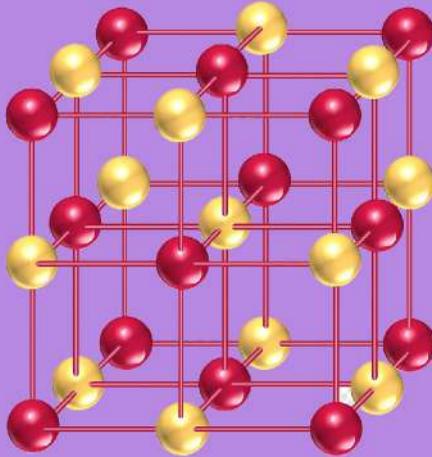


Н.Ф. УВАРОВ, Ю.Г. МАТЕЙШИНА

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.Ф. УВАРОВ, Ю.Г. МАТЕЙШИНА

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 544.1-16(075.8)+544.22(075.8)
У18

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор *Б.Б. Бохонов*
канд. хим. наук, доцент *А.А. Матвиенко*

Работа подготовлена на кафедре химии и химической
технологии для студентов всех форм обучения
по направлению 18.03.01 – Химическая технология

Уваров Н.Ф.

У18 Химия твердого тела: учебное пособие / Н.Ф. Уваров, Ю.Г. Матейшина. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 108 с.

ISBN 978-5-7782-3831-2

Пособие включает в себя разделы, посвященные описанию структуры твердых веществ, дефектов в кристаллах, твердофазных процессов и практических применений химии твердого тела. Работа содержит краткие теоретические сведения, примеры решения задач, вопросы для самостоятельного решения. Кроме того, в пособии имеется приложение, содержащее справочные материалы.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 – Химическая технология.

УДК 544.1-16(075.8)+544.22(075.8)

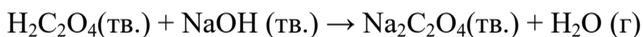
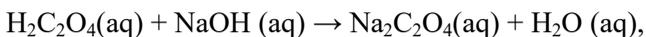
ISBN 978-5-7782-3831-2

© Уваров Н.Ф., Матейшина Ю.Г., 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Химия твердого тела – раздел химии, в котором рассматриваются химические процессы, протекающие с участием твердых веществ и часто встречающиеся в различных отраслях химической технологии. Такие процессы могут быть полностью твердофазными (когда все реагенты и продукты являются твердыми веществами) или сопровождаться изменением химического состояния отдельных реагентов или продуктов, которые являются твердофазными.

Твердофазные химические реакции существенно отличаются от обычных газозофазных или жидкофазных реакций. Например, одна и та же реакция нейтрализации

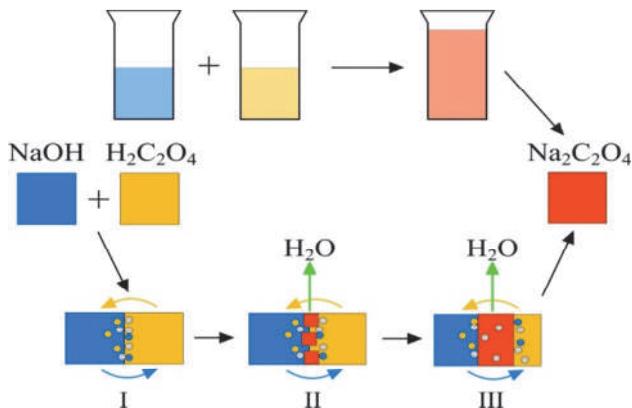


может проходить или в растворе, или при непосредственном контакте между твердыми щавелевой кислотой и гидроксидом натрия (см. рисунок). В первом случае реакция идет практически мгновенно с образованием водного раствора оксалата натрия. Механизм второй реакции (в предположении, что молекулы воды быстро уходят из реакционной системы в газовую фазу) гораздо сложнее и состоит из нескольких промежуточных стадий:

- взаимной диффузии ионов в соседнюю фазу с образованием твердых растворов;
- образования зародышей продукта реакции на границе раздела фаз;
- срастания зародышей в единый слой продукта;
- диффузии ионов через слой продукта и рост толщины слоя до полного окончания реакции.

Кроме того, на контакте реагентов и продуктов возможно образование промежуточных соединений, например кислой соли NaHC_2O_4 и гидратных фаз оксалатов. Поэтому исследование твердофазных реакций представляет собой сложную задачу. Вместе с тем в отличие от жидкофазных процессов на каждую отдельную стадию твердофазной

реакции можно оказать влияние. Более того, реакцию можно остановить на любой промежуточной стадии с целью получения продуктов заданного состава и морфологии, например, наночастиц, наноматериалов или различных функциональных композитных материалов. В этом заключается одно из основных преимуществ твердофазных процессов.



