

# 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.



## Химия твердого тела

- структуры, дефекты
- гетерофазные реакции, фазовые переходы
- состав-структура-микроструктура-свойства
- конструкционные, функциональные материалы (проводники, изоляторы, полупроводники, сверхпроводники, суперионные проводники, ферромагнетики, колоссальная магнеторезистивность, светоизлучающие элементы, биоматериалы, катализаторы, фотонные кристаллы...)

## Квантовая химия

Общая химия

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Органическая химия (С)

Биохимия

ВМС

Физическая химия

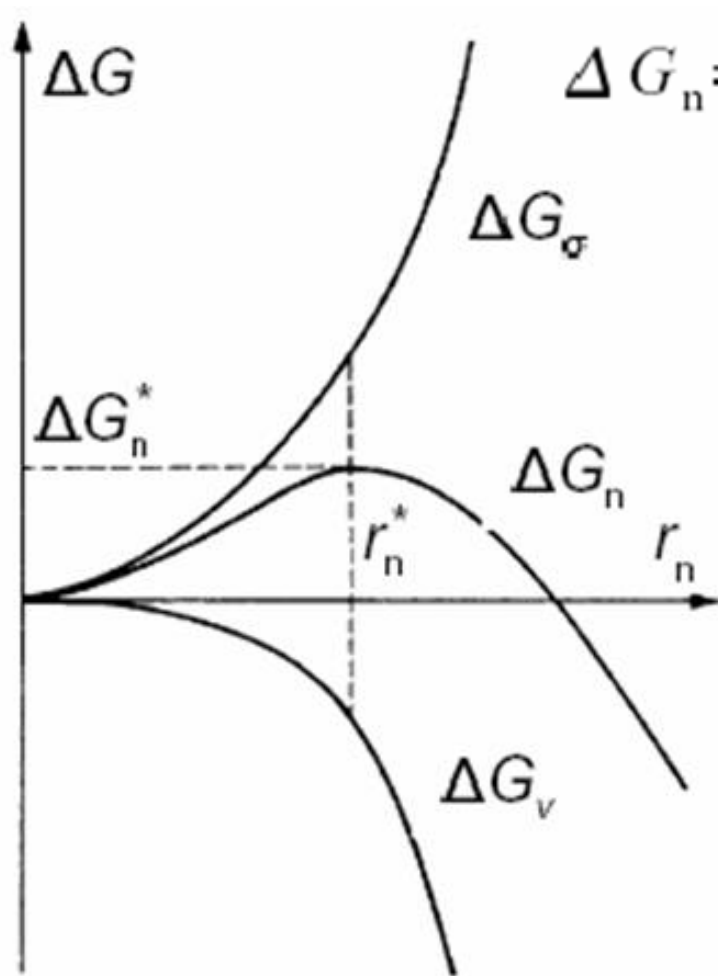
Аналитическая химия

Термодинамика ("мертвые системы")  
Кинетика (время)

предсказание возможного направления реакций и конечного результата химического взаимодействия

термохимия  
электрохимия  
фотохимия  
сонохимия  
магнетохимия...

# 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 молярных свободных энергий фаз,

$v$  – молярный объем кристалла,

$\sigma$  – удельная поверхностная энергия

$\Delta G_n$  – энергия образования зародыша,

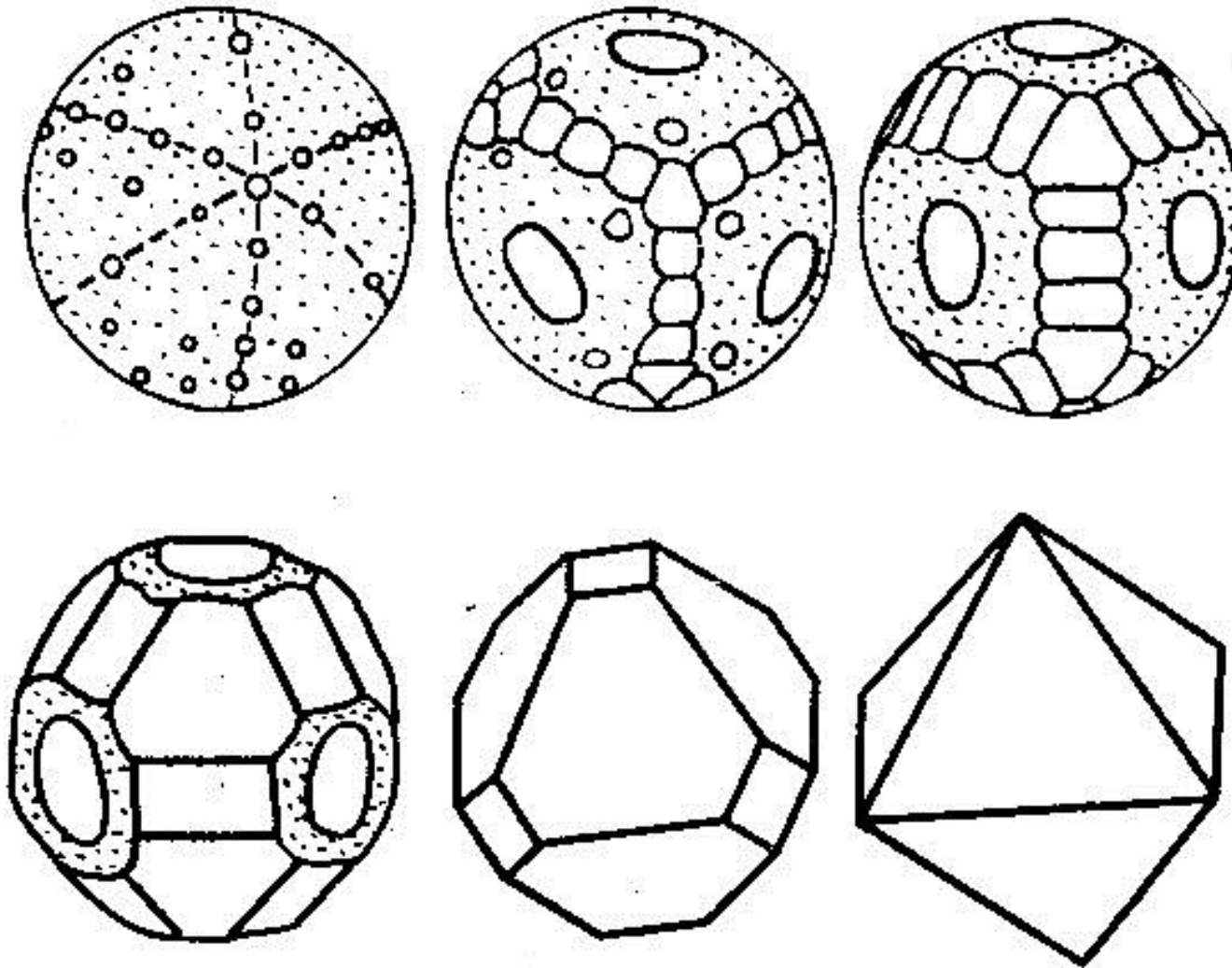
$r_n^*$  – радиус критического зародыша

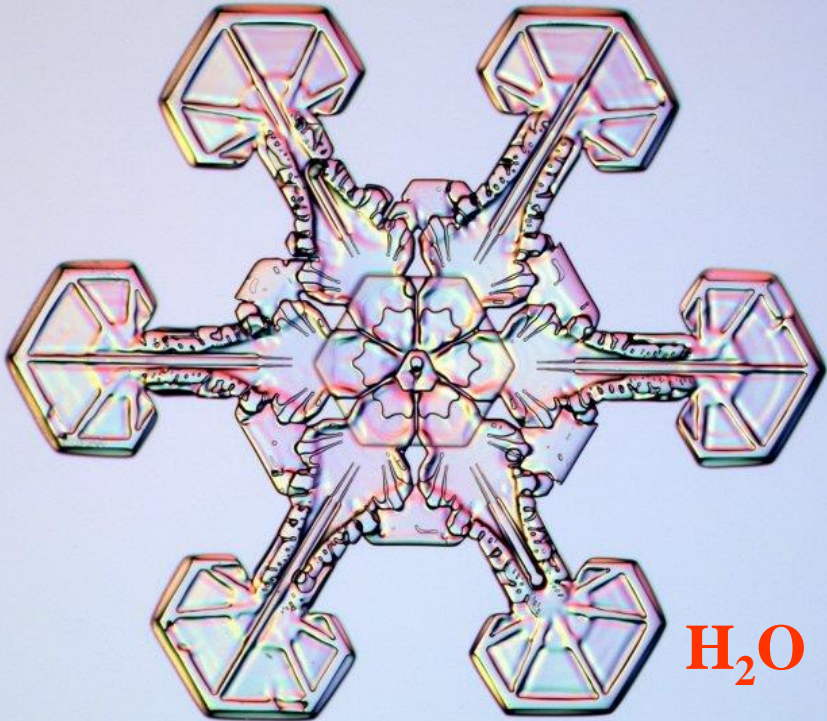


Формирование кристаллических фаз (в общем случае и других тоже) происходит через стадию зародышеобразования и последующего роста зародышей. Теория Гиббса демонстрирует важность «коллективного поведения» атомов, ионов, молекул при формировании конденсированной фазы. В этом случае рассматривается объемное 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





**H<sub>2</sub>O**

**Изумруды**

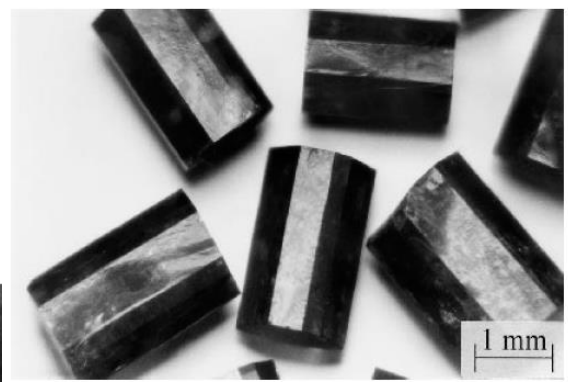
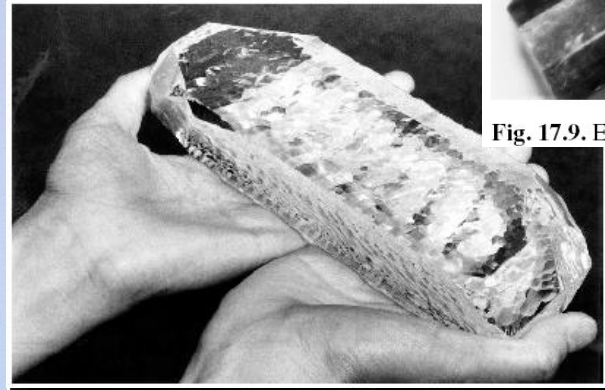
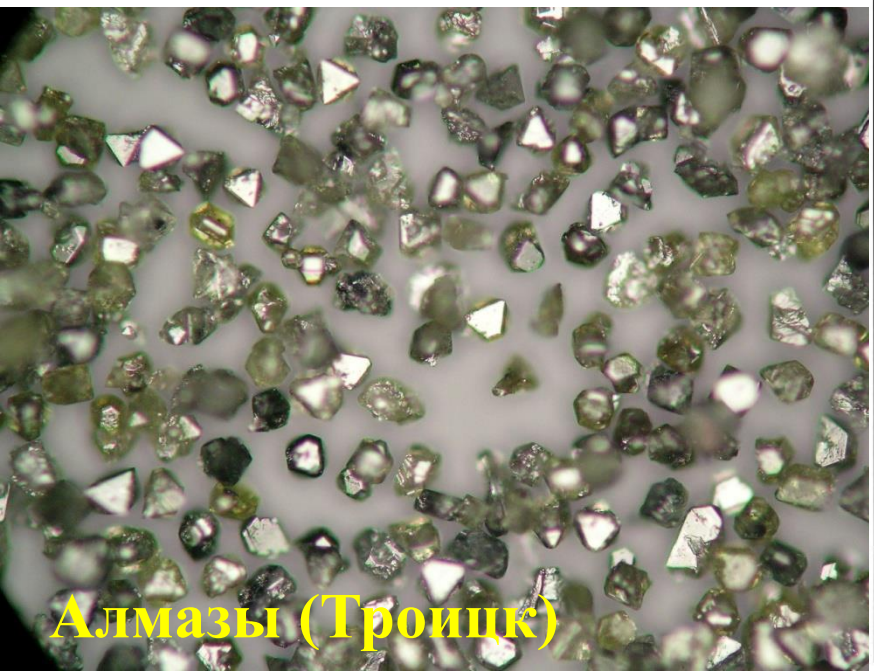


Fig. 17.9. Emerald crystals grown from Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> flux



**Кварц**

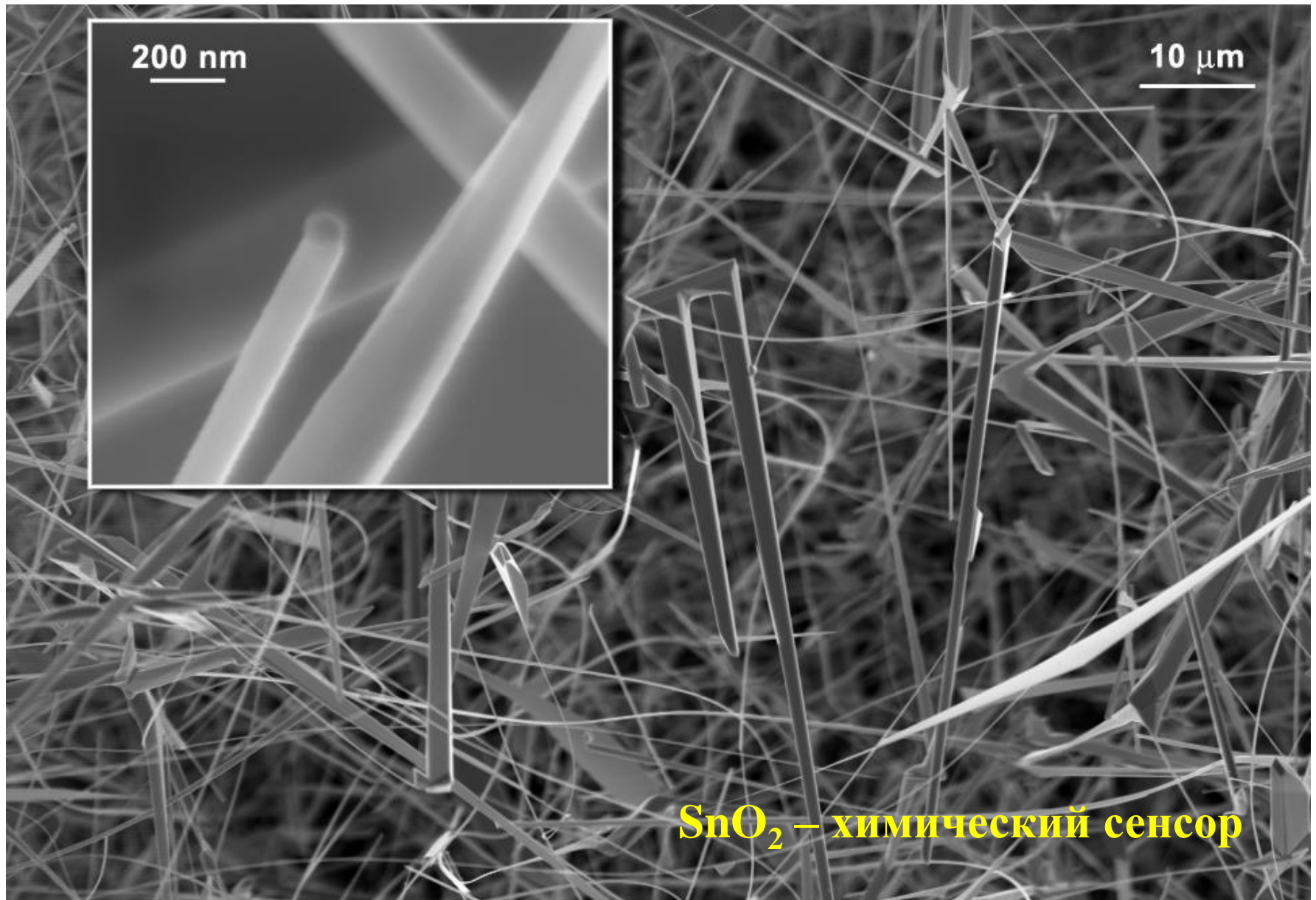


**Алмазы (Троицк)**



**Дигидрофосфат калия**

# Вискеры $\text{SnO}_2$



$\text{SnO}_2$  – химический сенсор





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

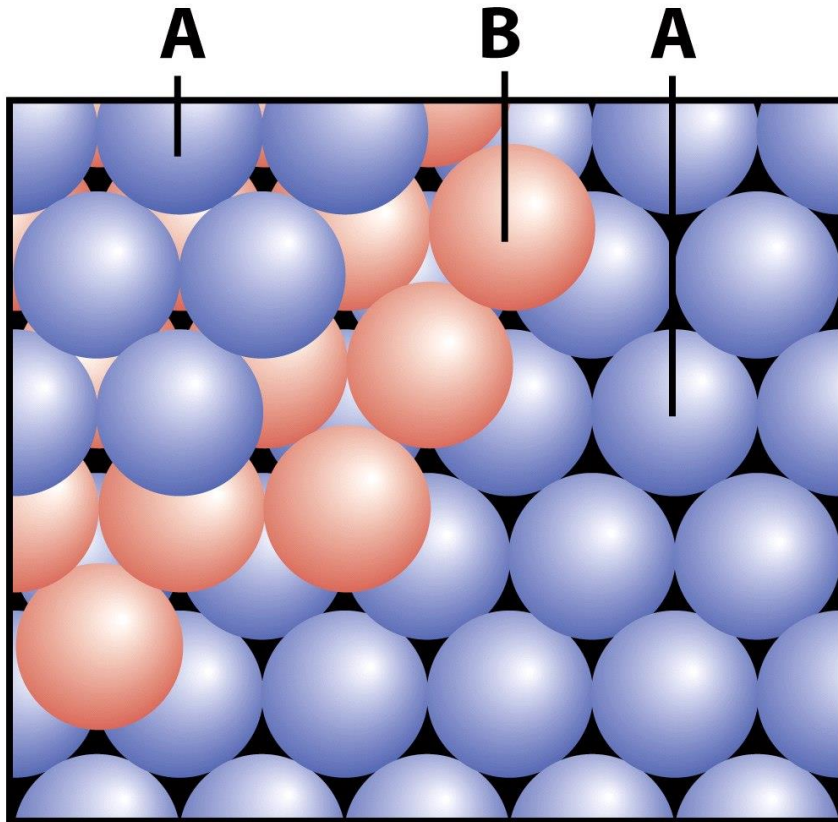


Figure 3-10a  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Последовательность **АВАВАВ**  
ГПУ: **гексагональная**  
плотнейшая упаковка  
Заполнение пространства 74%

