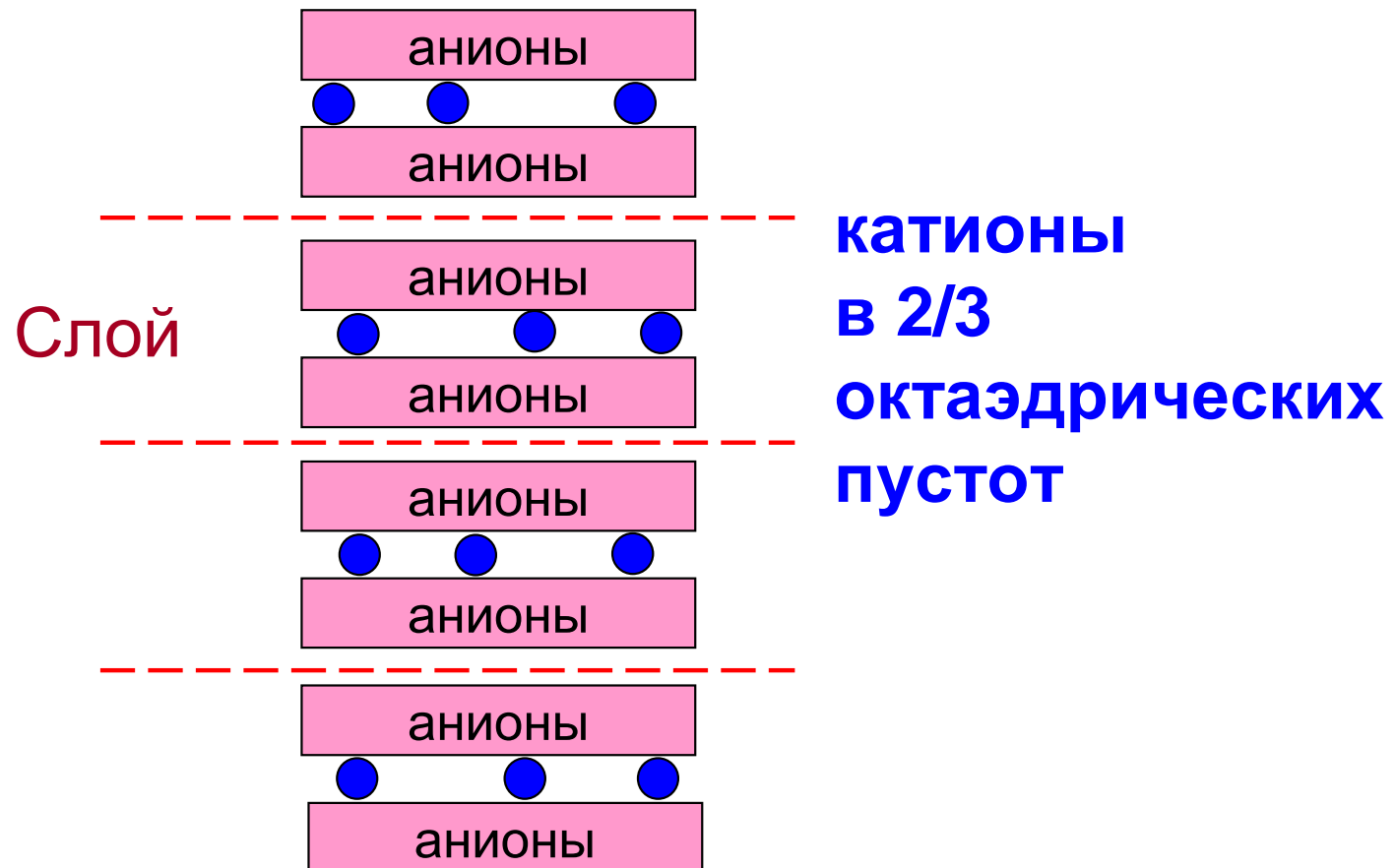
слоистая
(«гетеродесмическая»)

непрерывная
(«гомодесмическая»)

Слоистые структуры MX_3 :

$FeCl_3$ (BiI_3 , $CrCl_3$, $Al(OH)_3$ и др.): ГПУ анионов, **корундовый слой** из катионов в октаэдрических пустотах через слой: $2/3+0+2/3+0\dots$

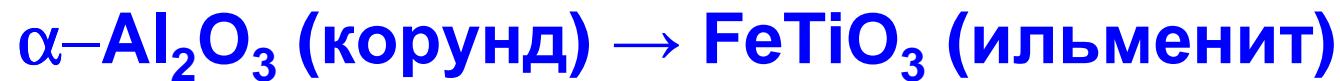
$AlCl_3$: тот же слоистый мотив в моноклинном кристалле



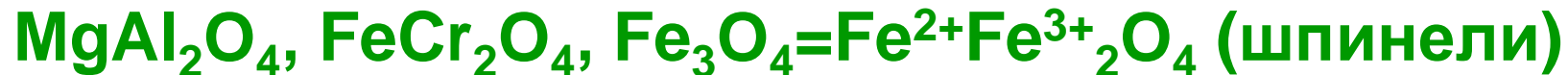
2. Шаровые упаковки в тройных соединениях

Заполнение пустот в упаковках: тройные соединения

1. Чередование элементов в «бинарных» структурных типах (сверхструктура)



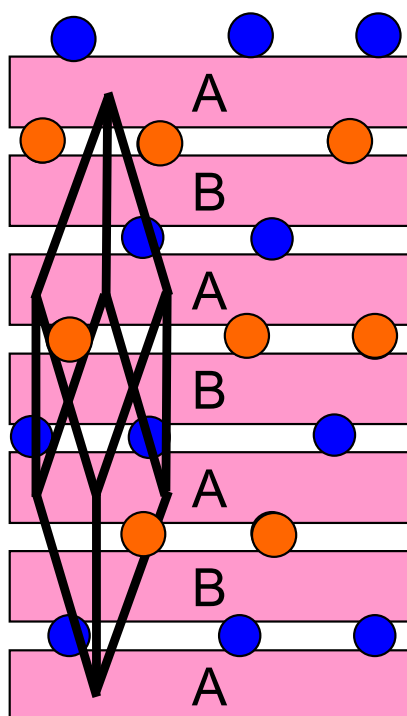
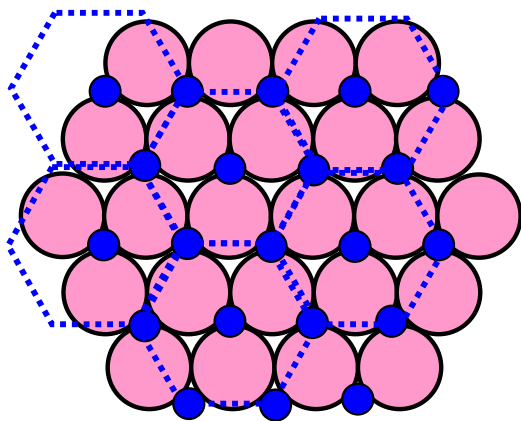
2. Заполнение разных пустот разными катионами