Процессы, происходящие при реакции нейтрализации гидроксида натрия NaOH щавелевой кислотой H₂C₂O₄ в растворе (верхний ряд) и в процессе твердофазной реакции, происходящей с выделением воды в газовую фазу (нижний ряд):

схематически показаны стадии диффузии и образования твердых растворов (I), образования и роста зародышей продукта реакции (II) и диффузионного роста слоя продукта (III)

Из приведенного на рисунке примера реакции нейтрализации ясно, что любое твердофазное химическое превращение зависит от кристаллической структуры, концентрации дефектов, морфологии реагентов, их диффузионных свойств. Поэтому в круг объектов химии твердого тела входят изучение основных законов кристаллографии и кристаллохимии, квазихимические реакции с участием точечных дефектов, диффузионные процессы и кинетика твердофазных реакций. Всем этим разделам посвящены отдельные части курса химии твердого тела. Знания, полученные при изучении настоящего курса химии, могут быть применены на практике для оценки параметров различных технологических гетерогенных процессов, а также для контроля реакционной способности реагентов и продуктов химических реакций.

Глава 1

СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1. ПОНЯТИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Термином «твердое тело» или «твердое вещество» обычно обозначают фазу, не теряющую своей формы и сохраняющую механическую устойчивость в течение длительного времени даже при внешнем механическом воздействии. Такое определение, основанное на сравнении

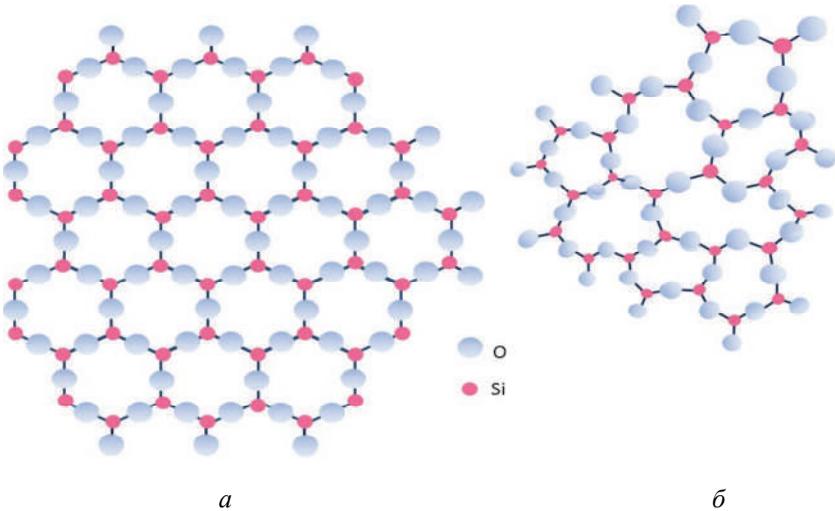
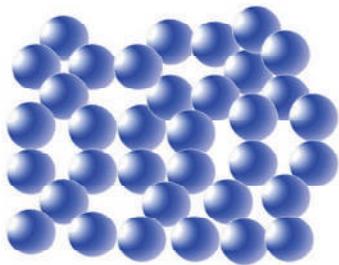


Рис. 1.1. Строение кристаллического (а) и аморфного (б) кварца SiO_2 :

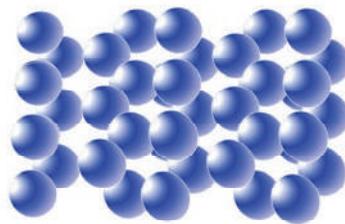
чёрные кружки – атомы Si, белые – атомы O

механических характеристик, дает возможность отличить твердые вещества от жидкостей, которые способны течь и легко изменять форму при незначительном внешнем воздействии. С точки зрения механических свойств к твердым веществам можно отнести и аморфные фазы – стекло и отвержденные полимеры (рис. 1.1).

Частным случаем твердых веществ являются кристаллические фазы, образующие кристаллы и отличающиеся наличием кристаллической структуры. Кристаллической структурой называют упорядоченное состояние атомов, молекул или других структурных элементов в пространстве.



Ближний порядок



Дальний порядок

Рис. 1.2. Ближний порядок в жидкостях и дальний порядок в твердых телах

Различают ближний и дальний порядок. Ближний порядок характеризует симметрию ближайшего окружения атомов, в то время как дальний порядок описывается симметрией всех атомов вещества (рис. 1.2). Если в структуре жидких и газообразных веществ сохраняется лишь ближний порядок, то структура кристаллических веществ характеризуется наличием дальнего порядка.