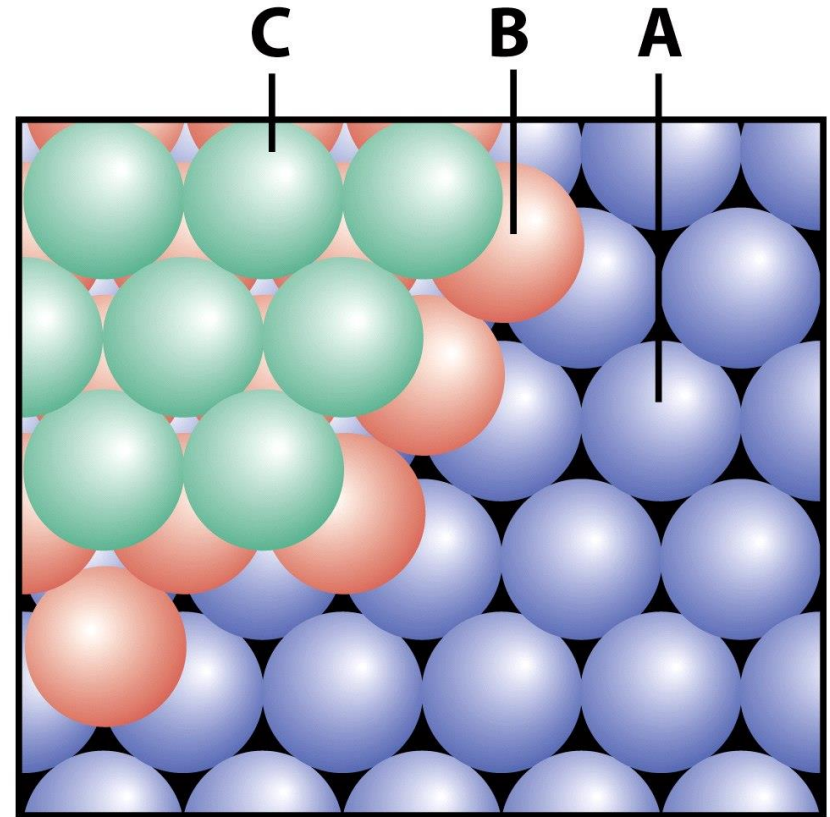
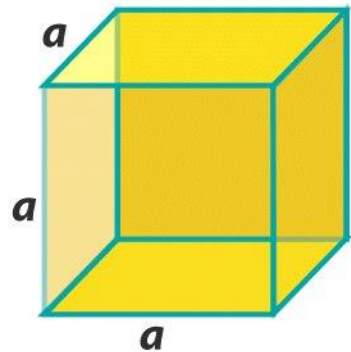


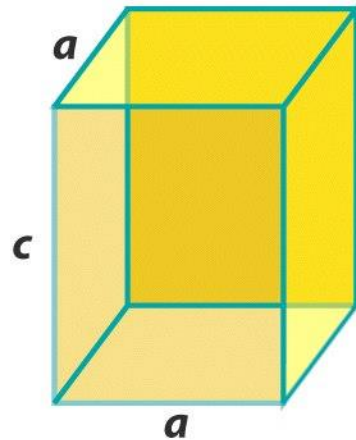
Figure 3-10b  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Последовательность **АВСАВС**  
КПУ: **кубическая**  
плотнейшая упаковка  
Заполнение пространства 74%

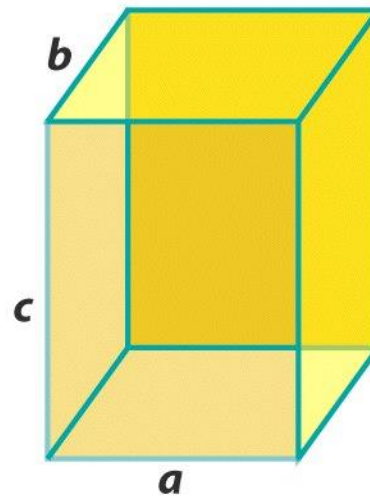
# Кристаллические структуры



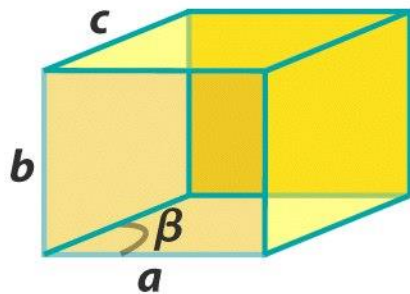
**Cubic**



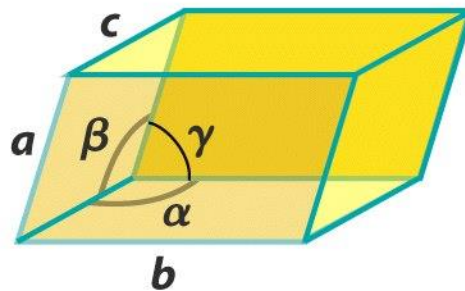
**Tetragonal**



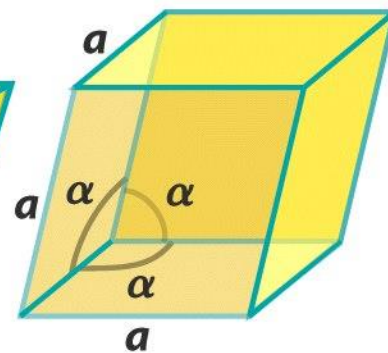
**Orthorhombic**



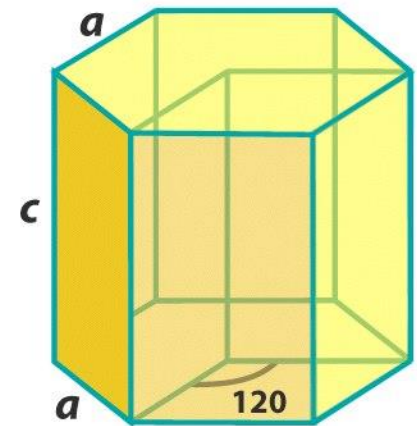
**Monoclinic**



**Triclinic**



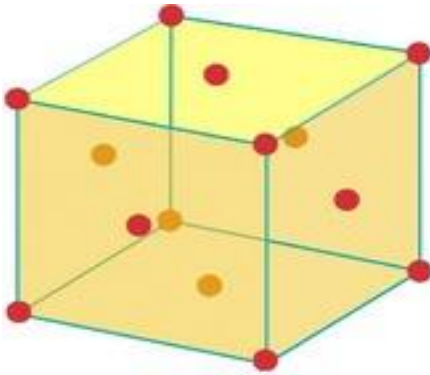
**Trigonal**



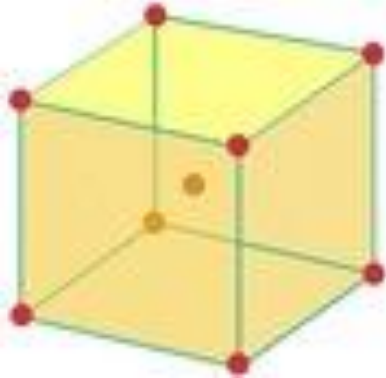
**Hexagonal**

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

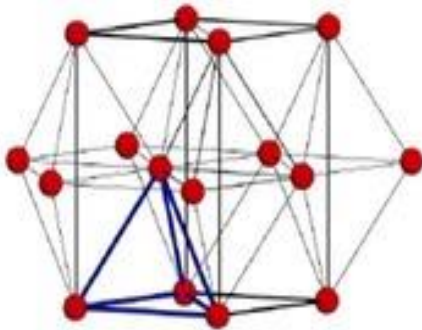
# Структуры металлов



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

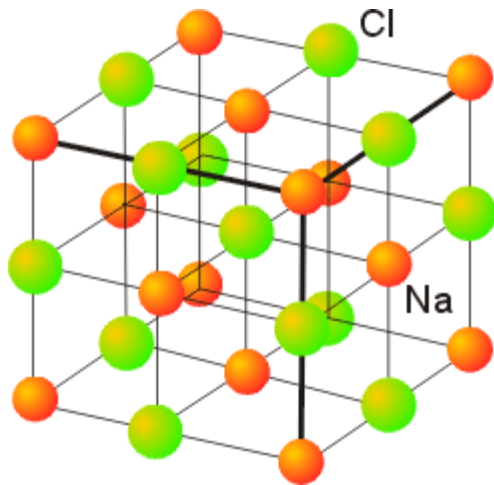


2. Структурный тип  $\alpha$ -Fe (ОЦК),  
**к.ч. = 8+6**  
Li, Na, Zr, Cr, Mo, ...



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

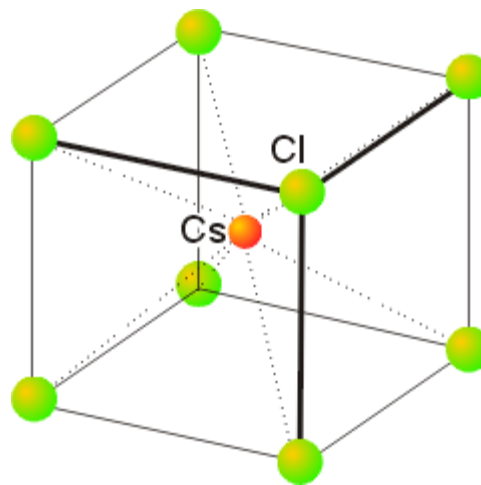
# Основные структурные типы



## 1. NaCl

галогениды,  
сульфиды, оксиды и  
нитриды металлов

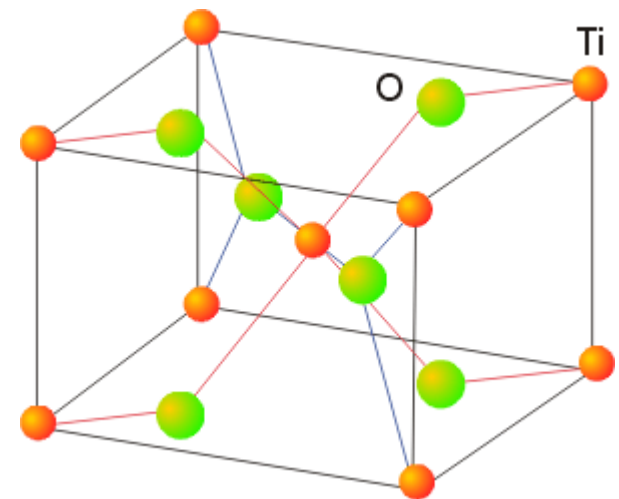
**KCl, FeO, AgBr,  
EuS, PbS**



## 2. CsCl

галогениды и  
халькогениды  
металлов (большие  
катионы), сплавы

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

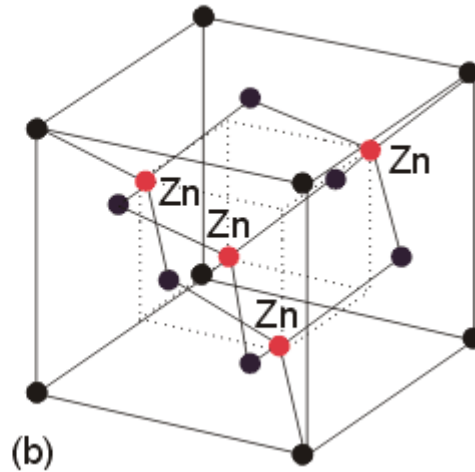
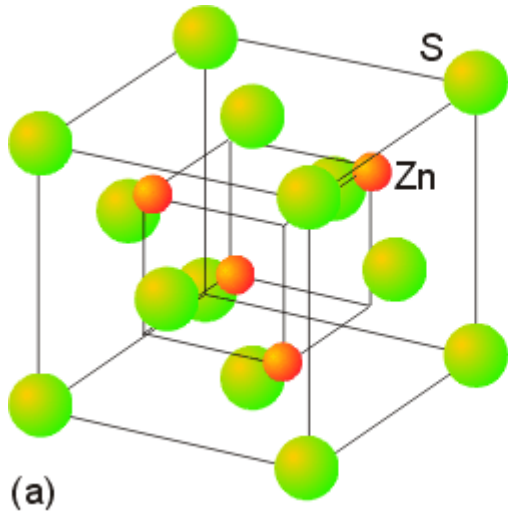


## 3. TiO<sub>2</sub> (рутил)

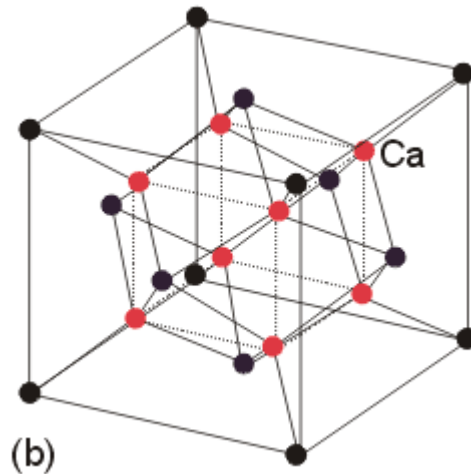
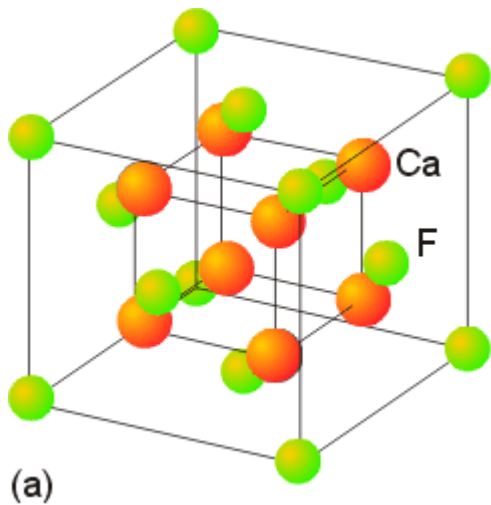
оксиды, фториды и  
нитриды металлов

**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

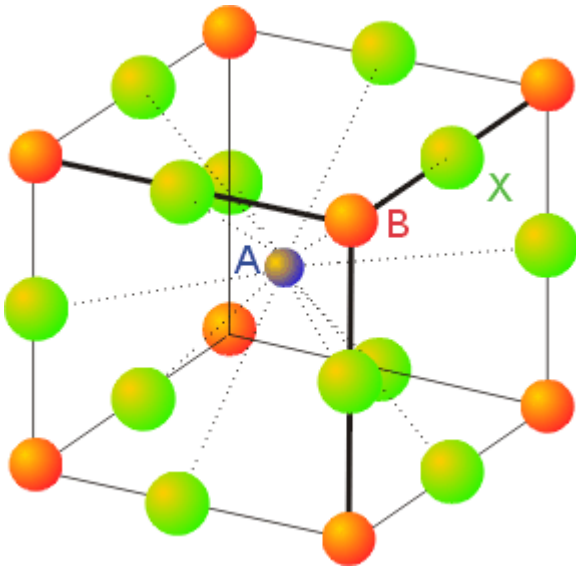


4. **ZnS (сфалерит)**  
халькогениды,  
галогениды и  
фосфиды металлов  
**CdTe, GdS, MnSe,**  
**AgI, AlP**