3. Заполнение пустот в смешанных упаковках атомов



Ильменит FeTiO_3



γ
 β
 α
 γ
 β
 α

Выводится из структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда)

Простр. группа $R\bar{3}$, $Z=6$

$a = 5.082 \text{ \AA}$, $c = 14.027 \text{ \AA}$

(у корунда $a = 4.758 \text{ \AA}$, $c = 12.991 \text{ \AA}$)

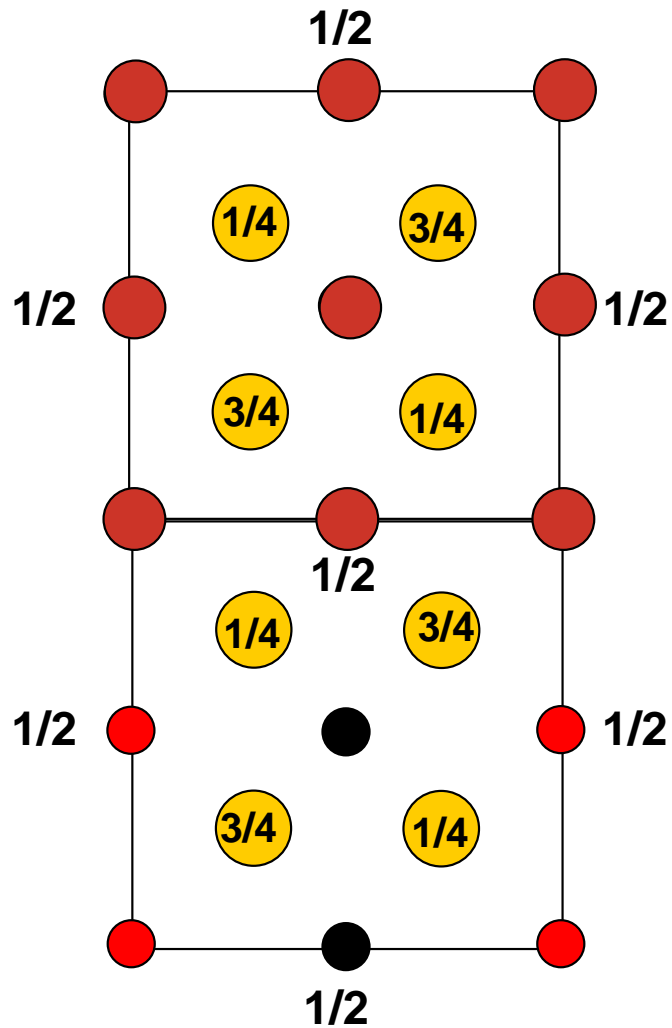
$\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

чередование атомов **Fe** и **Ti**

в позициях **Al** структуры корунда

(«сверхструктура»)

Халькопирит CuFeS_2



Талнахит $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$:

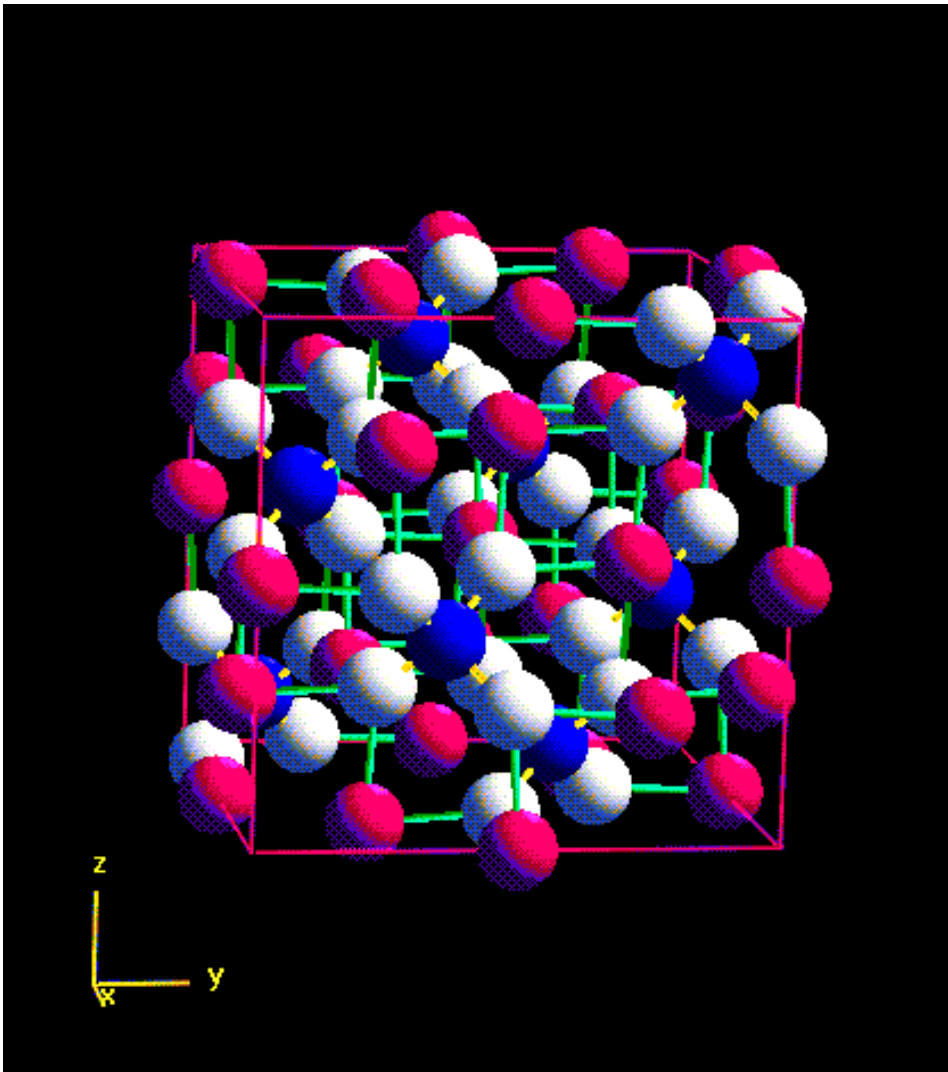
тип сфалерита, кубический, $Z=4$
атомы Cu и Fe (1:1) статистически
занимают позиции Zn

Халькопирит CuFeS_2 :

удвоенная ячейка, тетрагональный,
 $Z=4$, атомы Cu и Fe альтернируют
в позициях Zn

пример сверхструктурного упорядочения

Тип шпинели AB_2O_4



Spinel

Space group: $Fd \bar{3} m$

Unit cell dimensions:

$a = 8.075 \text{ \AA}$, $Z = 8$

Atomic positions:

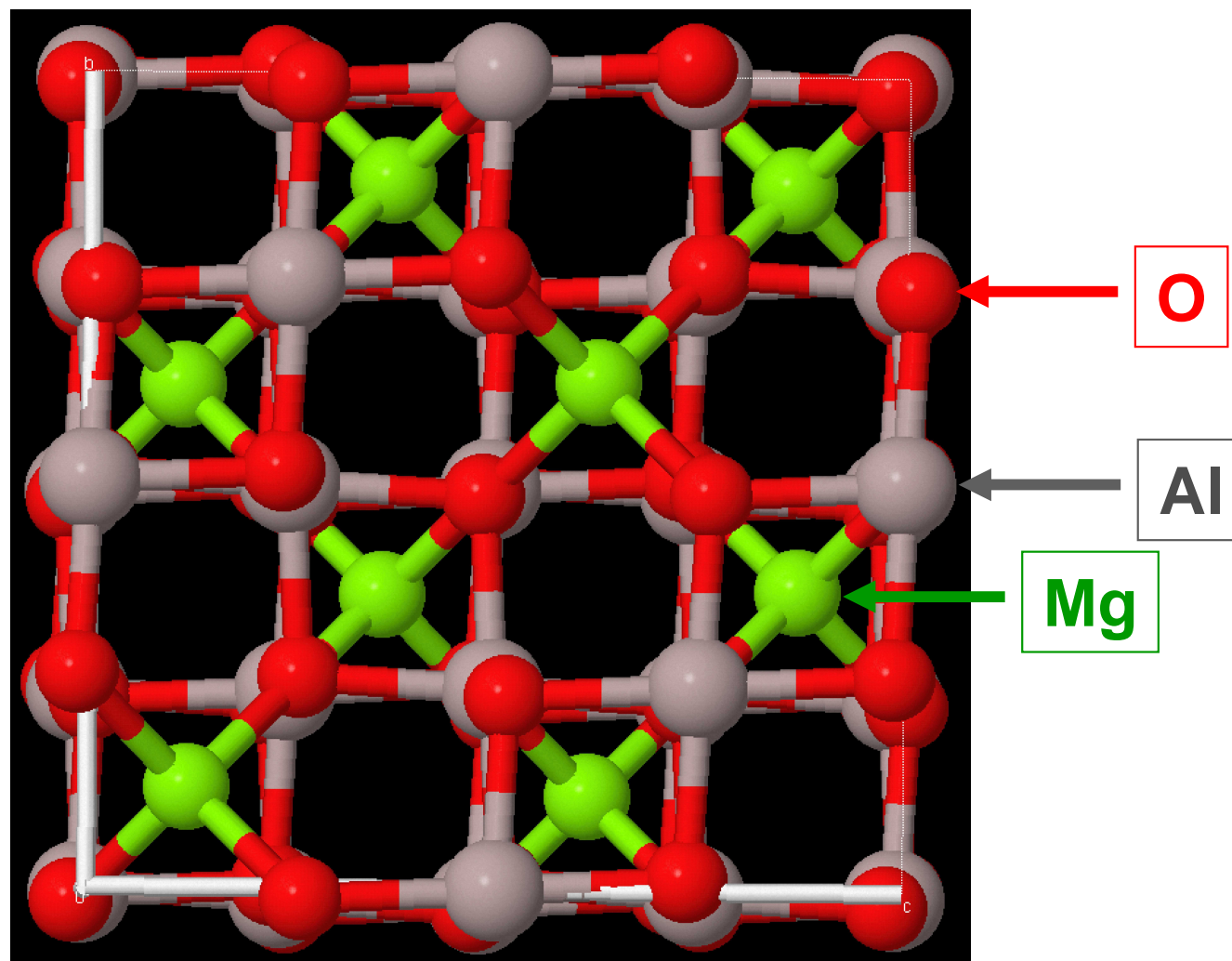
Mg at (0, 0, 0)

Al at (5/8, 5/8, 5/8)

O at (0.387, 0.387, 0.387)

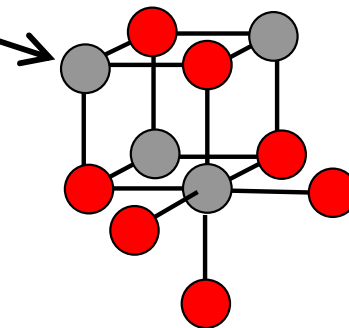
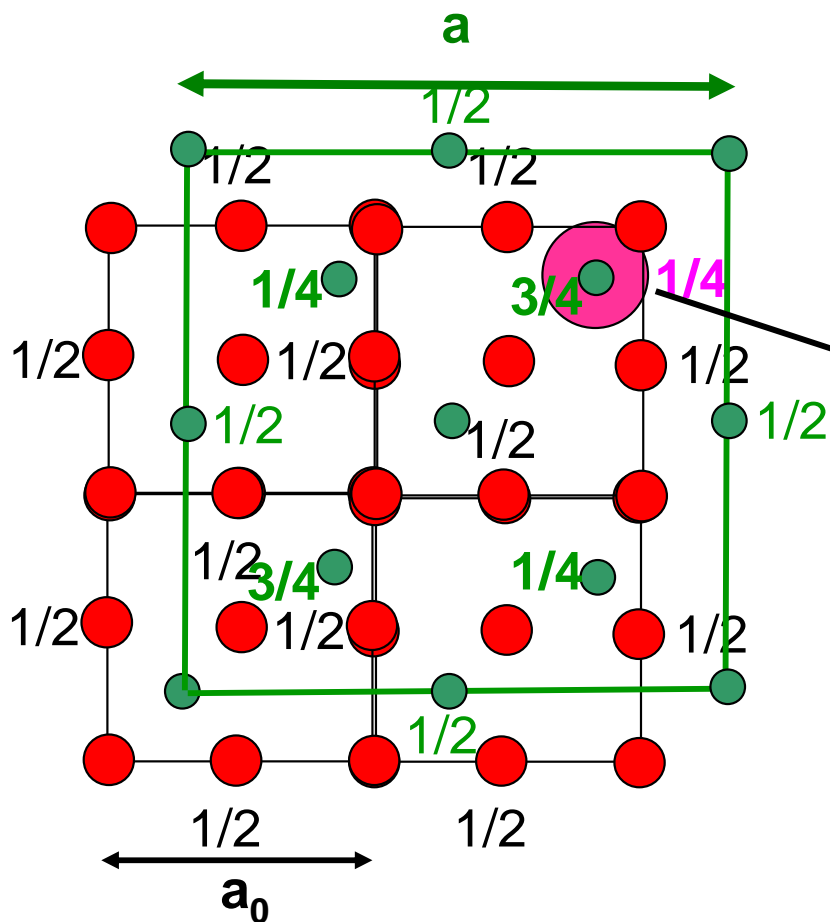
**MFe_2O_4 (M = Mn, Ni, Zn) – ферриты;
многие магнитные материалы**

Элементарная ячейка $MgAl_2O_4$ (проекция вдоль $[100]$)