1.2. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ТИПУ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Химическая связь определяется типом взаимодействия между атомами в молекулах. Кроме того, между молекулами существуют межмолекулярные взаимодействия. В природе известно несколько типов химических связей и межмолекулярных взаимодействий.

В зависимости от типа химической связи все твердые вещества условно подразделяются на молекулярные кристаллы, ионные кристаллы, ковалентные вещества и металлы.

Наиболее слабым является ван-дер-ваальсово взаимодействие. Различают три вида ван-дер-ваальсового взаимодействия: а) диполь-дипольное взаимодействие, возникающее вследствие взаимодействия дипольных моментов молекул, приводящее к их взаимному ориентированию; б) индукционное взаимодействие, возникающее вследствие взаимного усиления или наведения дипольных моментов в результате воздействия полярных молекул на неполярные; в) дисперсионные взаимодействия – наиболее универсальные силы притяжения, возникающие между любыми атомами и молекулами на малом расстоянии (рис. 1.3). Дисперсионные взаимодействия характерны для молекулярных кристаллов, состоящих из отдельных молекул, слабо связанных друг с другом.

К наиболее сильным взаимодействиям (рис. 1.4) относятся электростатическое (кулоновское) и ковалентное (обменное), приводящие к образованию химических связей. Ковалентная связь возникает благодаря обобществлению электронных пар соседних атомов по обычному или донорно-акцепторному механизму. Ионная связь образуется за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. В реальных соединениях не существует идеальных ионных или ковалентных связей. Если ковалентная связь образуется между атомами разного типа, то такая связь, как правило, является полярной и при увеличении полярности постепенно переходит в ионную. В металлах происходит обобществление валентных электронов с образованием «электронного газа», окружающего и связывающего катионы в единую структуру. Такую связь называют металлической. Особое место принадлежит водородной связи с участием атомов водорода, занимающей промежуточное положение между электростатической и донорно-акцепторной.

В одном соединении может реализовываться несколько типов связей и типов межмолекулярных взаимодействий: например, связи внутри

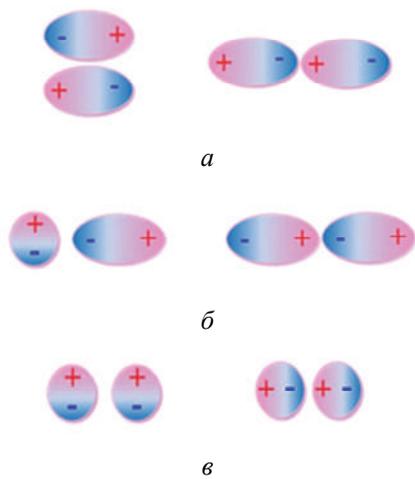


Рис. 1.3. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия молекул:

диполь-дипольное (а), индукционное (б) и дисперсионное (в) взаимодействия

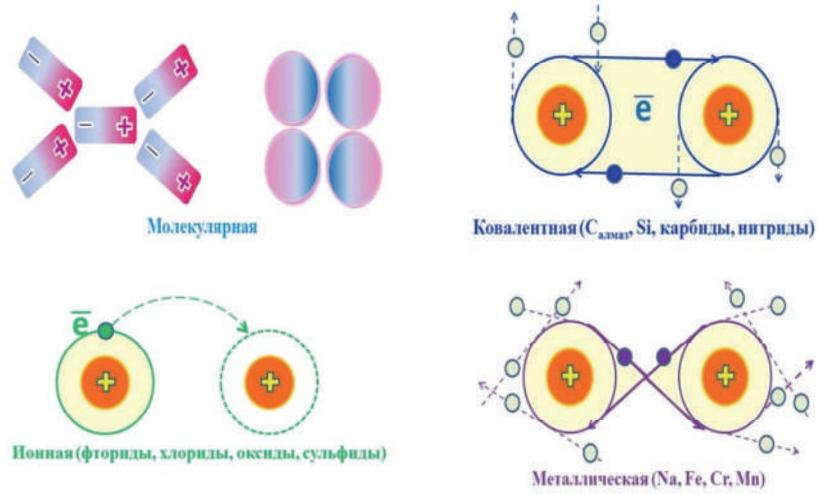


Рис. 1.4. Типы химических связей

комплексных ионов являются ковалентными (донорно-акцепторными), а сами ионы связаны с внешнесферными ионами за счет кулоновского взаимодействия. Соединения с одним типом связи называют гомодесмическими (NaCl , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), а соединения, в которых присутствуют связи нескольких типов, – гетеродесмическими (Na_2SO_4 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$). При этом отдельные молекулы могут взаимодействовать друг с другом в кристаллической решетке за счет различных механизмов межмолекулярного взаимодействия.