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:

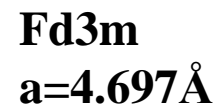
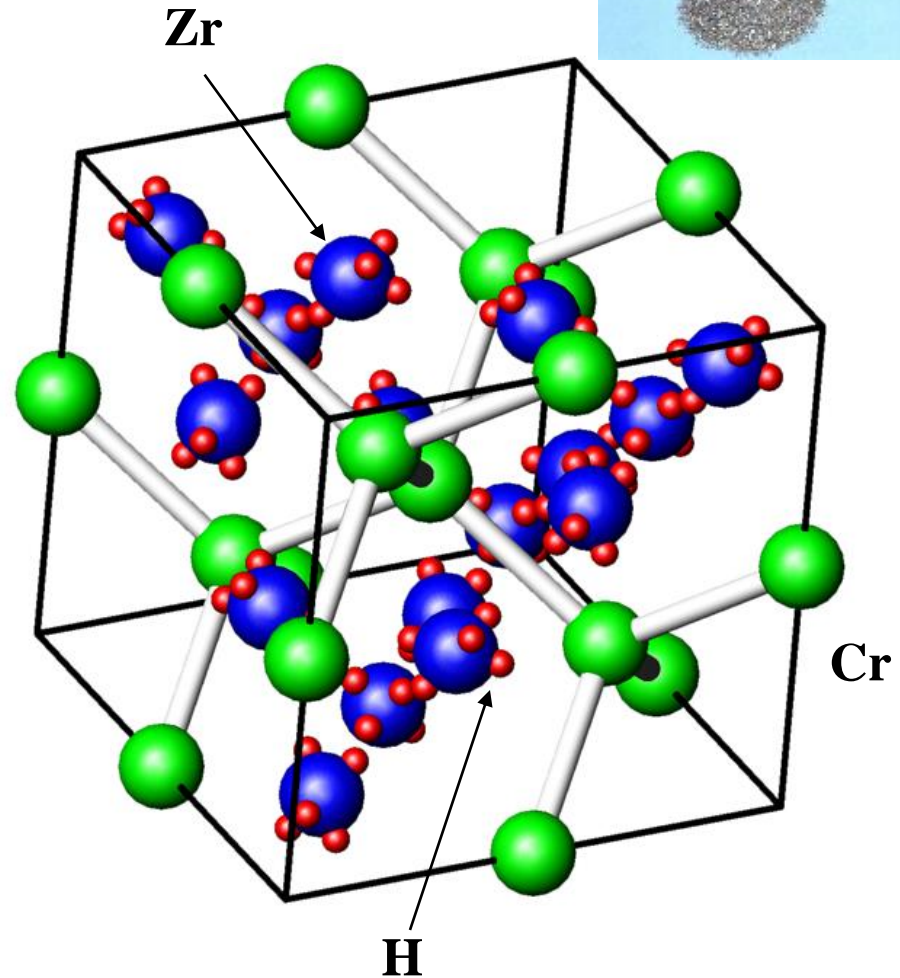
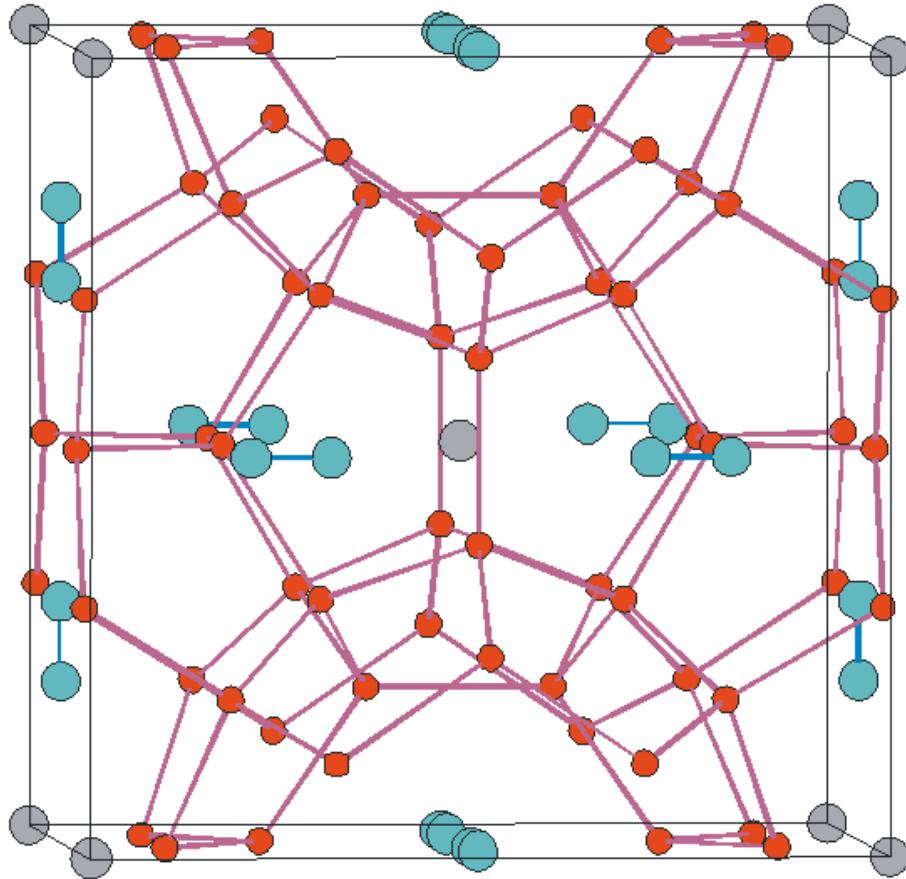
Шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) оксиды и сульфиды

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

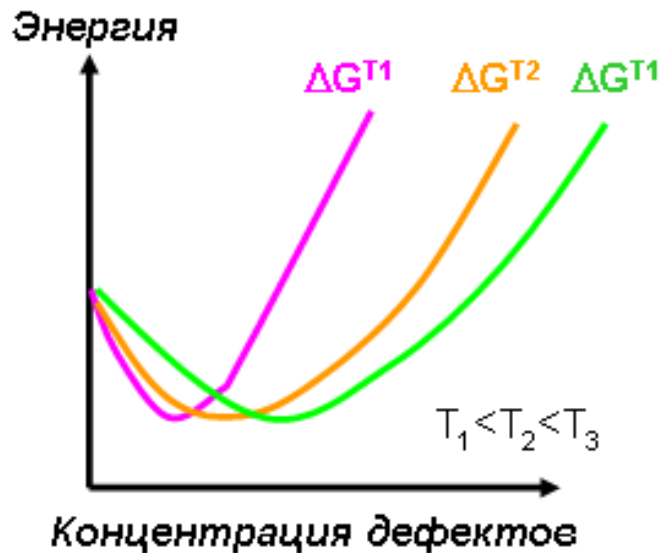
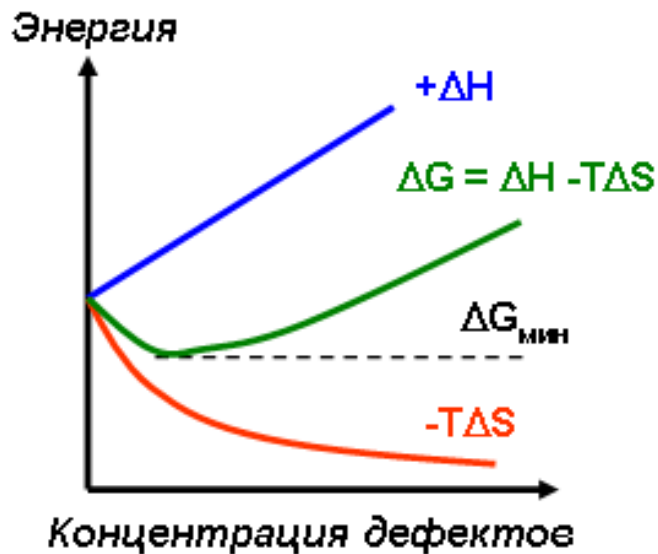
Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) халькогениды и пниктиды переходных металлов

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

# Интеркаляты







$$S = k \ln W$$

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.

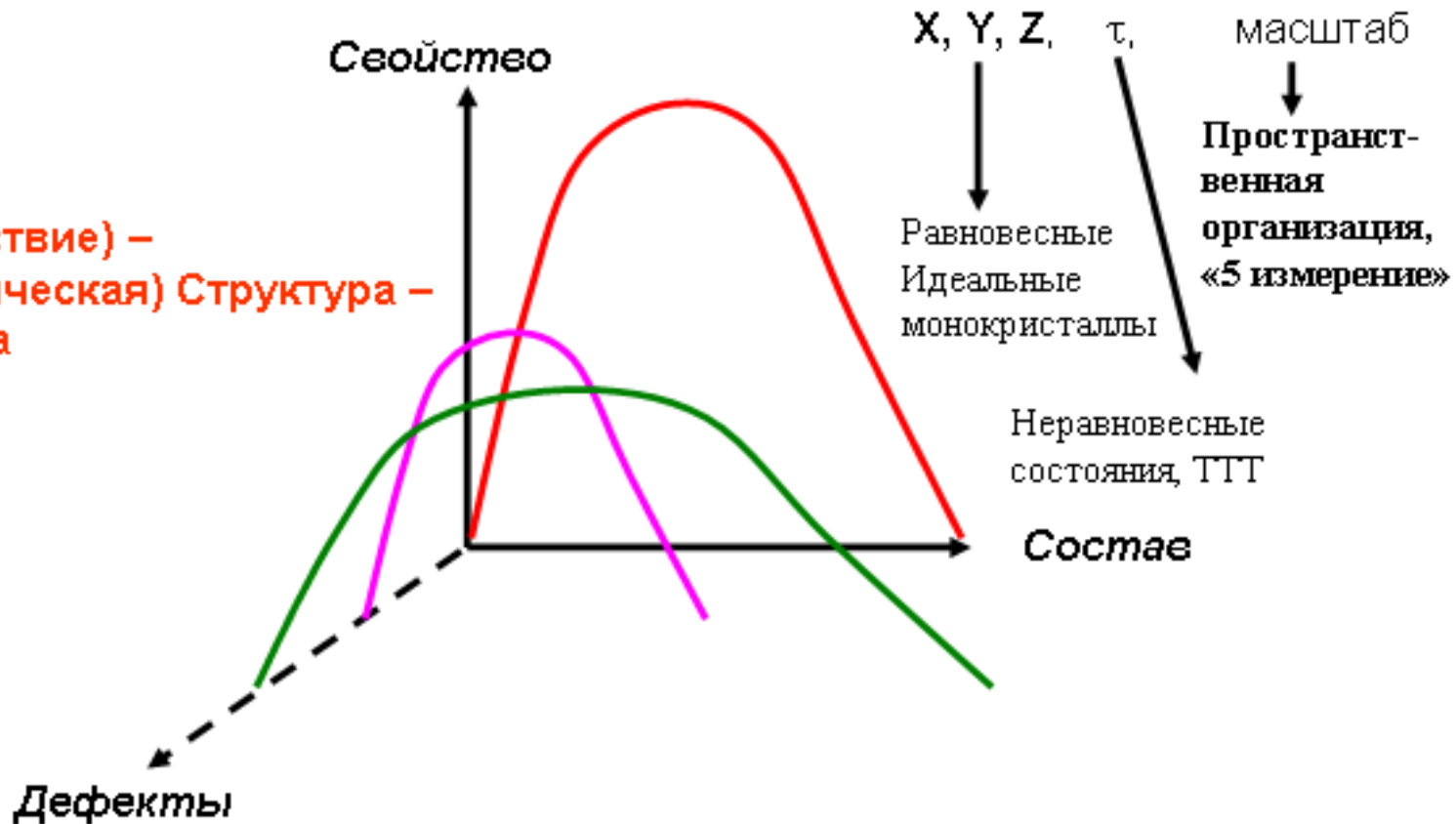
**Дефекты** (от лат. *defectus* — недостаток, изъян) – нарушения периодичности кристаллической структуры.

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, ВТСИ).**

# Свойства

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



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



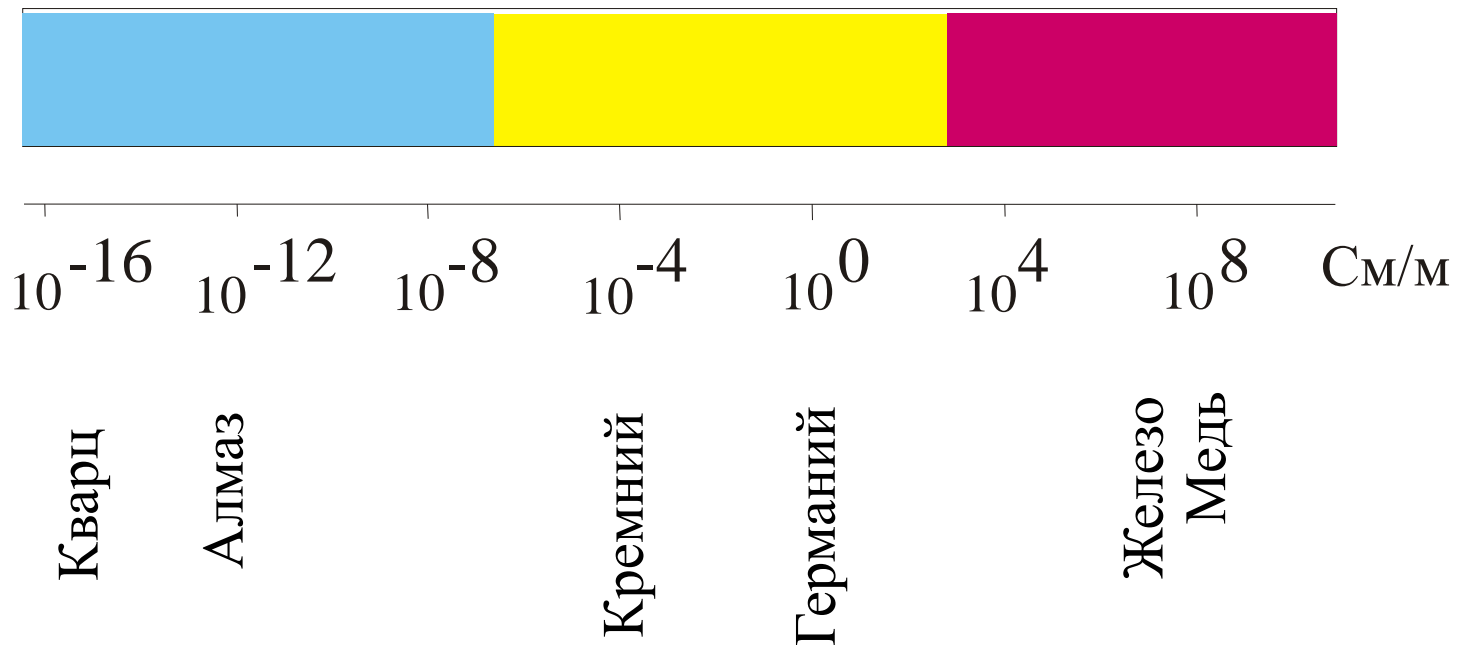
Наличие дефектов в твердом теле – их естественная черта, составляющая, которая предопределяет многие физические свойства кристаллических твердых тел. Контроль типа и концентрации дефектов – способ создания материалов с заданными полезными (иногда говорят функциональными) характеристиками. Исследование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