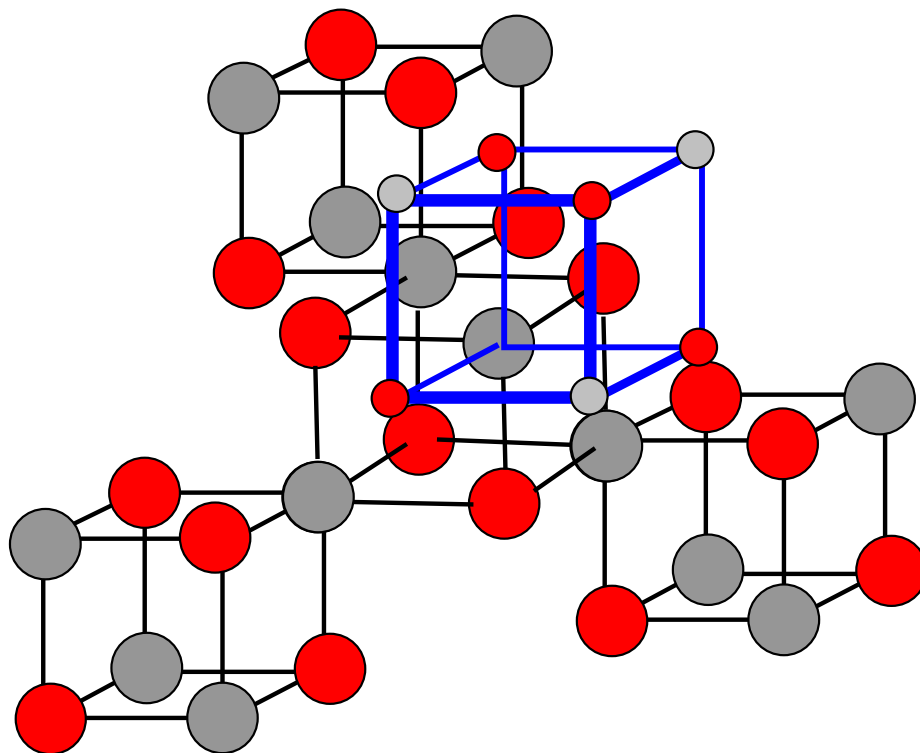


Как построить элементарную ячейку шпинели

1. Взять ГЦК-ячейку из атомов O (4 O)
2. Удвоить ребра этой ячейки: $a=2a_0$ (32 O)
3. Перенести начало координат в тетраэдрическую пустоту ($1/8 \ 1/8 \ 1/8$)
4. В новой ячейке заполнить тетр. пустоты по «алмазному» закону (8 A)
5. В незанятых октантах заполнить все октаэдрические пустоты (16 B)



Фрагменты типа NaCl в 4 октантах ячейки шпинели (выделен ближайший октант)



Описание в терминах упаковок: КПУ O^{2-} , заняты
1/8 тетраэдрических (A) и 1/2 октаэдрических пустот (B)

Виды шпинелей

Нормальная шпинель: $AB_2O_4 = A^{\text{тетр}}(B^{\text{окт}})_2O_4$

$MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $Co_3O_4 = Co^{II}Co^{III}_2O_4$

Обращенная шпинель: $B(AB)O_4 = B^{\text{тетр}}(A^{\text{окт}}B^{\text{окт}})O_4$

$MgFe_2O_4$, $Mg_2TiO_4 = Mg^{II}(Mg^{II}, Ti^{IV})O_4$,

Fe_3O_4 (магнетит) = $Fe^{III}(Fe^{II}, Fe^{III})O_4$

Промежуточные заселенности (смешанная шпинель),
Магнитные переходы

γ - **Fe_2O_3** : кубическая сингония, дефектная шпинель

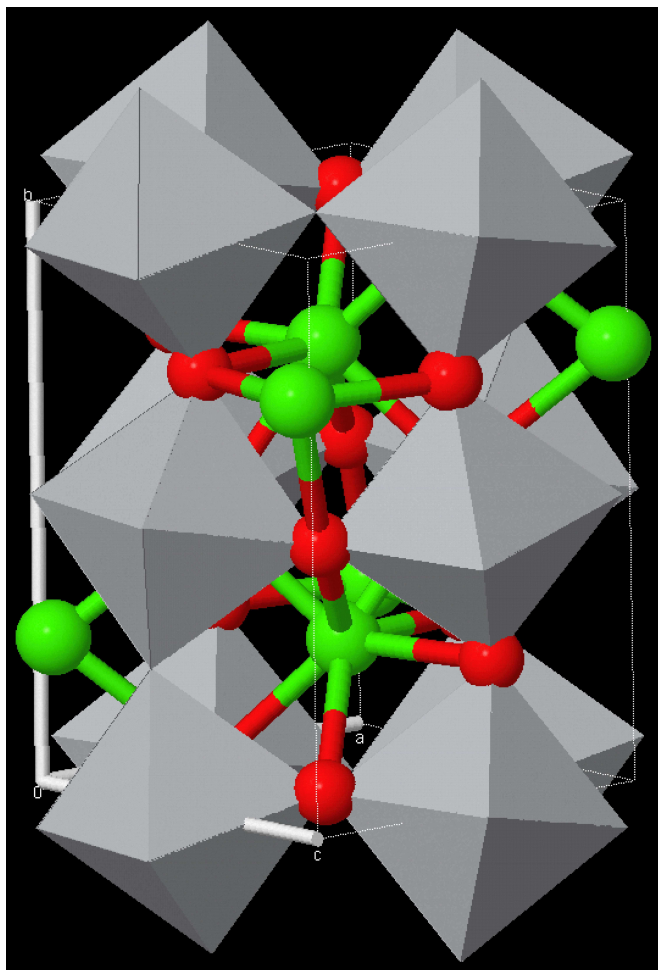
$Fe_{\sim 21.7}O_{32} = Fe^{III}(\square_{1/3}Fe^{III}_{5/3})O_4$, также γ - **Al_2O_3**

Халькошпинели **MCr_2X_4** (M=Cd, Hg, Cu, Zn; X = S, Se, Te)

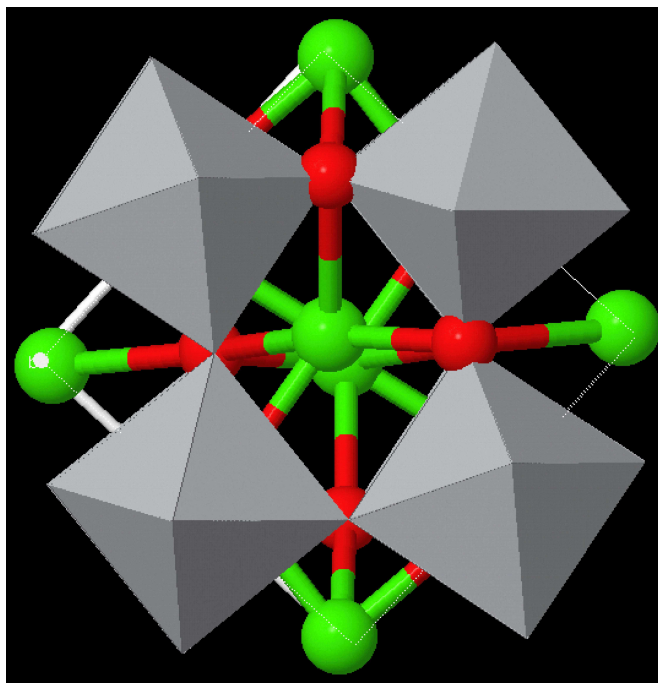
CaTiO_3 перовскит



Л.А.Перовский
(1792–1856);
министр внутренних дел
Российской империи
1841 – 1852 г.г.