1.3. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Прочность кристалла определяется энергией кристаллической решетки, т. е. энергией, которую необходимо затратить на то, чтобы разделить кристалл на ансамбль свободных частиц, из которых он состоит: атомов или ионов. Для осуществления этого процесса необходимо разорвать все связи в кристалле. В ковалентных или молекулярных кристаллах легко посчитать количество связей, приходящихся на формульную единицу, и зная энергию связи, рассчитать энергию решетки. В ионных кристаллах кулоновская связь является действующей, поэтому для расчета энергии кристаллической решетки необходимо суммировать вклады энергии кулоновского взаимодействия каждого иона со всеми другими ионами (рис. 1.5):

$$E_C = -\frac{N_i}{2} \sum_j \frac{m_j z_j e^2}{r_j},$$

где N_i – количество ионов в кристаллической решетке; j – порядковый номер координационной сферы противоионов, окружающих данный ион; m_j – координационное число ионов в j -й координационной сфере; z_j – заряд иона в электронных единицах (для ионов натрия и хлора $z = +1$ и $z = -1$ соответственно); e – абсолютное значение заряда электрона. В результате вклад кулоновского взаимодействия в энергию решетки кристалла MX со структурой типа NaCl определяется суммой сходящегося ряда

$$E_C = -\frac{N_A z_M z_A e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) = -N_A A \frac{z_M z_A^2 e^2}{R},$$

где R – расстояние между катионом и анионом; N_A – число Авогадро.

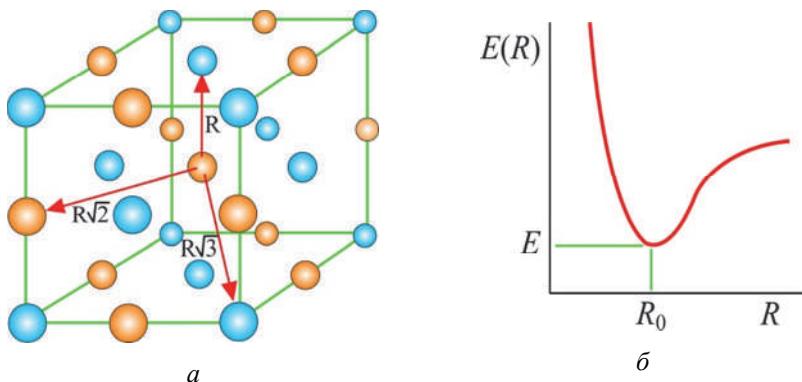


Рис. 1.5. Окружение центрального атома для структурного типа NaCl (а) и зависимость энергии кристаллической решетки от межатомного расстояния в кристалле (б)

Значение суммы (величину A) называют константой Маделунга, она зависит от структуры вещества; для соединений со структурой типа NaCl значение $A \approx 1,748$.

Кулоновское взаимодействие приводит к притяжению ионов друг к другу. При сближении ионов на близкое расстояние начинают перекрываться внутренние электронные орбитали ионов, что приводит к сильному отталкиванию ионов. Для описания энергии отталкивания обычно используют выражение, предложенное Борном и Майером:

$$E_R = C \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right),$$

где C и ρ – эмпирические параметры.

Общее выражение для энергии кристаллической решетки в зависимости от межионного расстояния R имеет вид

$$E(R) = E_C + E_R = N_A \left[-A \frac{z^2 e^2}{R} + C \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \right].$$

График зависимости $E(R)$ схематически представлен на рис. 1.5. Значение равновесного межионного расстояния R_0 соответствует минимуму на кривой $E(R)$ и может быть найдено из условия $dE/dR = 0$.

С учетом найденного значения R_0 можно получить уравнение Борна–Майера для энергии кристаллической решетки:

$$E = -\frac{N_A A z_M z_A e^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right).$$

Для упрощенной оценки энергии кристаллической решетки ионного соединения $M_k X_m$ можно использовать эмпирическое уравнение Капустинского:

$$E = -\frac{N_A A(k+m)z_M z_X e^2}{2(r_M + r_X)} \left(1 - \frac{\rho}{r_M + r_X} \right),$$

полученное в предположении о том, что все соединения имеют одинаковую константу Маделунга (такую же, как у NaCl) в расчете на каждый ион; предполагается, что межионное расстояние равно сумме ионных радиусов $R_0 = r_M + r_X$ и $\rho = 0,0345$ нм. Энергия химической связи увеличивается при уменьшении межатомного (межионного) расстояния. Аналогичным образом ведет себя и энергия кристаллической решетки.