# Шкала проводимости

Изоляторы

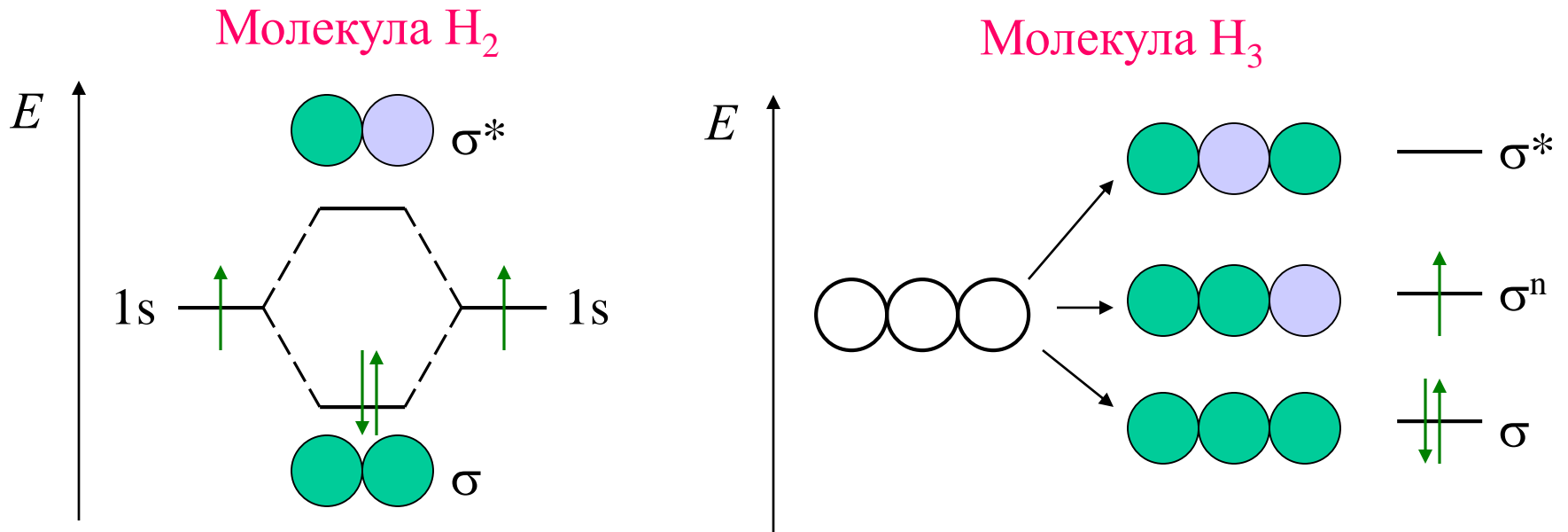
Полупроводники

Металлы



# МО молекул $H_2$ и $H_3$

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

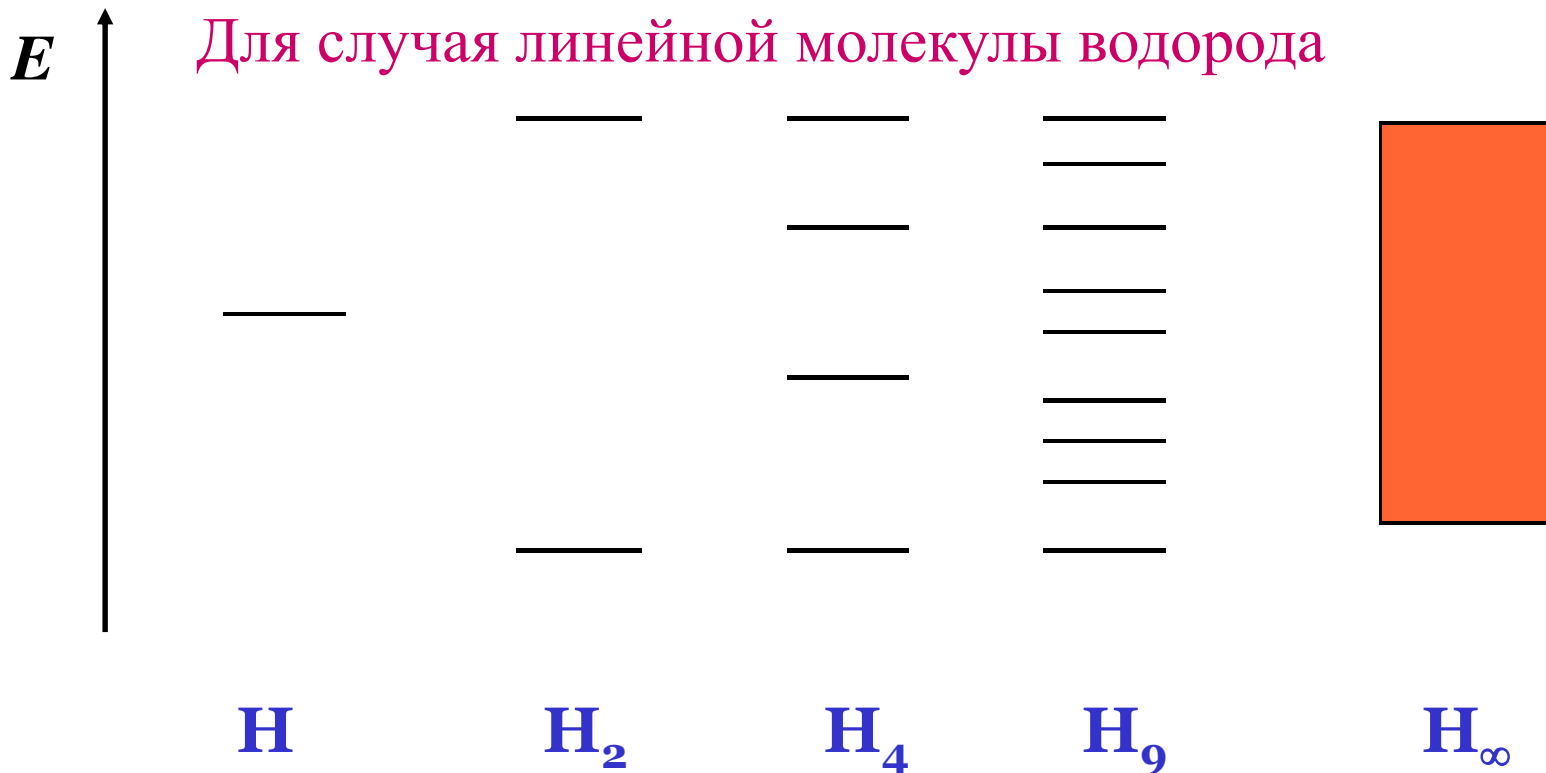


МО = ЛКАО

Принимают участие только s-орбитали

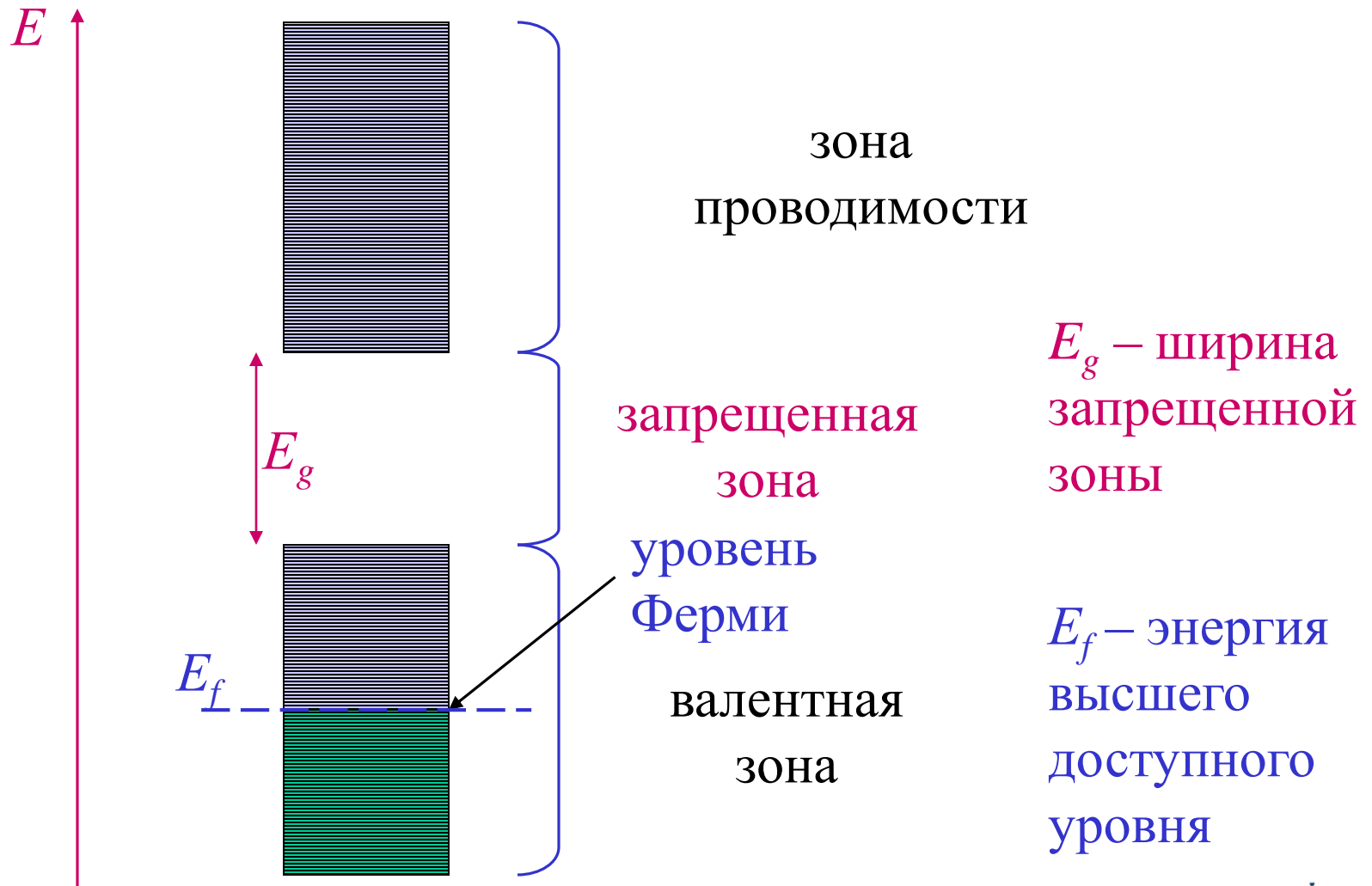
# Образование зон

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

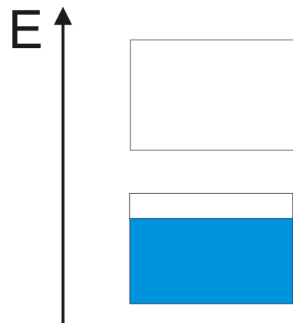


Кристаллические орбитали есть линейная комбинация атомных орбиталей во всей протяженности кристалла

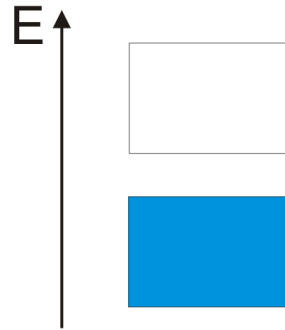
# Зонная структура лития: анализ



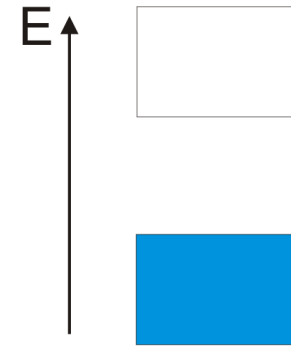
# Металлы, полупроводники и изоляторы



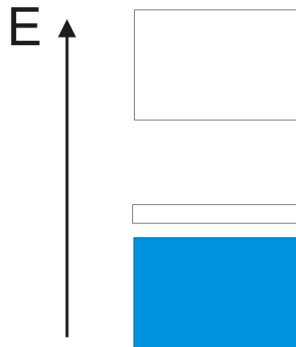
Металл



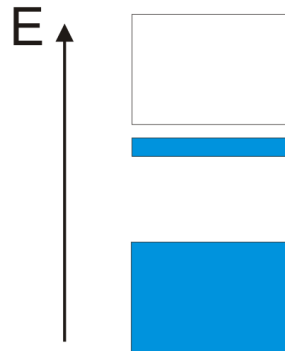
Собственный  
полупроводник



Изолятор



p-допированный  
полупроводник



n-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

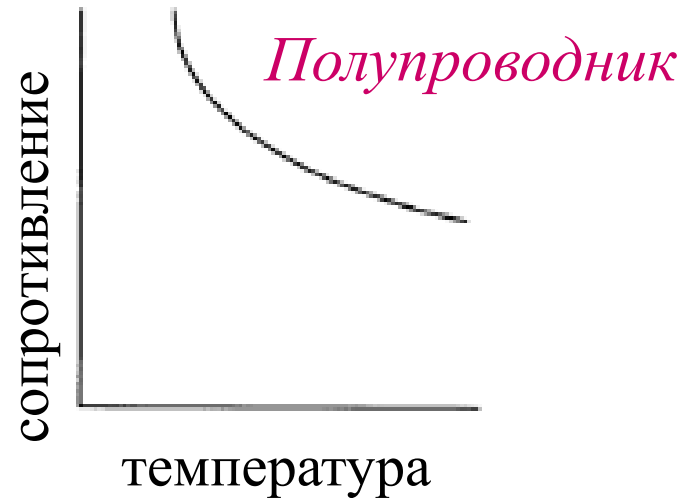
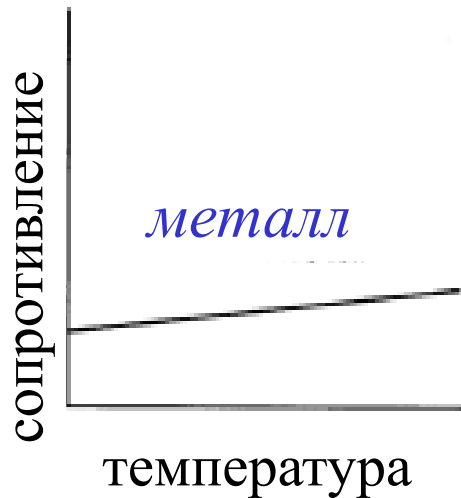
# Металлы, полупроводники и изоляторы

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

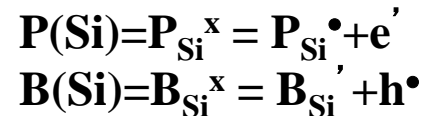
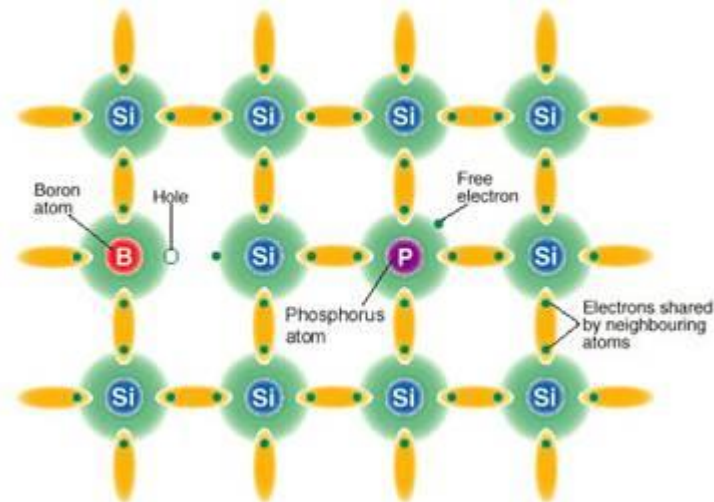
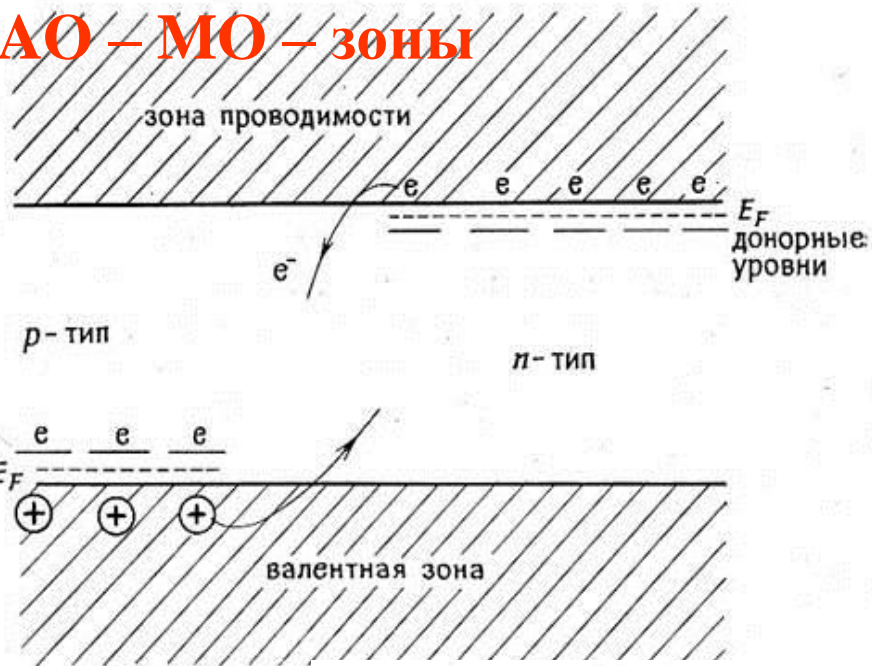


1. Сопротивление металлов увеличивается при нагревании – подвижность носителей уменьшается под действием колебаний решетки («фононы»)
2. Сопротивление полупроводников уменьшается при нагревании – большее число носителей может перейти в зону проводимости

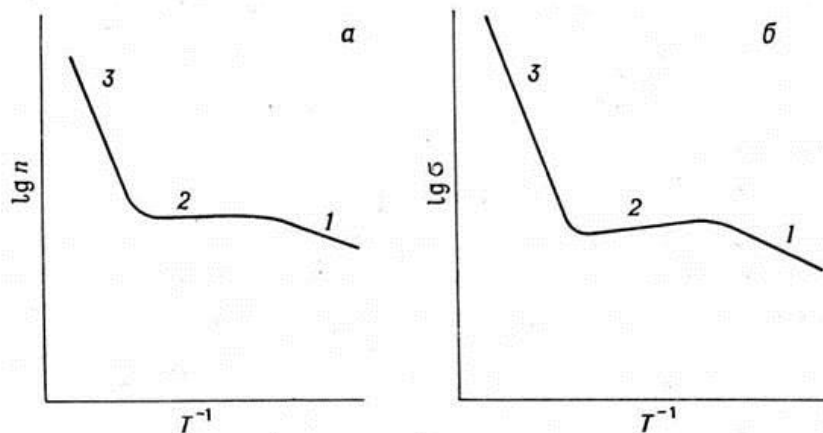
# Легирование полупроводников

«разрыхляющие»