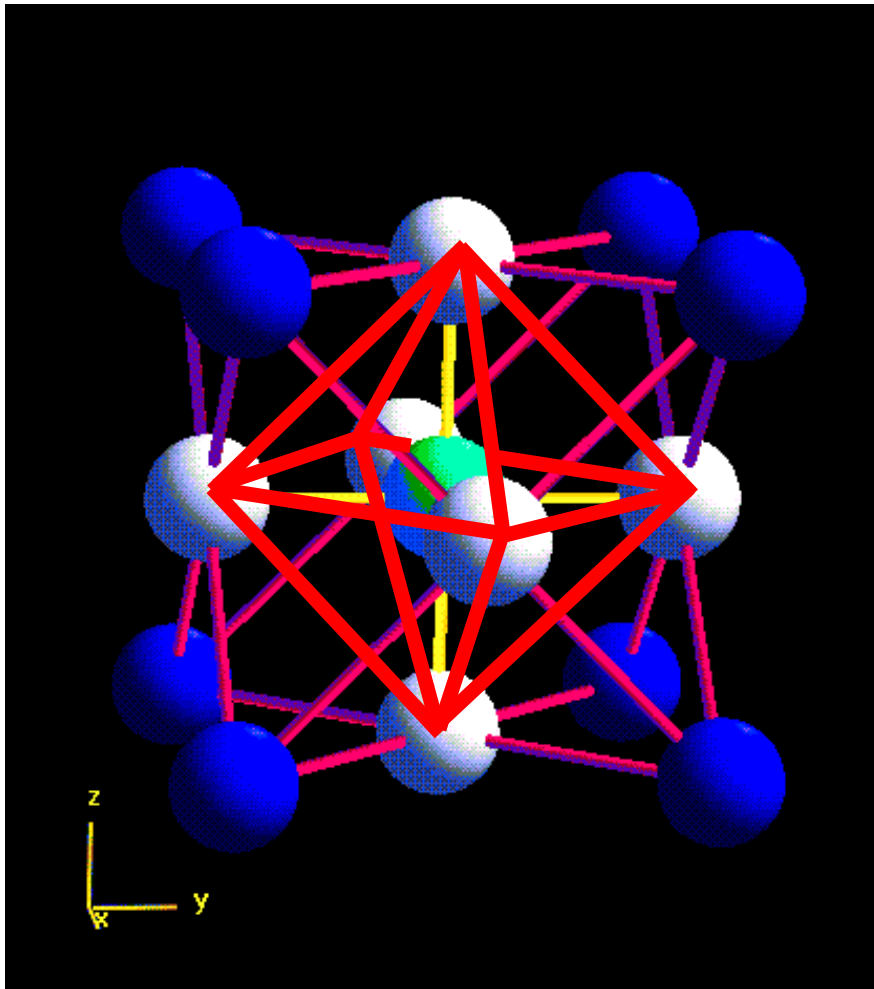


Пр. гр. $R\text{cmn}$, $Z=4$



Проекция вдоль направления c

Тип перовскита ABO_3 (атом А в позиции 0,0,0)



Space group: $Pm\bar{3}m$

Unit cell dimensions:

$a = 3.795 \text{ \AA}$, $Z=1$

Atomic positions:

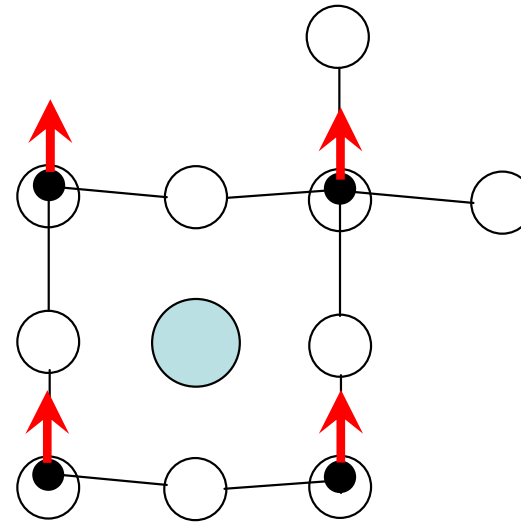
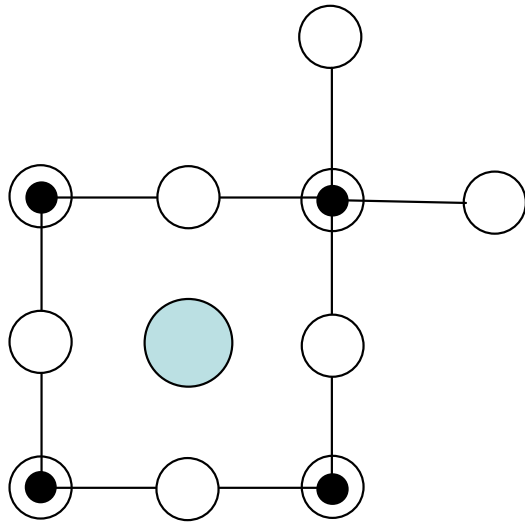
Ca at (0, 0, 0)

Ti at (1/2, 1/2, 1/2)

O at (1/2, 1/2, 0)

Упаковка: смешанная КПУ атомов $A + 3O$;
атомы В в 1/4 всех октаэдрических пустот