Для расчета энергии кристаллической решетки соединений, образованных неполярными молекулами, связанными за счет короткодействующих дисперсионных, индукционных и ориентационных взаимодействий (связями Ван-дер-Ваальса), используют выражение Леннарда–Джонса

$$E = -N_A \left(\frac{A}{R^6} - \frac{B}{R^{12}} \right),$$

или более общее выражение

$$E = -N_A \left[\frac{A}{R^6} - C \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \right].$$

Для расчета энергии кристаллической решетки ковалентных кристаллов или металлов используют более сложные потенциалы межатомного взаимодействия, полученные с использованием квантомеханических расчетов.

1.4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МОЛЕКУЛЫ К КРИСТАЛЛУ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ

Образование химической связи (или химического соединения) из атомов сопровождается образованием двух типов орбиталей: связывающих орбиталей, имеющих более низкую энергию (называемых по типу образуемой связи σ , π), и разрыхляющих орбиталей (σ^* , π^*) с более высокой энергией относительно энергии исходных состояний (рис. 1.6).

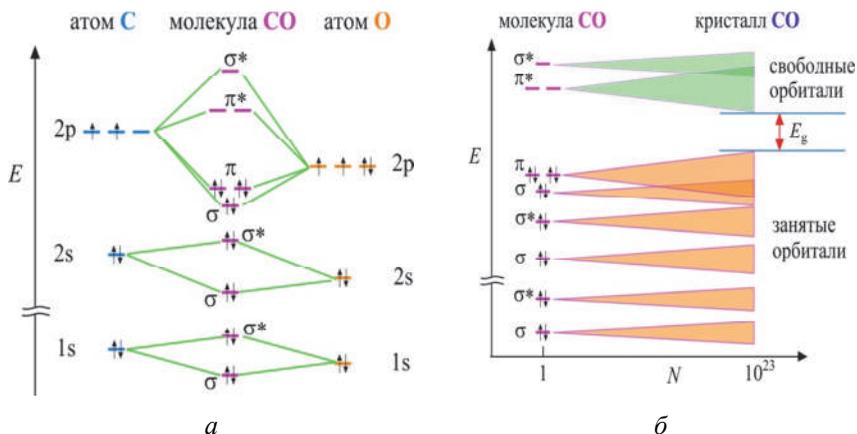


Рис. 1.6. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (σ , σ^* , π , π^*) молекулы CO из атомных орбиталей (1s, 2s, 2p) атомов C и O (а). Схематическое представление образования энергетических зон при переходе от молекулы CO к кристаллу (б): стрелками указана запрещенная зона с шириной E_g , разделяющая энергетические области занятых и свободных электронных орбиталей

Кроме того, некоторые электронные орбитали атомов могут не участвовать в образовании химической связи, они входят в электронную структуру молекулы в качестве несвязывающих орбиталей с неизменной энергией. В молекуле электроны заполняют наиболее низкие, в первую очередь связывающие, орбитали.

Важно отметить, что количество орбиталей в молекуле равно общему количеству орбиталей в двух исходных атомах. При переходе от двухатомной молекулы к многоатомной (кристаллу), состоящей из огромного количества ($\sim 10^{23}$) атомов, общее количество орбиталей, участвующих в образовании связей, возрастает.

В соответствии с принципом Паули каждый электрон должен находиться в отдельном квантовом состоянии. Поэтому при переходе от молекулы к кристаллу каждый тип орбиталей расщепляется на энергетическую зону – систему отдельных близко расположенных друг к другу энергетических уровней, очень слабо отличающихся друг от друга по энергии (рис. 1.6). Ширина энергетической зоны определяется количеством уровней (или атомов). Если расстояние между отдельными уровнями невелико, то зоны могут перекрываться. При заполнении зоны (зон) электронами возможны два варианта (рис. 1.7): если самый верхний занятый электронами уровень находится внутри зоны, то электроны легко переходят на верхние уровни и обладают высокой подвижностью. Такие вещества являются металлами.

Если верхний занятый уровень находится на верхней границе зоны (эту зону называют валентной зоной), то для образования свободного электрона необходимо его возбуждение в другую зону с более высокой энергией (зону проводимости). Такие вещества относятся к классу полупроводников, в предельном случае диэлектриков.

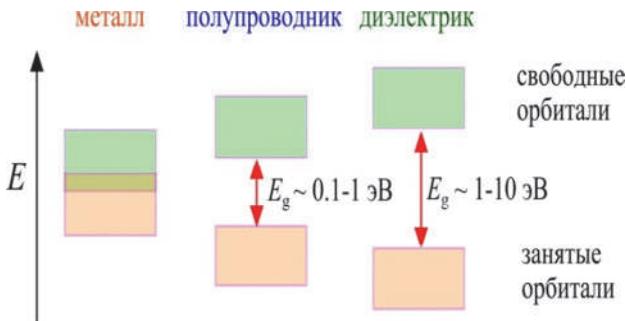


Рис. 1.7. Классификация твердых тел по зонной теории

Такой подход является качественным и указывает лишь на причину образования энергетических зон. Точный расчет энергетических параметров зонной модели может быть сделан только с помощью законов квантовой механики с учетом кристаллической структуры вещества.