АО – МО – зоны

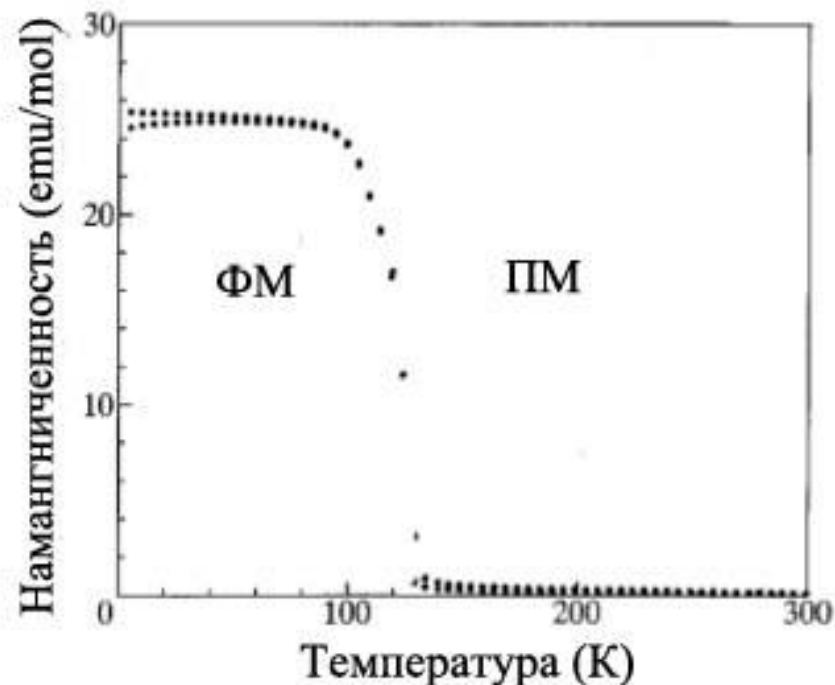
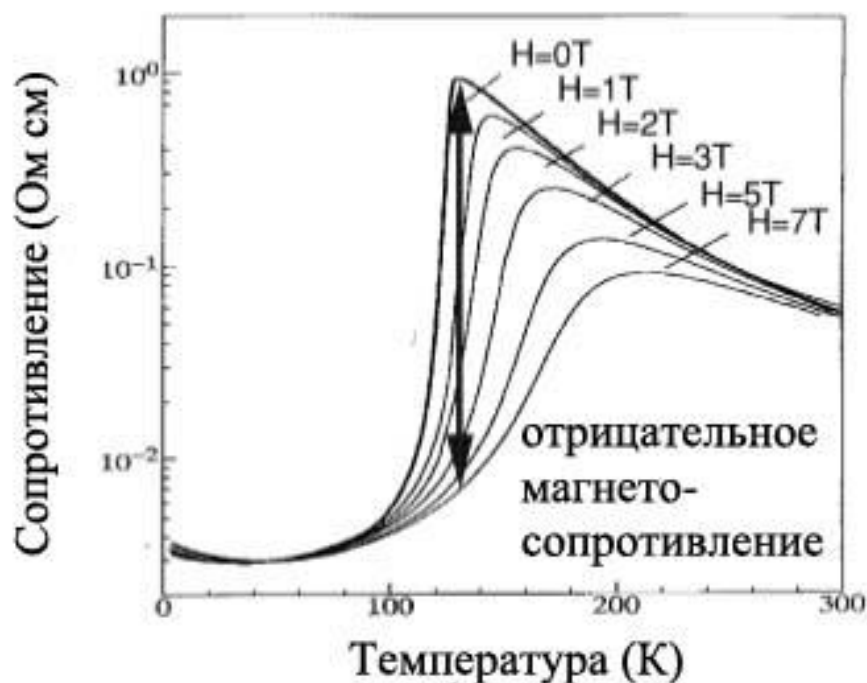


«СВЯЗЫВАЮЩИЕ»



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

# 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  
УЭЛЛС

избранные  
научно-  
фантастические  
произведения

Менздат. 1959

“Кейворит”

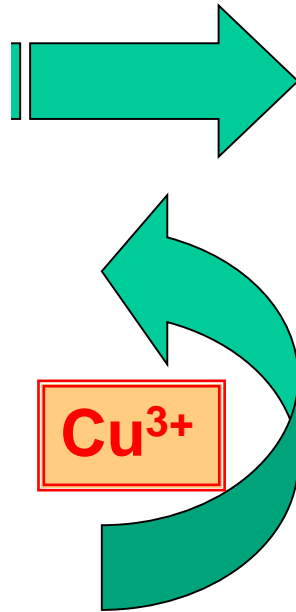
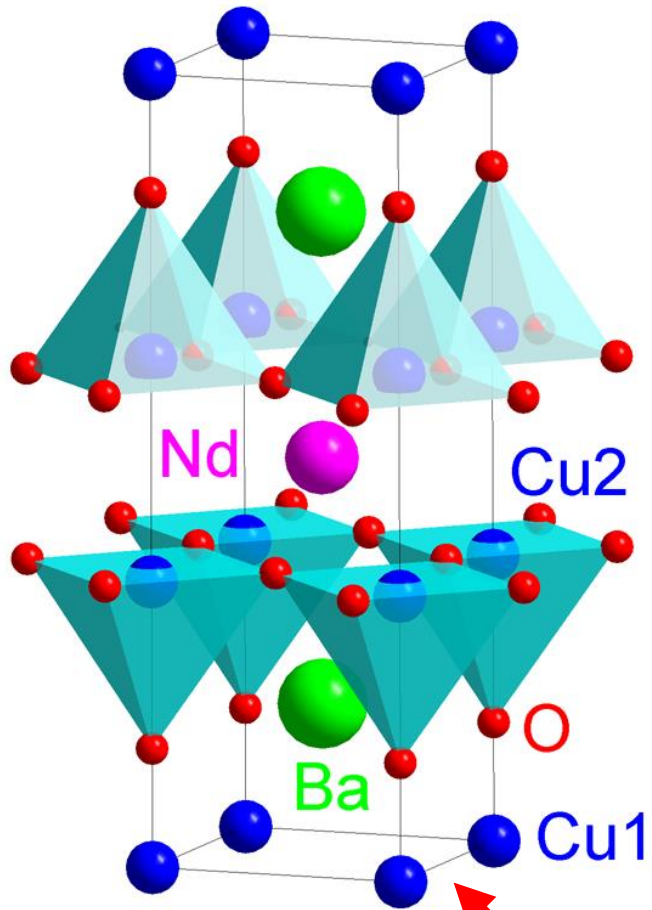
Шар  
антигравитации



«Первые люди  
На Луне»



# Сверхпроводимость



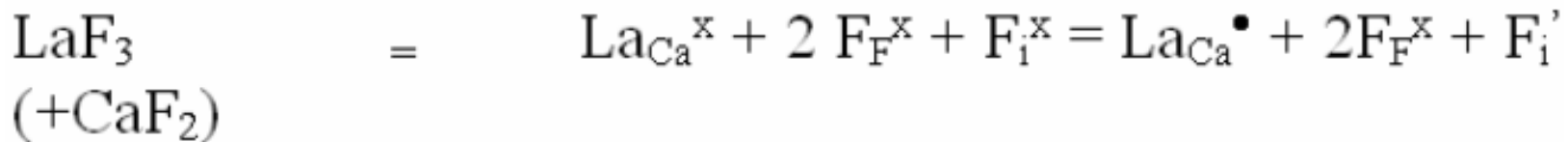
O<sub>2</sub>



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.



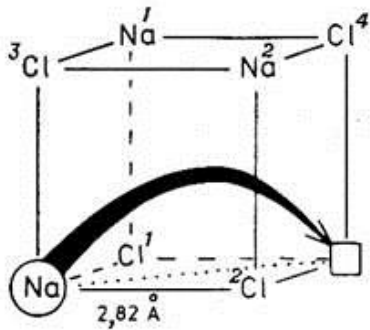


Рис. 13.3. Путь миграции иона  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ .

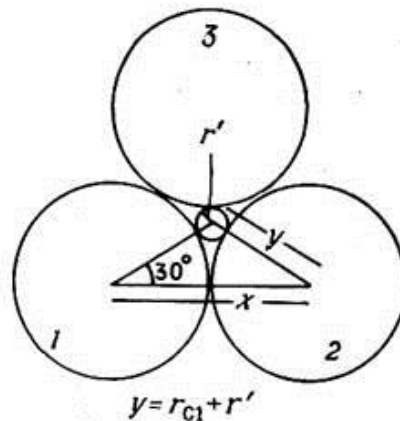
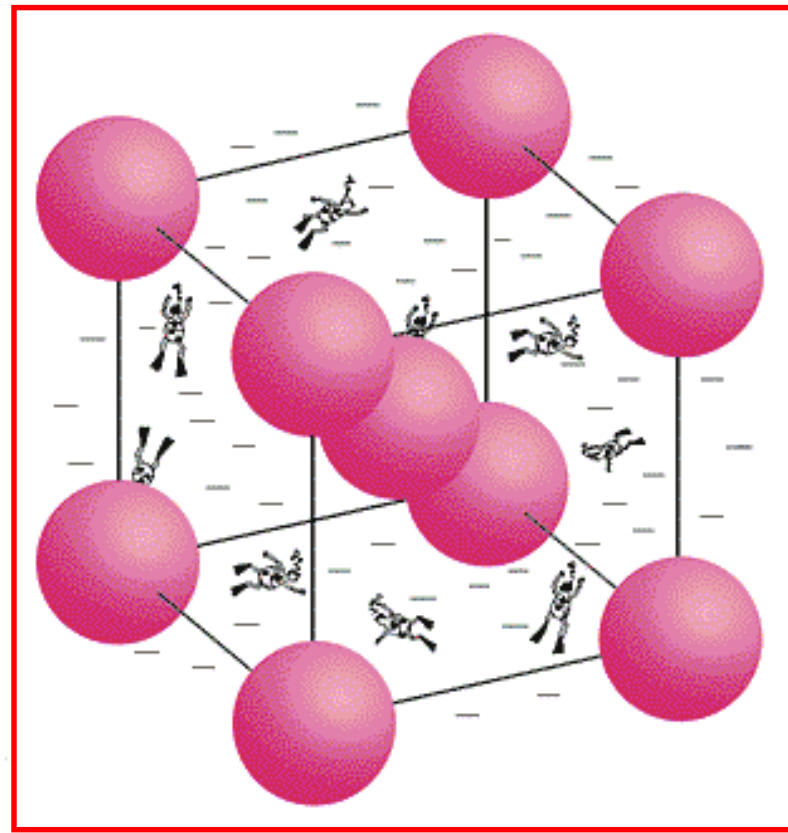
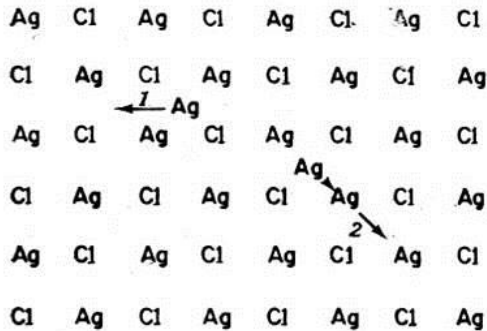


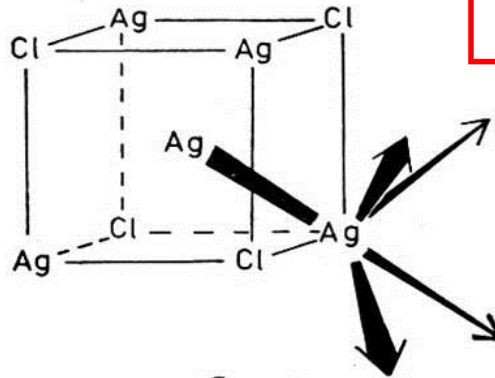
Рис. 13.4. Треугольное междузие, через которое должен проходить перемещающийся ион  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ .  $r'$  — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы  $\text{Cl}^-$  с радиусом  $x/2$ .



## NaCl, дефекты по Шоттки



*a*



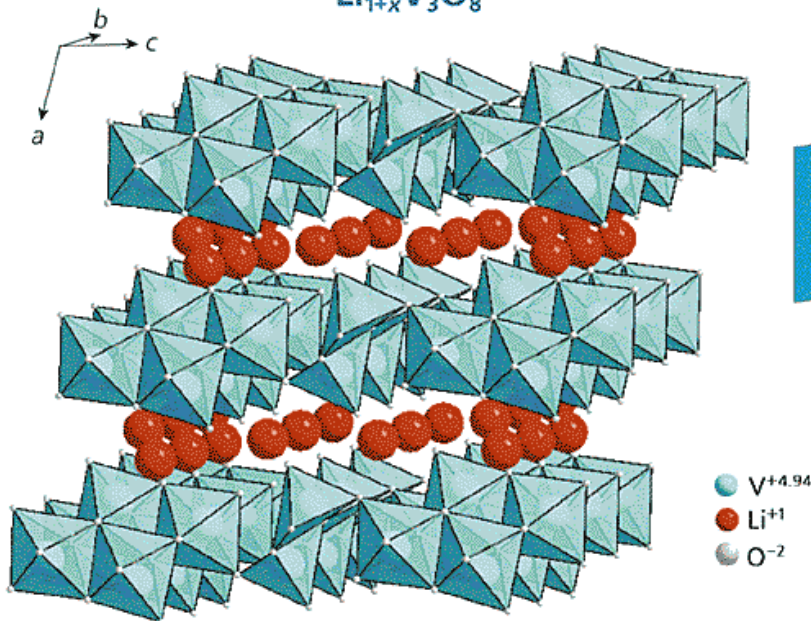
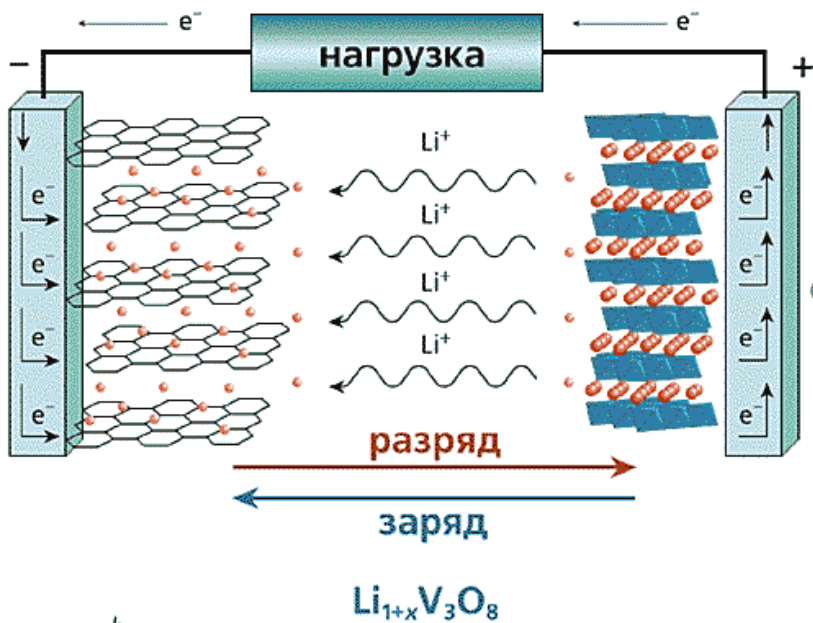
*b*

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

## AgCl, дефекты по Френкелю

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

Диффузия,  
миграция...

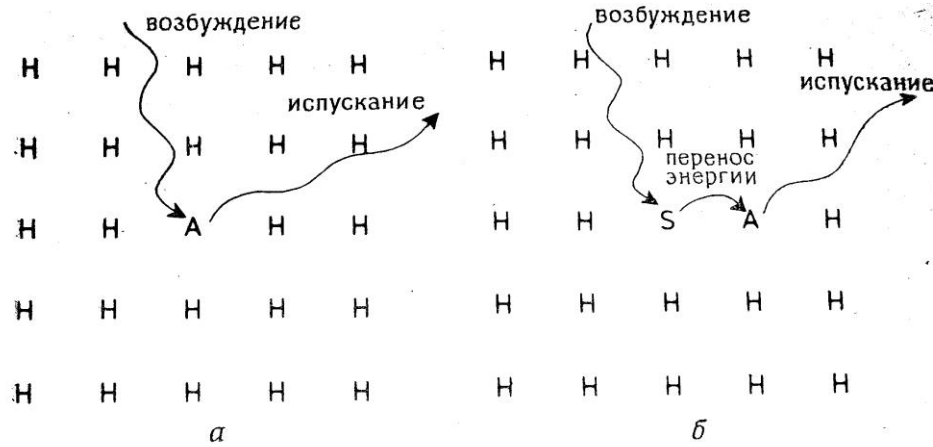


+

-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  $\text{Li}^+$ , « $\text{H}^+$ » ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ )**
- \* **Нестехиометрия**

# Люминесценция



## Фотолюминесценция

*a* — в кристаллическую

решетку основы Н введен активатор А; *b* — в кристаллическую решетку основы Н введены активатор А и сенсibilизатор S.