Переход BaTiO_3 в сегнетоэлектрическую фазу



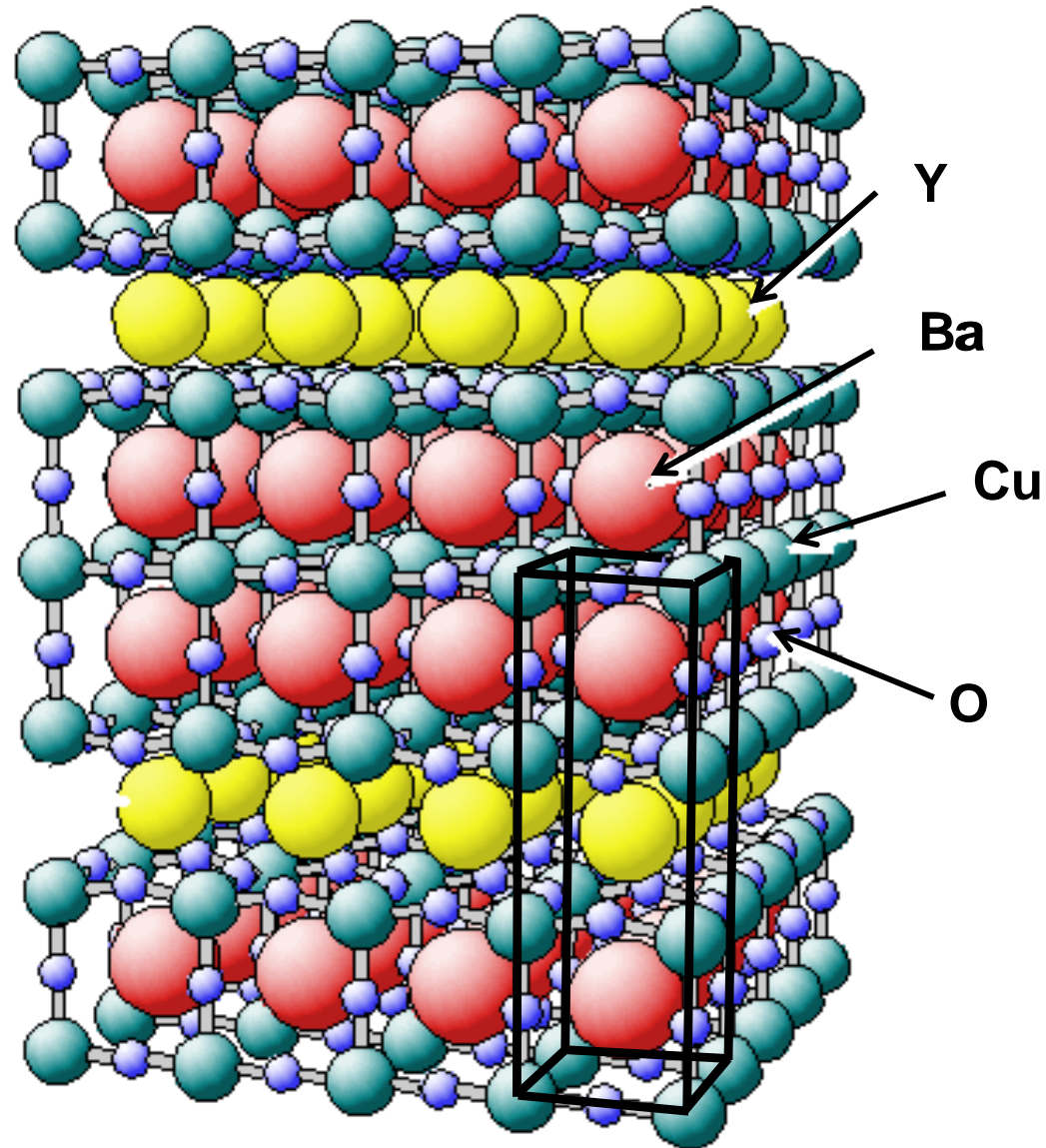
>120 °C: диэлектрическая («параэлектрическая») фаза, Кубический, $Pm\bar{3}m$, $Z=1$, атом Ti в позиции $0,0,0$, атом Ba в позиции $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Катионы Ti^{4+} разупорядочены вокруг центров слишком больших для них октаэдрических пустот. РСА определяет центр «облака» $\rho_{\text{эл}}$ в центре октаэдра TiO_6 , суммарный дипольный момент элементарной ячейки = 0

<120 °C: сегнетоэлектрическая («ферроэлектрическая») фаза, Тетрагональный, $P4mm$, $Z=1$. Катионы Ti^{4+} упорядочены в позициях, ~ 0.1 Å сдвинутых к одной вершине октаэдра TiO_6 по координатной трансляции c . Дипольный момент элементарной ячейки $\neq 0$, спонтанная поляризация доменов (в отсутствии внешнего поля равномерно по всем направлениям: a , b и c). «Полярный» кристаллографический класс $4mm$

Высокотемпературный сверхпроводник «1-2-3»



двойной дефектный
перовскитовый слой



3. Бинарные соединения, описываемые по аналогии с другими структурами и структурными мотивами

Структурный тип ReO_3

ReO_3

Rhenium oxide

Space group: $Pm\bar{3}m$

Unit cell dimensions:

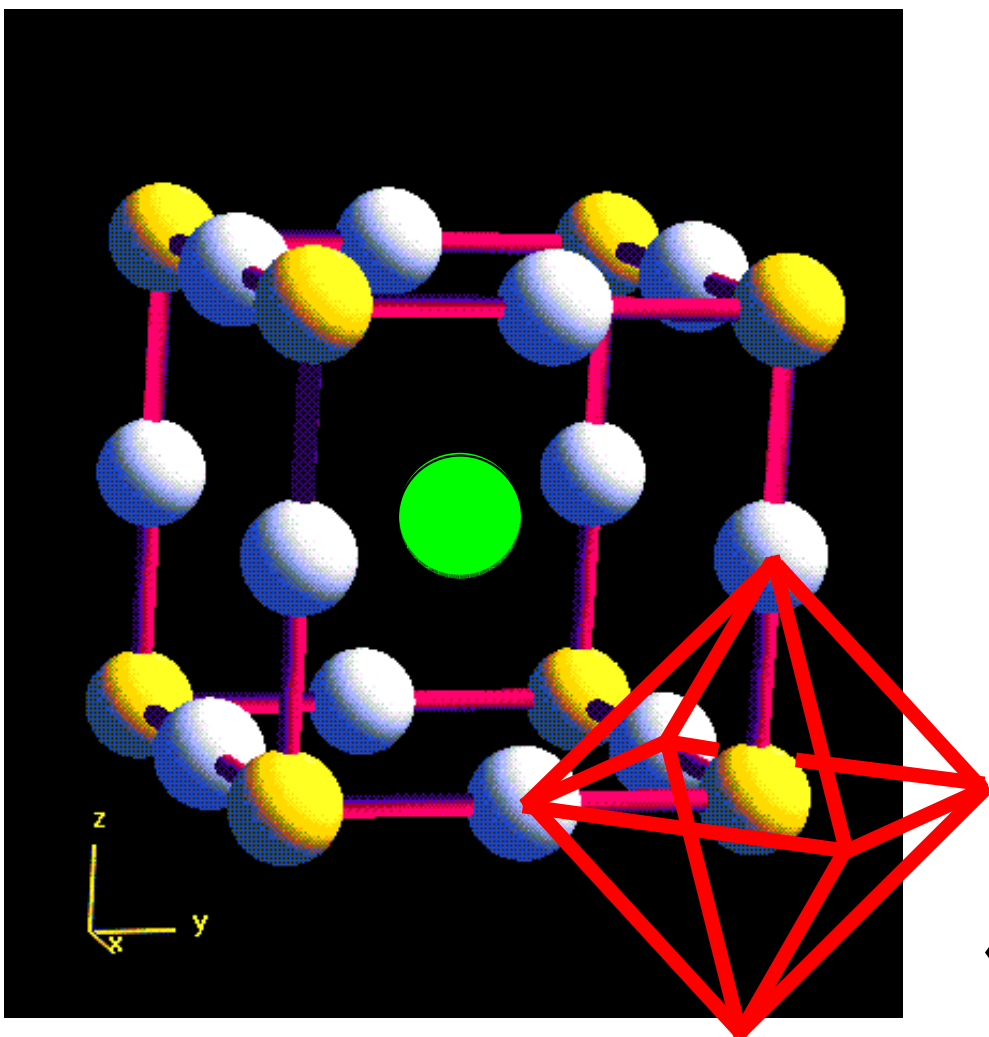
$a = 3.748 \text{ \AA}$, $Z=1$

Atomic positions:

Re at $(0, 0, 0)$

O at $(1/2, 0, 0)$

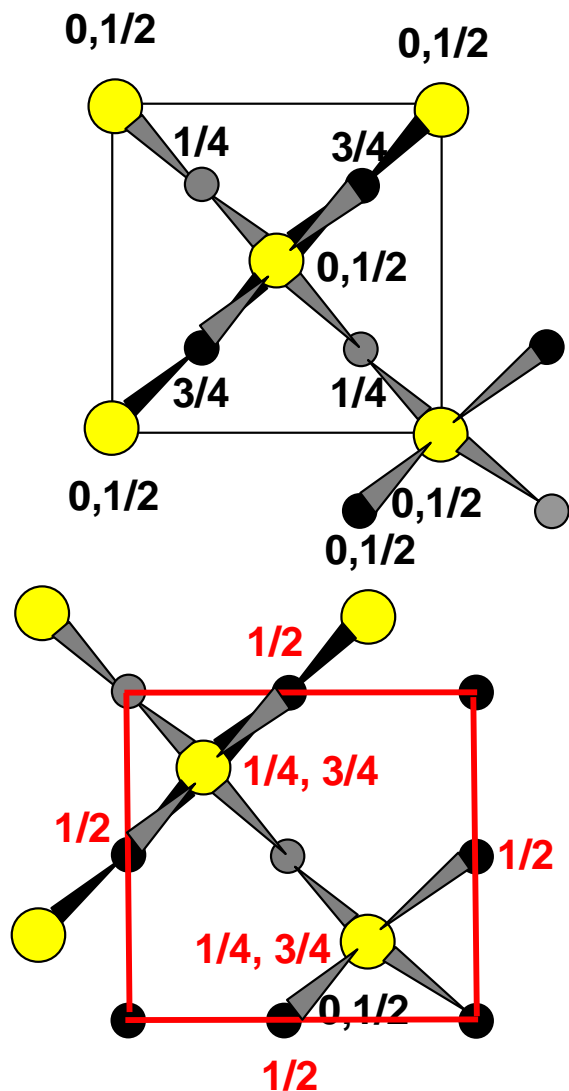
«перовскит ABO_3 без атома А»



Na_xWO_3 : структурный тип перовскита, в позиции А катион Na^+ с частичной заселенностью $0 < x < 1$, есть W^{5+} и W^{6+} , металлический блеск, электропроводность. Простейшая вольфрамовая бронза.

Тип PtS: ковалентные связи, 3D-каркас из лент

Возможно геометрическое описание расположения атомов по аналогии с простейшими бинарными соединениями



PtS тетрагональный, $Z=4$, атомы $S(sp^3)$ в вершинах, центрах граней ab , в центре ячейки и на серединах ребер. Атомы Pt с плоскоквадратной координацией (dsp^2 , $16e$) в центрах 4 из 8 октантов.

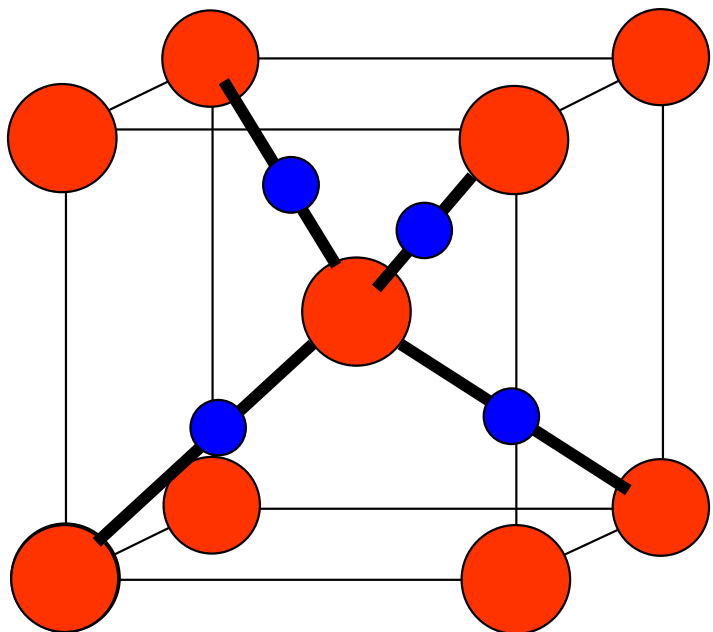
ИЛИ

ГЦК-мотив из атомов Pt, атомы S в центрах 4 октантов, попарно друг над другом через $c/2$

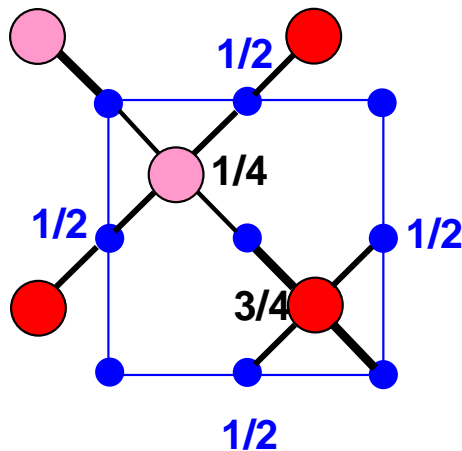
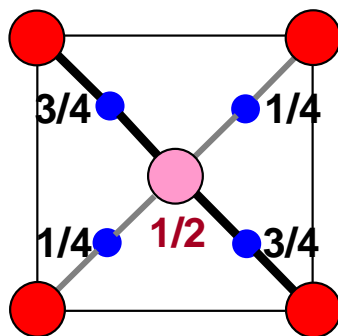
Так же построены PdS, PdO, PtO

Тип куприта (Cu_2O)

Два взаимнопроникающих 3D-каркаса, ковалентные связи Cu-O.
Кубический; координация: Cu – к.ч.2, «гантель», O – к.ч. 4, тетраэдр



проекция на [001]