1.5. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

В отличие от структуры газов и жидкостей структура кристаллов характеризуется важным свойством – геометрической симметрией, т. е. способностью полного воспроизведения структуры при определенных геометрических преобразованиях, так называемых операциях симметрии. Различают следующие виды симметрии: а) точечную симметрию, описывающую геометрию любой геометрической фигуры или отдельного фрагмента структуры, например, структуру тетраэдрического аниона SO_4^{2-} ; б) пространственную симметрию, характеризующую структуру бесконечного кристалла.

Для описания точечной симметрии используют закрытые операции симметрии, в результате которых в целом фигура не перемещается в пространстве (рис. 1.8).

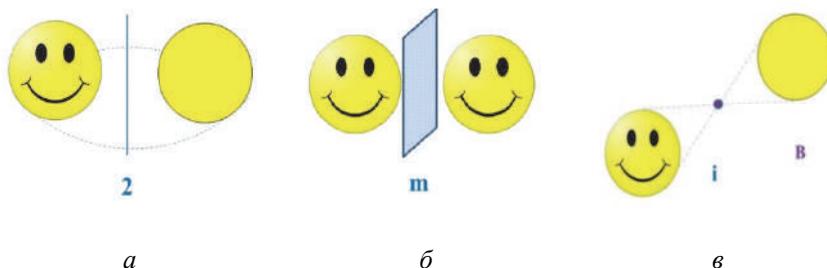


Рис. 1.8. Примеры закрытых операций симметрии: поворотная ось второго порядка (а); плоскость симметрии σ (б), центр инверсии i (в)

В кристаллографии для обозначения операций симметрии используют обозначения Германа–Могена (табл. 1.1):

– ось симметрии n -го порядка n , при вращении вокруг которой фигура полностью воспроизводит свою форму n раз, т. е. при вращении на угол $360/n$ градусов. Ось симметрии первого порядка представляет собой отождествление фигуры в результате вращения на угол 360° . Порядок оси симметрии может быть как угодно большим, вплоть до бесконечного, например, ось цилиндра является осью симметрии бесконечного порядка;

– центр инверсии i : форма фигуры не изменяется при переносе любой точки фигуры вдоль линии через центр симметрии на то же самое расстояние;

– плоскость симметрии (плоскость зеркального отражения) m : форма фигуры не изменяется при переносе любой точки фигуры вдоль линии, перпендикулярной плоскости симметрии на то же самое расстояние;

– инверсионная ось n -го порядка \bar{n} : форма фигуры не изменяется при последовательном повороте на угол $360/n$ градусов с последующим отражением в центре инверсии.

Некоторые элементы симметрии могут быть выражены через другие, например, наличие центра инверсии эквивалентно наличию поворотной оси второго порядка и перпендикулярной ей плоскости, а ось четвертого порядка автоматически учитывает наличие оси второго порядка.

Таблица 1.1

Обозначение элементов симметрии

Элементы симметрии	Система обозначений		Знаки
	Германа–Могена	Шенфлиса	
Зеркальная симметрия (отражение): – центр симметрии – плоскость зеркального отражения	$i (\bar{1})$ $m (\bar{2})$	i σ_h, σ_v	•
Поворотная симметрия (центральная): – оси n -го порядка	$n = 2, 3, 4, 6, \infty$	C_n	
Смешанный тип: – инверсионная (зеркально-поворотная, винтовая ось)	$n = \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	S_n	

Количество возможных операций симметрии отдельной фигуры не ограничено (например, в конкретных фигурах или объектах могут быть оси симметрии любого порядка). Совокупность всех элементов симметрии отдельной фигуры (объекта) образует точечную группу симметрии данного объекта. Для обозначения точечной группы используют те же символы, что и для обозначения отдельных элементов

симметрии, и оставляют только минимальный набор элементов, достаточный для описания симметрии. Например, симметрия пятиконечной звезды описывается группой симметрии $5m$, где цифра 5 указывает на ось симметрии пятого порядка, при такой записи плоскость m проходит вдоль оси 5 и таких плоскостей согласно теореме о сочетании элементов симметрии пять (если есть ось симметрии n -порядка и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то имеется n таких плоскостей).