## Радиолюминесценция (третий)



## Электролюминесценция (дисплей iMac)

# Биомиметика

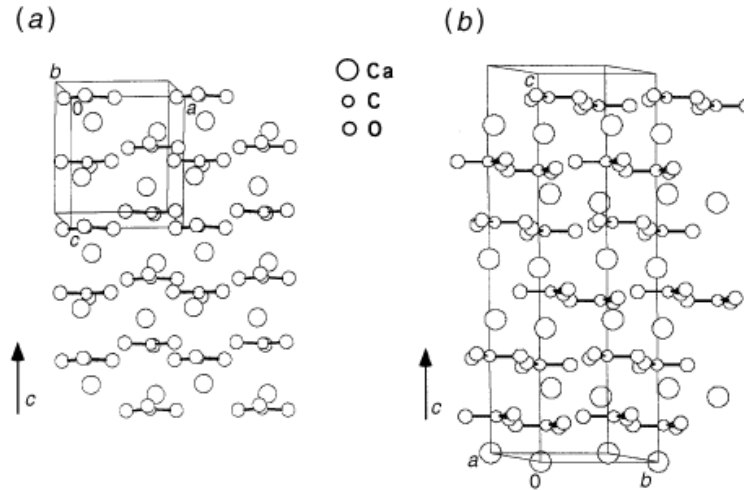
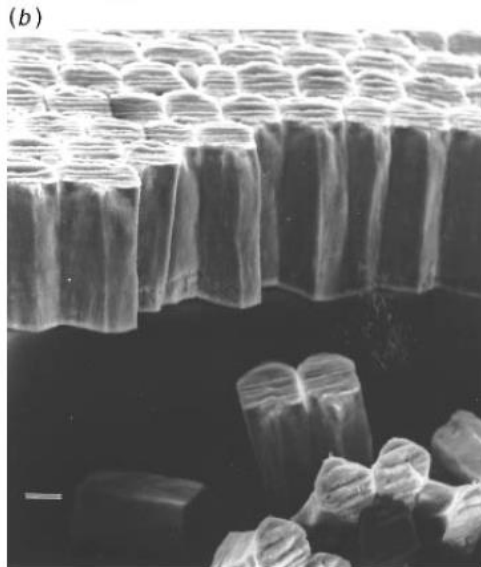
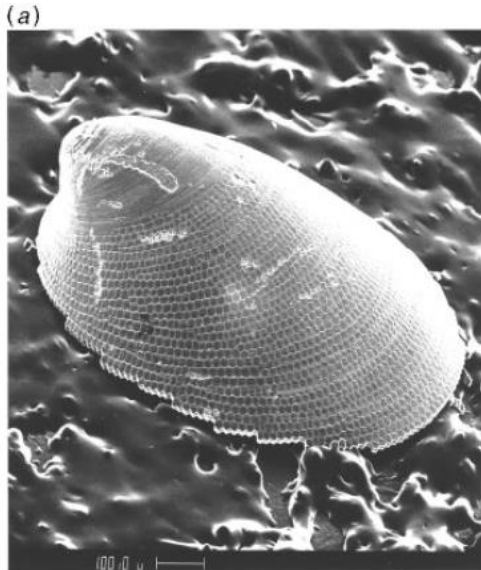
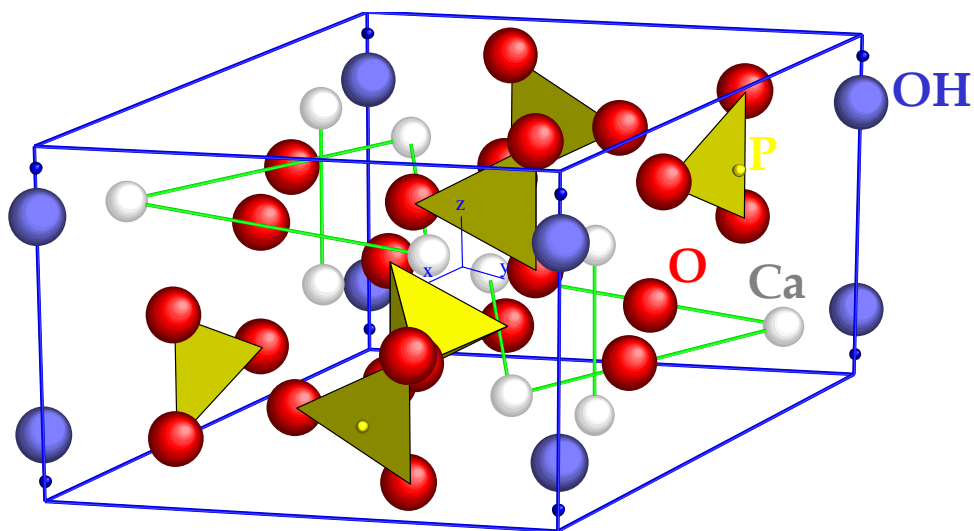


Fig. 3 Crystal structures of (a) aragonite and (b) calcite. Note that the c axis has been tilted out of plane by 5° to improve perspective.

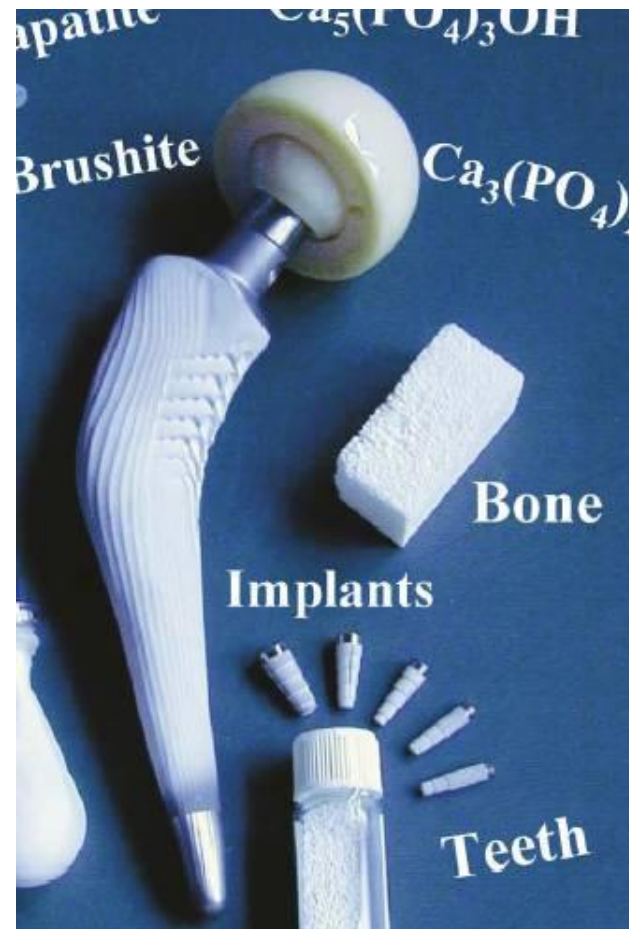
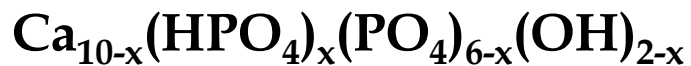


Fig. 4. SEM image showing half of an equatorially notched fluoroapatite-gelatin spheroid. Scale bar is 10 µm. Reproduced with permission from *Chemistry of Materials* [30]. Copyright 2001 American Chemical Society.

# Биокерамика

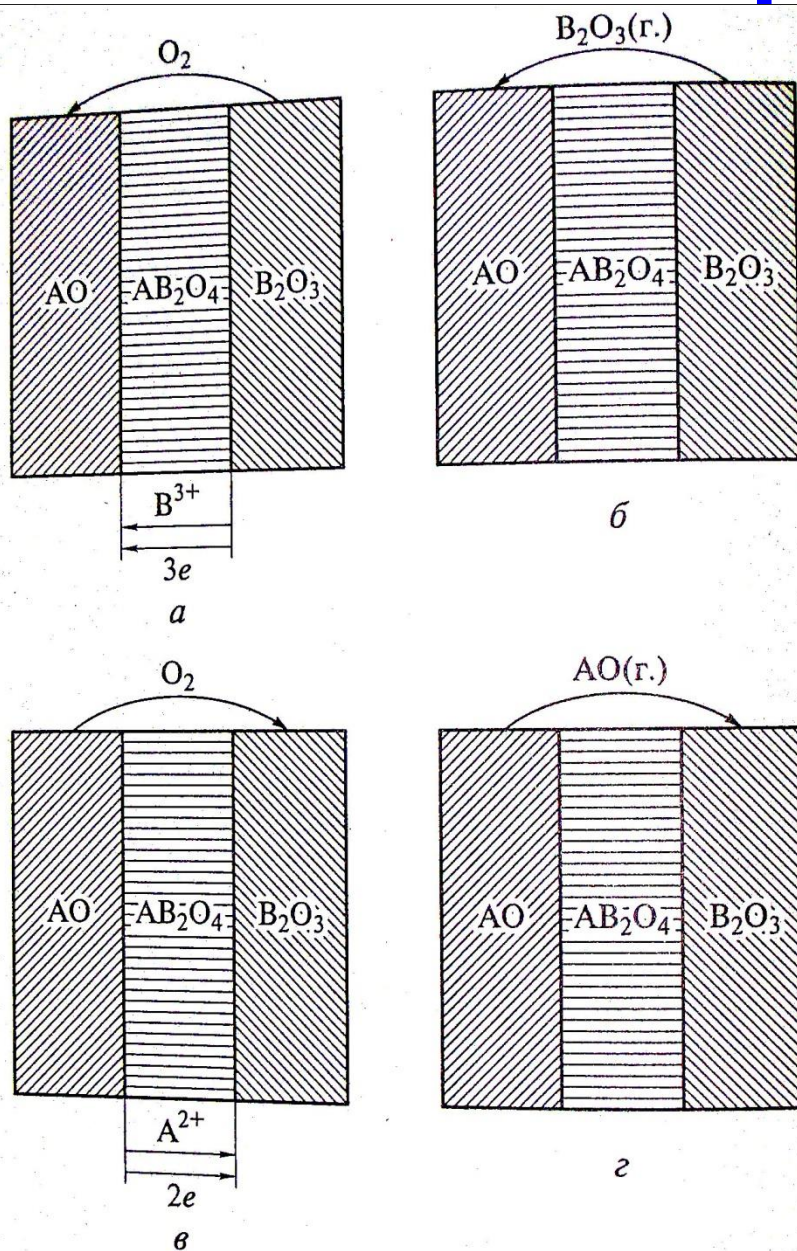


$$P6_3/m \quad a = 9.422 \text{ \AA}$$
$$c = 6.880 \text{ \AA}$$



**Изменение состава - биосовместимость**

# Кинетика твердофазных реакций



Скорость ~ площадь

поверхности  
контакта ( $\tau$ )

×

форма

поверхности

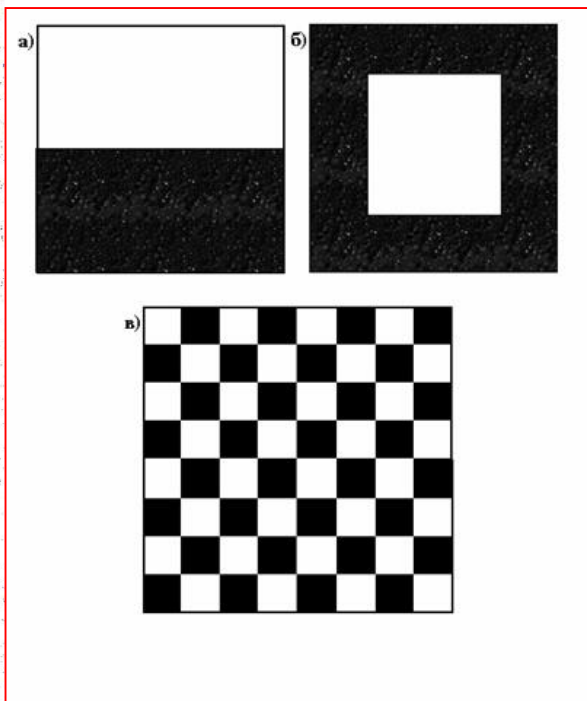
×

активность  
реагентов

×

соотношение

диффузии и  
кинетики



-Т,  $\tau$

-УЗ, сонохимия

-микроволны

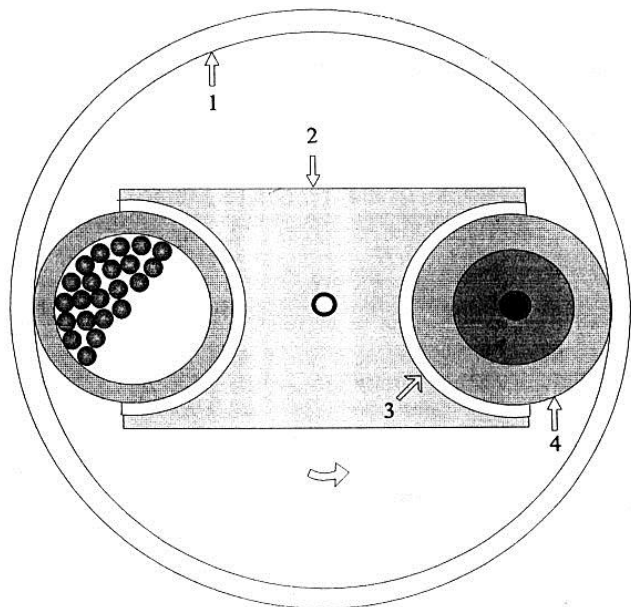
-механохимия



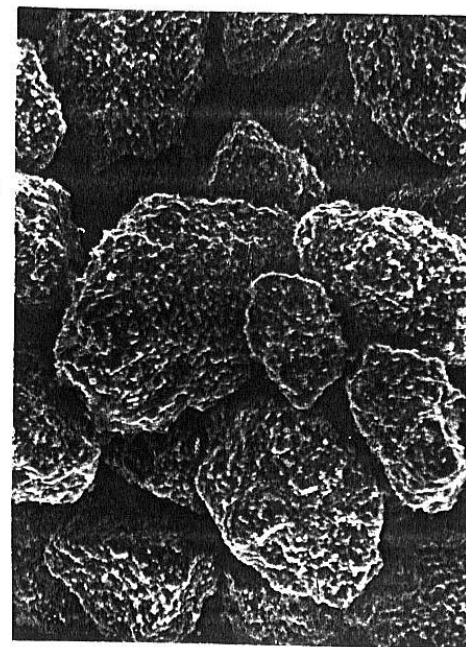
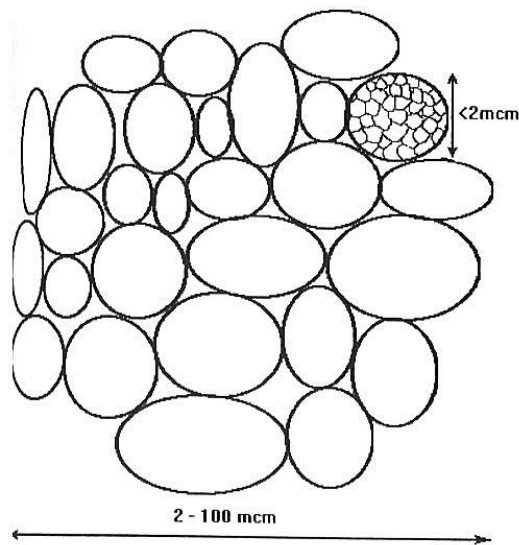
Кинетика твердофазных реакций отличается принципиально от кинетики химического взаимодействия отдельных атомов и молекул тем, что при твердофазных (гетерогенных) взаимодействиях в химическом превращении участвует огромное количество молекул и атомов, составляющих отдельные реагирующие друг с другом фазы.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

# Помол-формование-спекание

(керамика)