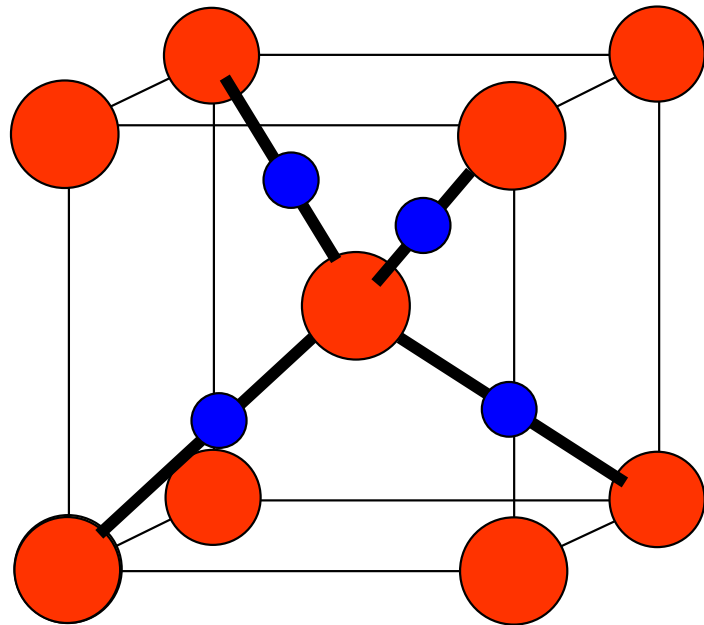
ОЦК-мотив O,
Cu в 4 октантах

ИЛИ

ГЦК-мотив Cu,
O в 2 октантах
на телесной
диагонали

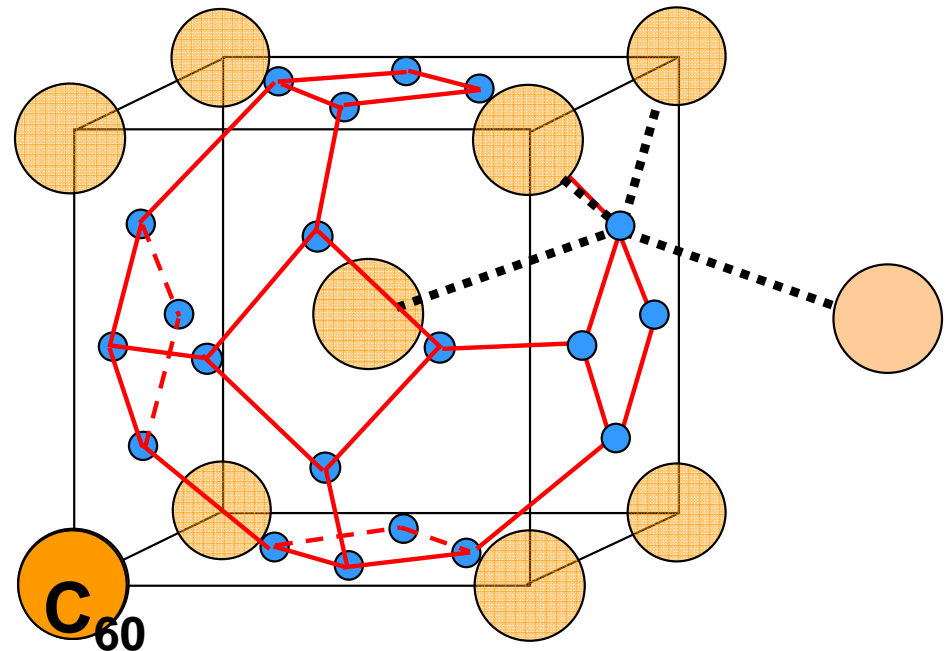
Дальнейшие геометрические аналогии

Куприт Cu_2O



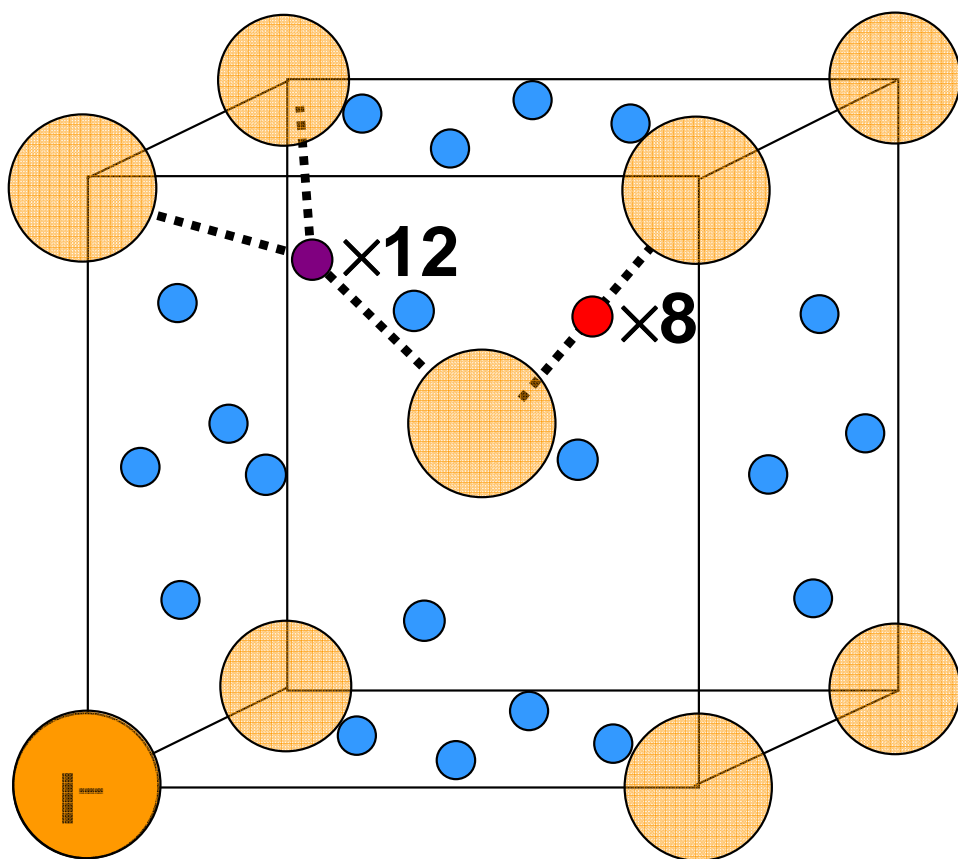
Cu: к.ч. 2, «гантель»
O: к.ч. 4, тетраэдр
ОЦК-мотив O,
в 4 октантах Cu

Фуллериды M_6C_{60}






ОЦК фуллерид-анионов
атомы M в искаженно-
тетраэдрических пустотах,
к.ч. $(\text{C}_{60}^{n-}) = 24$

Ионный проводник α -AgI ($t^\circ > 146^\circ\text{C}$)



α -AgI: ионный проводник,
 β -AgI: тип вюрцита
 γ -AgI: тип сфалерита,

ОЦК иодид-анионов, $Z=2$;
катионы Ag^+ мигрируют
между позициями
с тетраэдрическим (24) 
тригональным (12) 
и линейным (8) 
ближайшим окружением

«Плавление Ag-подрешетки»

Заполнение пустот в основных структурных типах

Тип	ПК	КПУ	ГПУ
CsCl	все куб.	—	—
NaCl	—	все октаэдрич.	—
NiAs	—	—	все октаэдрич.
Li₂O (анти-CaF₂)	(1/2 куб.)	все тетраэдрич.	—
ZnS сфалерит	—	1/2+1/2+... тетр.	—
ZnS вюрцит	—	—	1/2+1/2+... тетр.
TiO₂ рутил	—	—	1/2+1/2+... окт.
CdI₂	—	—	1+0+1+... окт.
CdCl₂ (анти-Cs₂O)	—	1+0+1+... окт.	—
α-Al₂O₃	—	—	2/3+2/3+... окт.
FeCl₃	—	—	2/3+0+2/3... окт.
ABO₃ (CaTiO₃)	—	(уп. A+3O), 1/4 окт.	—
ReO₃	—	«ABO₃ минус A»	—
AB₂O₄ (шпинель)	—	1/8 тетр. + 1/2 окт.	—