При переходе от отдельной фигуры к кристаллу, состоящему из бесконечного количества таких фигур, единичного узла к бесконечному кристаллу количество допустимых закрытых операций симметрии уменьшается. Совокупность всех элементов симметрии кристалла образует пространственную группу симметрии. Такие закрытые операции симметрии, как оси симметрии пятого порядка, в бесконечном кристалле существовать не могут. Среди всех закрытых операций симметрии в кристаллах возможно существование только центра инверсии, поворотных и инверсионных осей второго, третьего, четвертого и шестого порядка и плоскостей зеркального отражения. Это приводит к тому, что общее количество так называемых кристаллографических точечных групп симметрии сокращается до 32.

Для описания пространственной симметрии бесконечного кристалла (кристаллической решетки) кроме указанных выше четырех типов закрытых операций симметрии используются еще открытые (операции) элементы симметрии:

- трансляционная симметрия, т. е. способность воспроизведения структуры при перемещении всех точек решетки на определенное расстояние вдоль осей координат;

- винтовые оси (рис. 1.9) – комбинация осей симметрии и трансляции (поворот и последующий параллельный перенос вдоль направления этой оси);

- плоскость скользящего отражения (рис. 1.10) является элементом симметрии, действие которого состоит в отражении предмета с последующим смещением его на долю размера элементарной ячейки.

С учетом закрытых и открытых операций симметрии общее количество возможных пространственных групп симметрии в кристаллах равно 230.

Все эти группы разделяют на семь кристаллографических систем (сингоний), отличающихся набором элементов симметрии: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую. Каждая группа имеет стандартное обозначение, в котором указаны основные элементы симметрии (табл. 1.2).

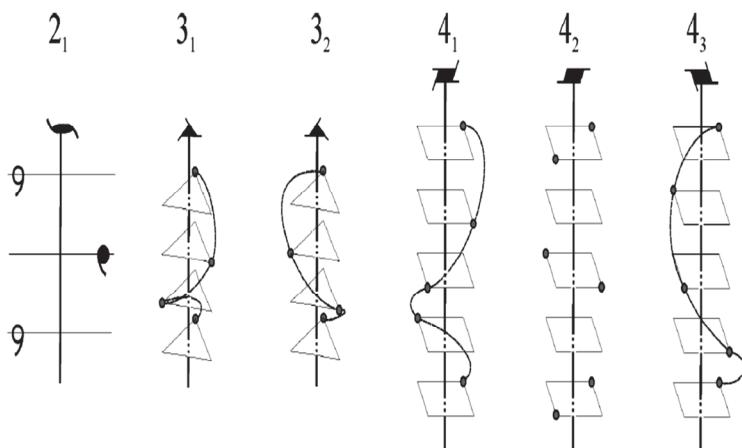


Рис. 1.9. Действие винтовых осей второго, третьего и четвертого порядка

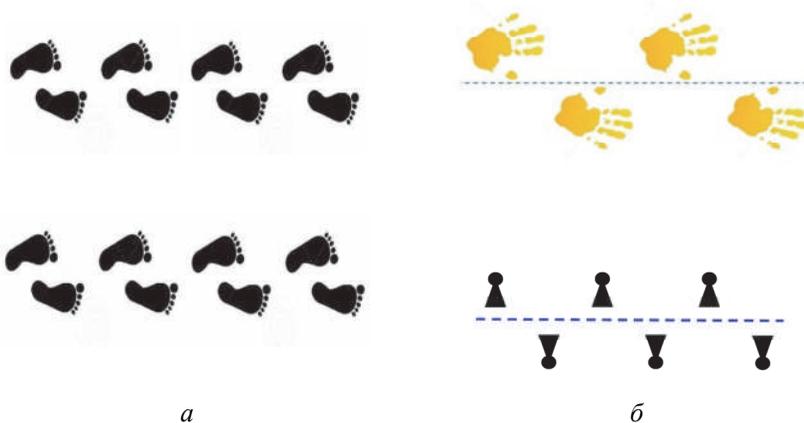


Рис. 1.10. Пример трансляционной симметрии (а) и плоскости скользящего отражения (б)

Таблица 1.2

**Распределение пространственных групп по классам симметрии
и сингониям**

Точечные группы (классы) симметрии	Сингония	Число пространственных групп симметрии
$\bar{1}$	Триклинная	2
$\bar{1}$		
2	Моноклинная	13
m		
$2/m$		
$mm2$	Ромбическая	59
mmm		
222		
4		
$\bar{4}$	Тетрагональная	68
$4/m$		
$4mm$		
422		
$\bar{4}2m$		
$4/mmm$		
3	Тригональная	25
$\bar{3}$		
$\bar{3}m$		
32		
$3m$		
6	Гексагональная	27
$\bar{6}$		
$6/m$		
$6mm$		
622		
$\bar{6}m2$		
$6/mmm$	Кубическая	36
23		
$m\bar{3}$		
432		
$\bar{4}3m$		
$m\bar{3}m$	Всего: 230	