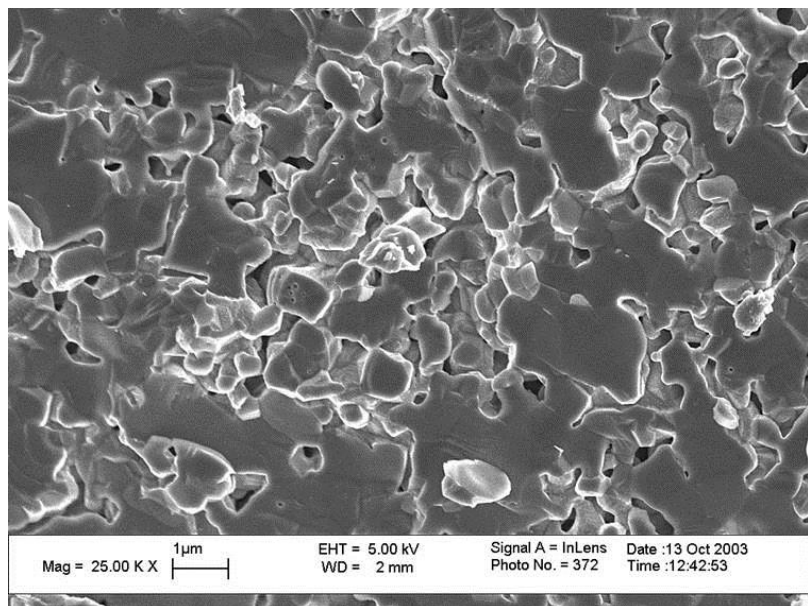
Мельница планетарного типа



Агрегаты субмикронных частиц

спекание

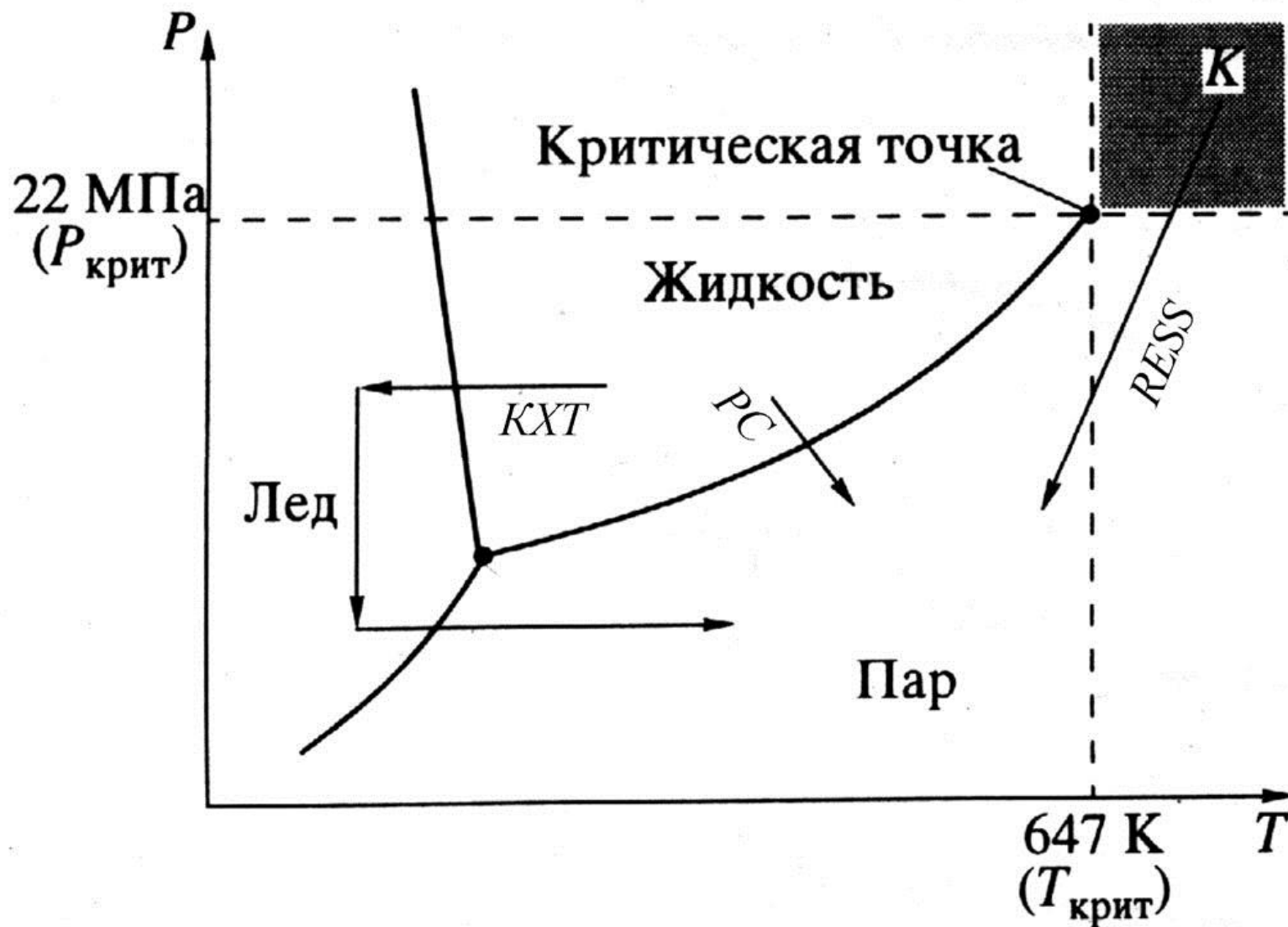
формование



«зерна»+перешейки+поры

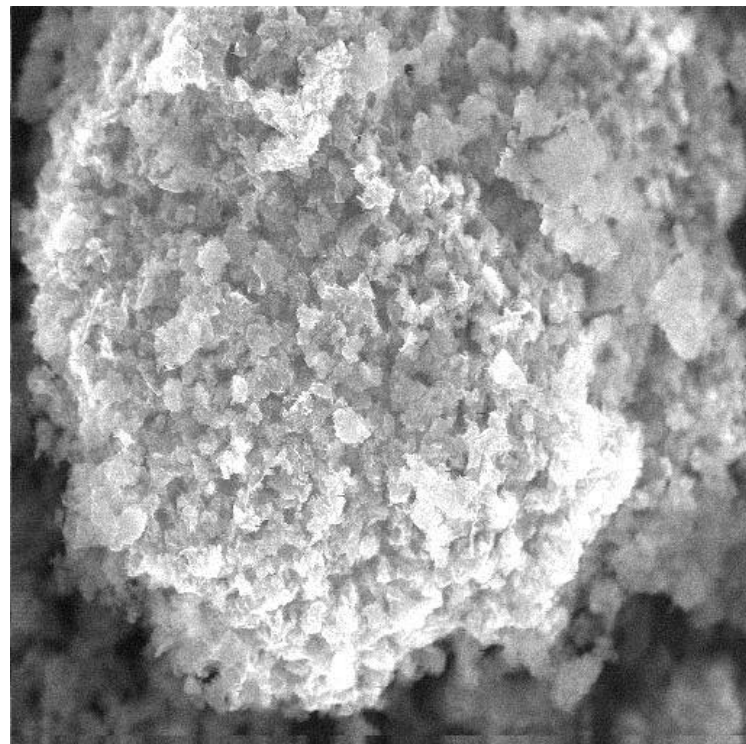
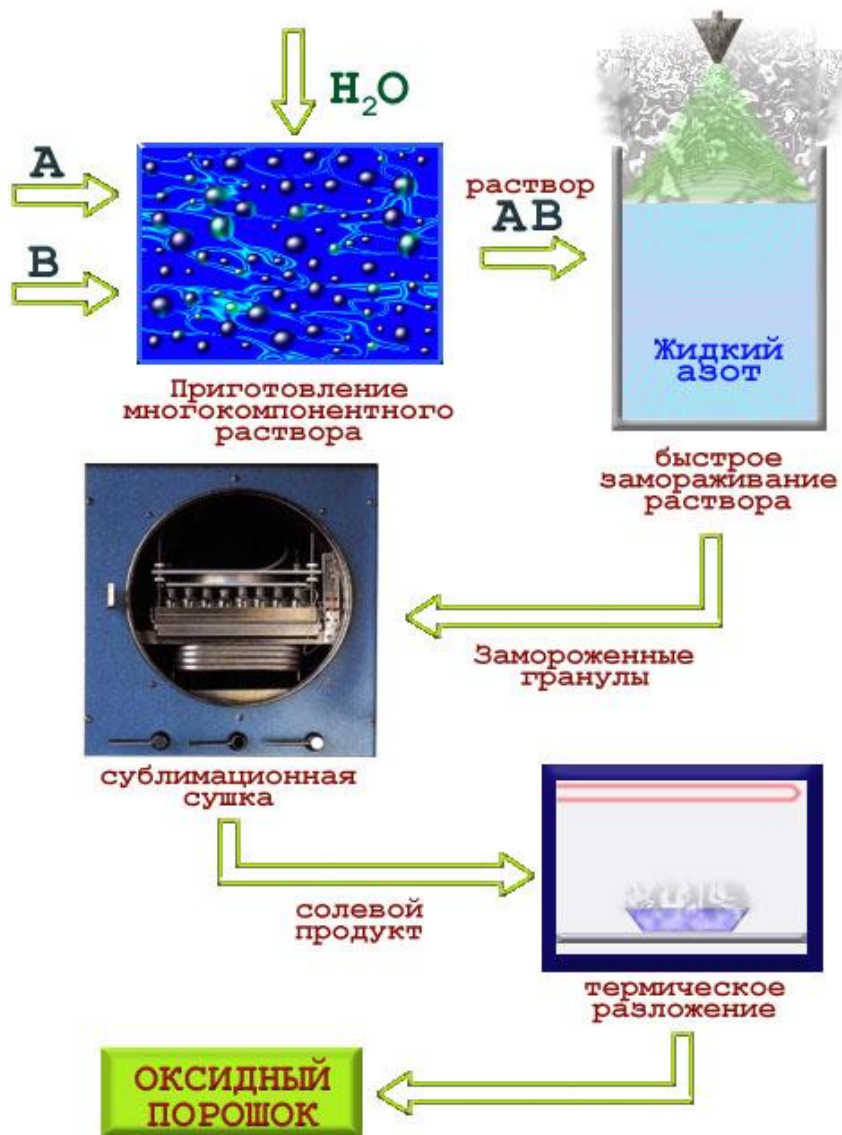


# Методы химической гомогенизации

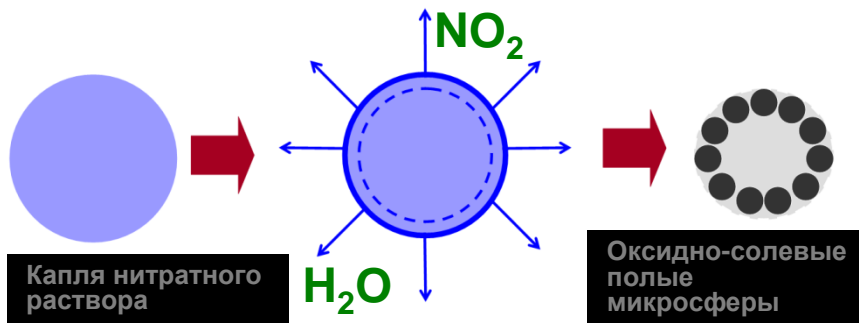
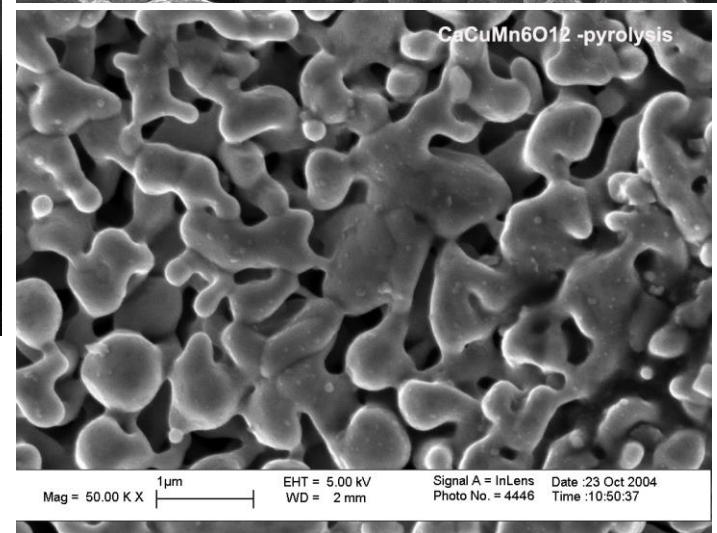
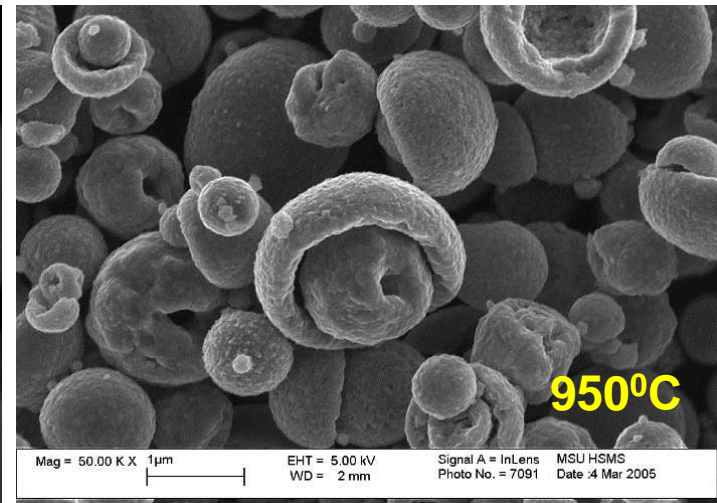
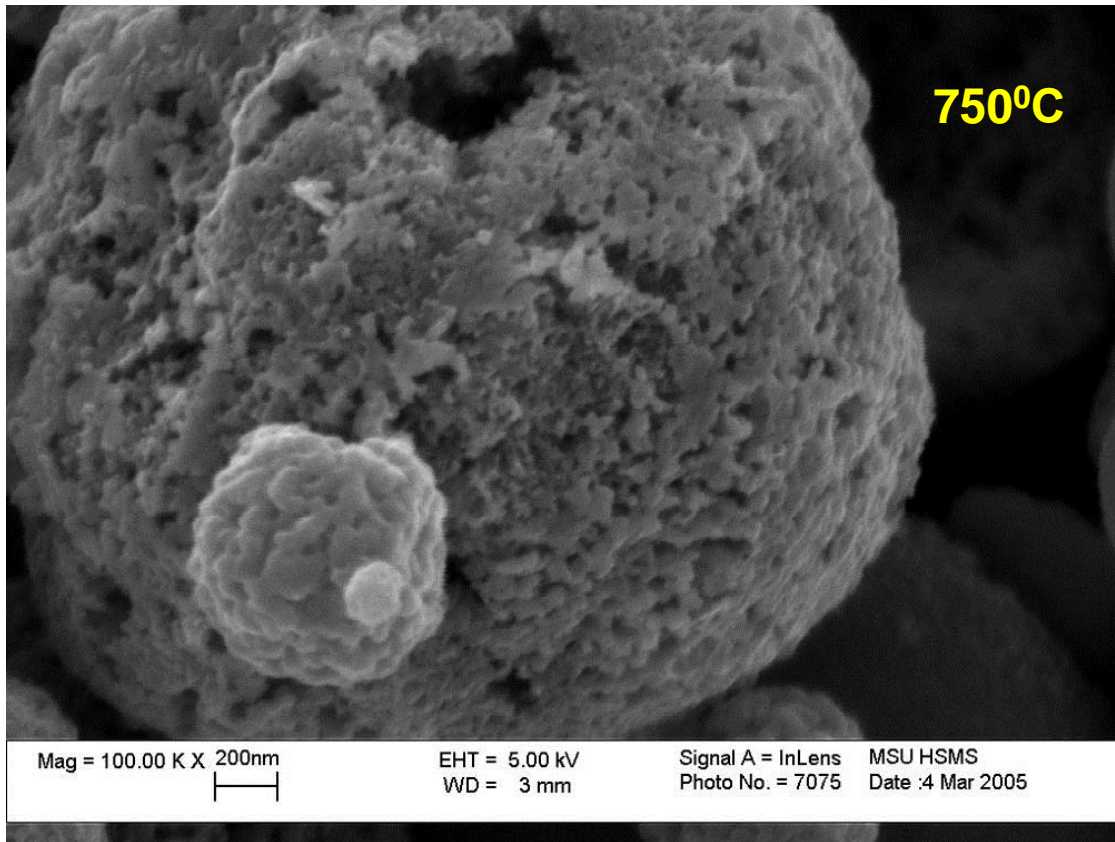


# Сублимационная сушка

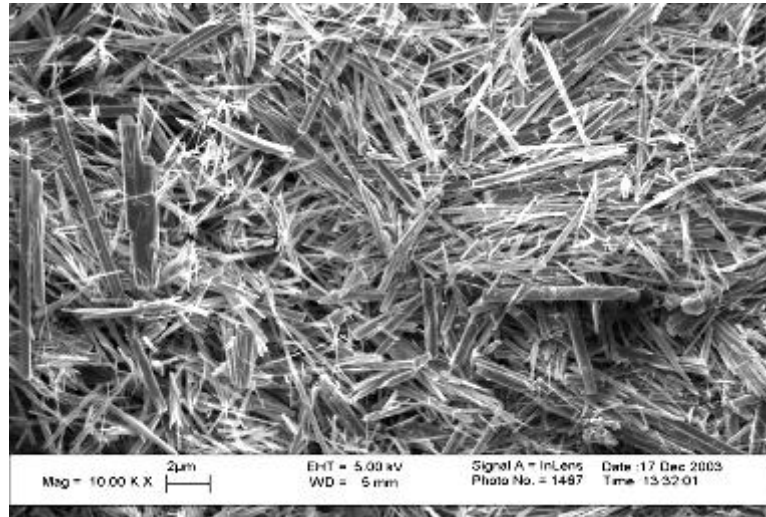
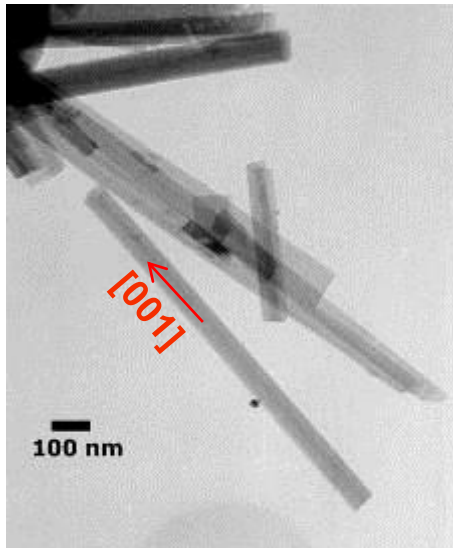
## СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



# Пиролиз аэрозолей



# Гидротермальна́я обработка

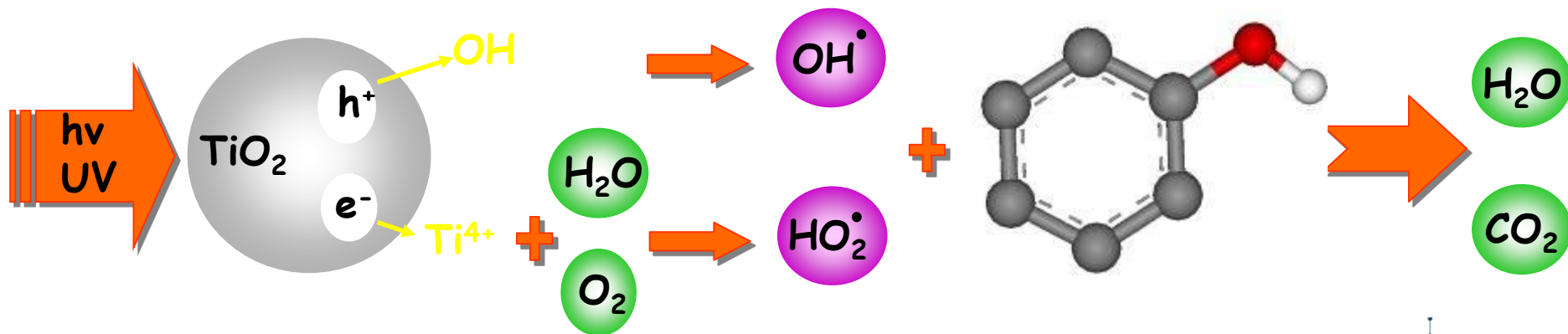


$\text{TiO}_2$ ,

контроль pH

вода

150-250<sup>0</sup>C



# Золь-гель метод

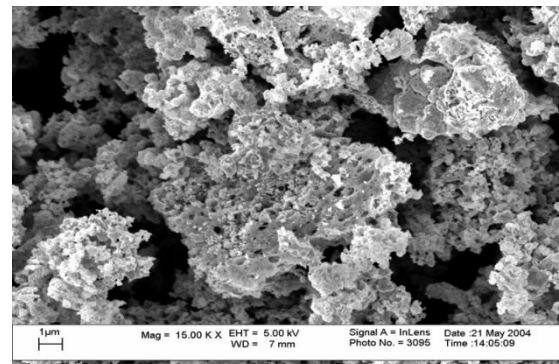
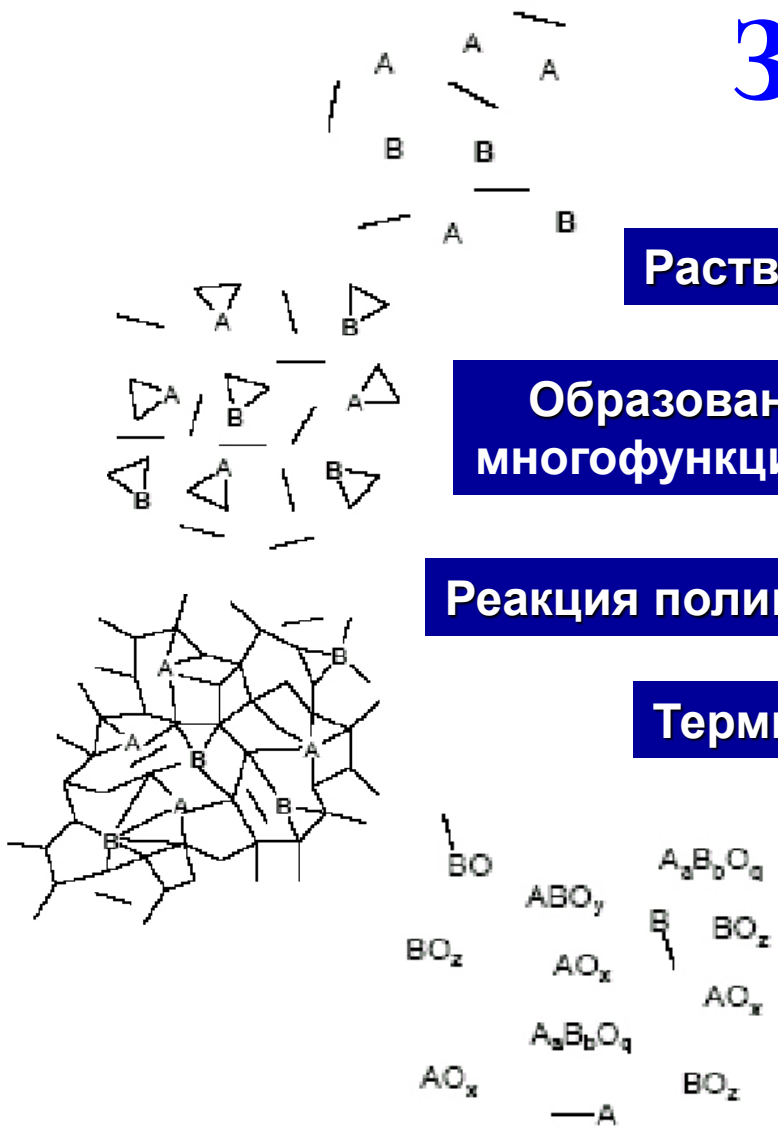
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

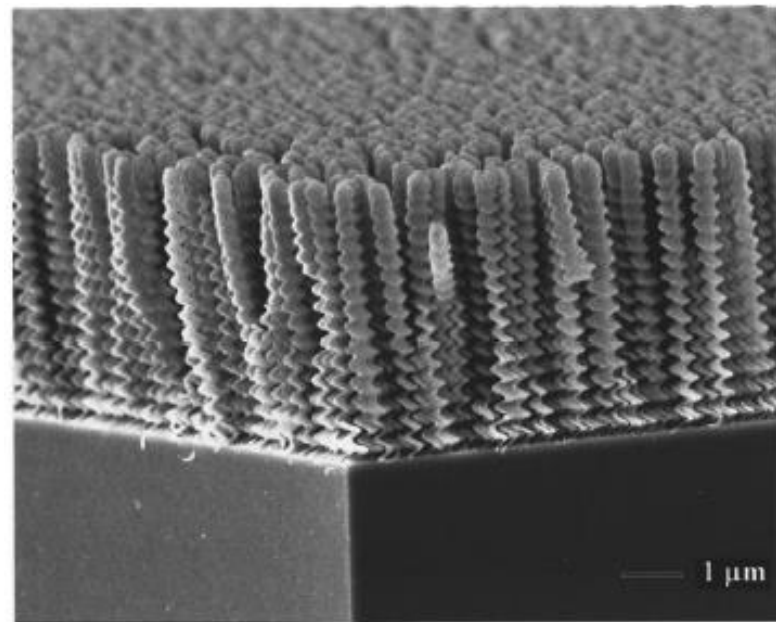
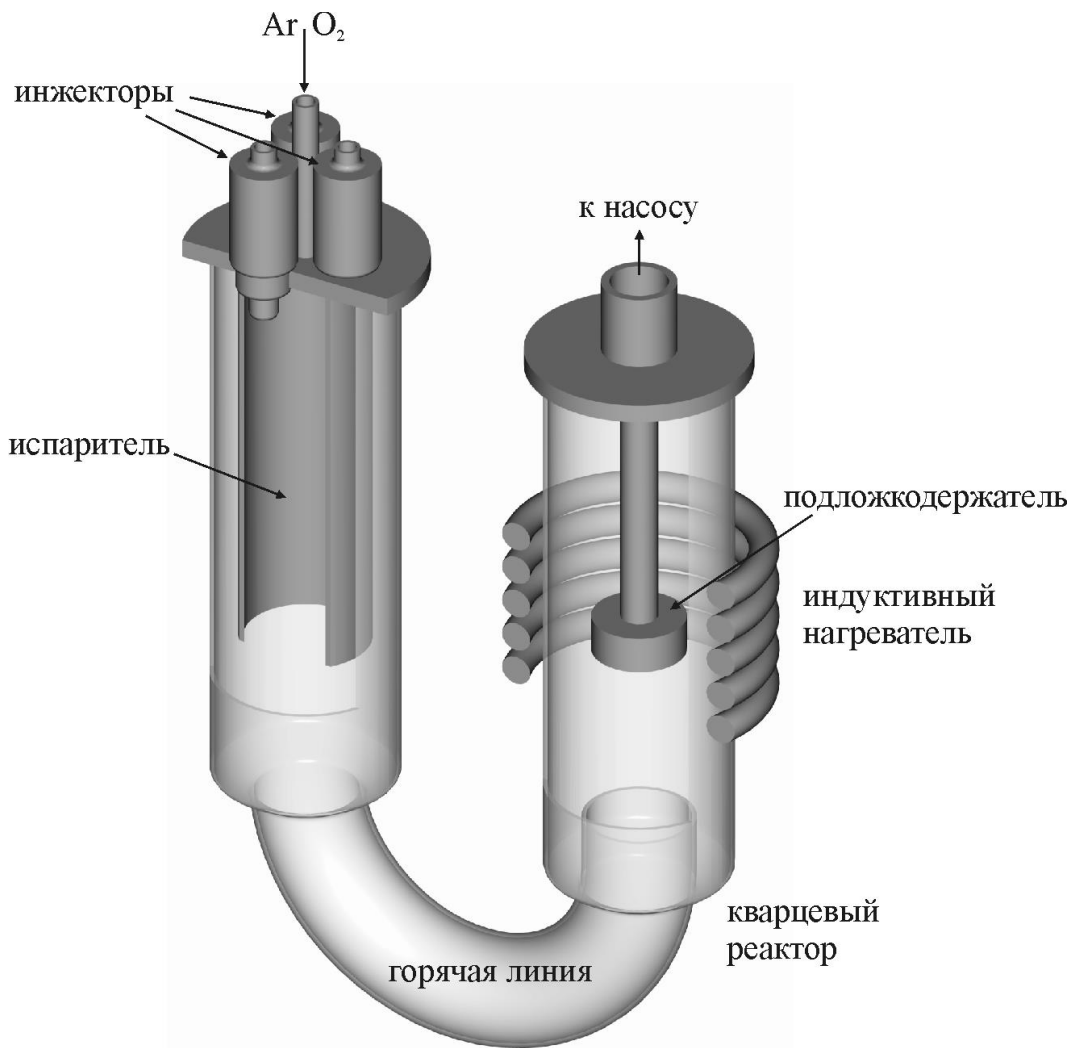
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

Получение материалов

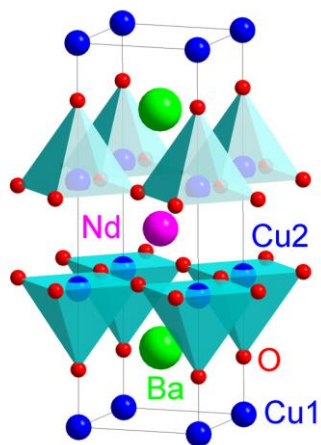


# MOCVD

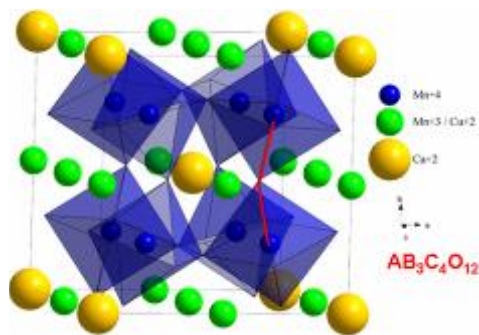


**Осаждение из паровой фазы с использованием  
летучих металлоорганических соединений**

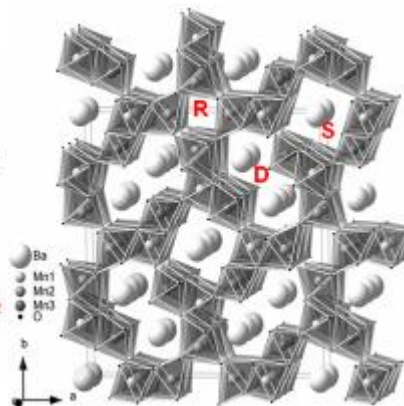
# Сложные оксиды на кафедре



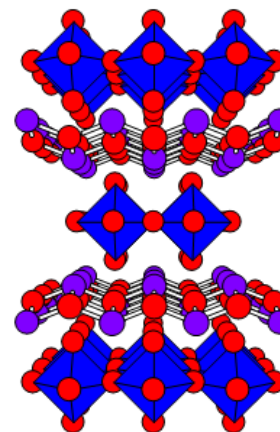
VTСП купраты



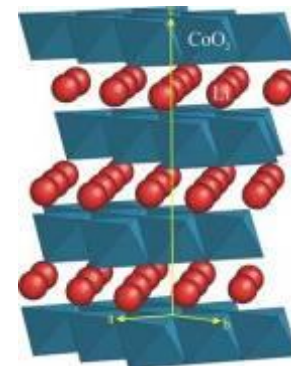
KMS-манганиты



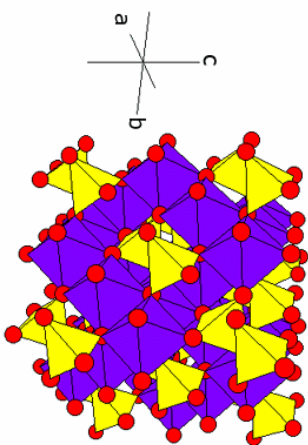
Каркасные манганиты



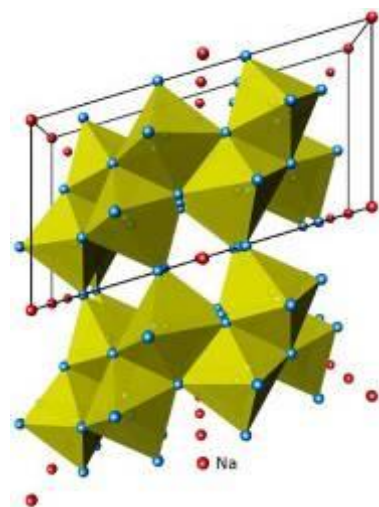
BiMeVOx



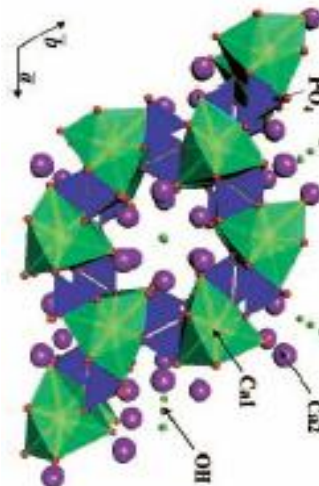
Кобальтиты



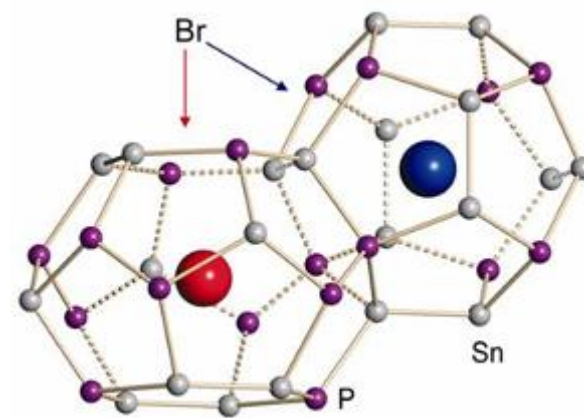
Ферраты



Титанаты, цирконаты



Фосфаты



Пниктиды (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.