1.6. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА. ЯЧЕЙКИ БРАВЕ

Вследствие трансляционной симметрии кристалла для описания всей его структуры достаточно описать структуру небольшой его части и затем размножить ее до бесконечной решетки путем трансляции. Минимальный объем структуры кристалла, сохраняющий все элементы ее симметрии, называется элементарной ячейкой, а структуру бесконечного кристалла называют кристаллической решеткой.

В соответствии с пространственными группами все элементарные ячейки классифицируют на 14 основных типов – так называемые ячейки Браве (рис. 1.11).

В узлах ячейки Браве расположены эквивалентные атомы, ионы или молекулы (в зависимости от каждого конкретного соединения). Существует несколько типов решеток Браве:

– примитивная (P), в которой атомы расположены исключительно в узлах ячейки;

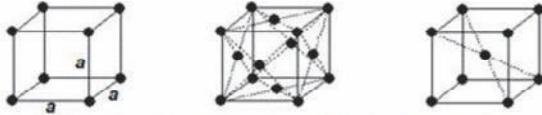
– объемноцентрированная (I), в которой имеется один дополнительный атом, расположенный в центре ячейки;

– базоцентрированная (C), в которой кроме атомов, расположенных в узлах решетки, имеются еще два атома, расположенных в центре двух противоположных граней, лежащих в плоскости x, y (существуют также два аналога таких ячеек (A) и (B), у которых центрированными являются только противоположные грани, образованные осями y, z или x, z соответственно);

– гранецентрированная (F), в которой имеются еще шесть атомов, расположенных в центрах всех граней. Например, для идентификации кубической гранецентрированной решетки используется обозначение $Fm-3m$.

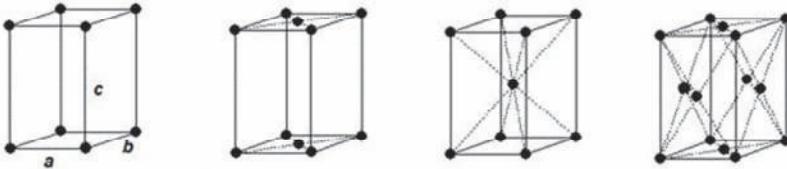
Размеры и геометрия элементарной ячейки описываются параметрами элементарной ячейки (a, b и c), т. е. длиной ребер ячейки, направленных вдоль координатных осей (x, y, z), и трех углов (α, β и γ) между осями (рис. 1.12). В каждой элементарной ячейке можно легко определить координаты атомов. Для этого считают, что 6 атомов, расположенных в углах ячейки, имеют координаты $0,0,0$; $1,0,0$; $0,1,0$; $1,1,0$; $0,1,1$ и $1,1,1$, а координаты остальных атомов, находящихся внутри ячейки, определяют измерением относительного расстояния до ближайшей грани ячейки вдоль линий, параллельных осям координат. При этом значения координат атомов не могут превышать единицу.

Например, координаты атома, находящегося в центре объемноцентрированной кубической ячейки, будут равны 0,5; 0,5; 0,5. Для обозначения плоскостей кристаллической решетки используют индексы Миллера h, k и l , заключенные в круглые скобки (hkl) .



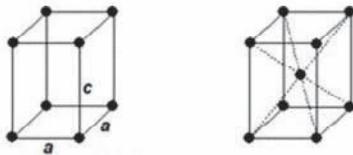
Простая (примитивная) Гранецентрированная Объемноцентрированная

Кубические решетки



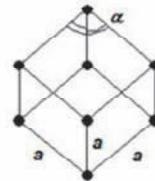
Простая (примитивная) Базоцентрированная Объемноцентрированная Гранецентрированная

Ромбические решетки



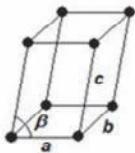
Простая (примитивная) Объемноцентрированная

Тетрагональные решетки



Простая (примитивная)

Ромбоздрическая (тригональная) решетка

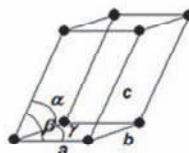


Простая (примитивная)



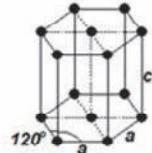
Базоцентрированная

Моноклинные решетки



Простая (примитивная)

Триклинная решетка



Базоцентрированная

Гексагональная решетка

Рис. 1.11. Решетки Браве

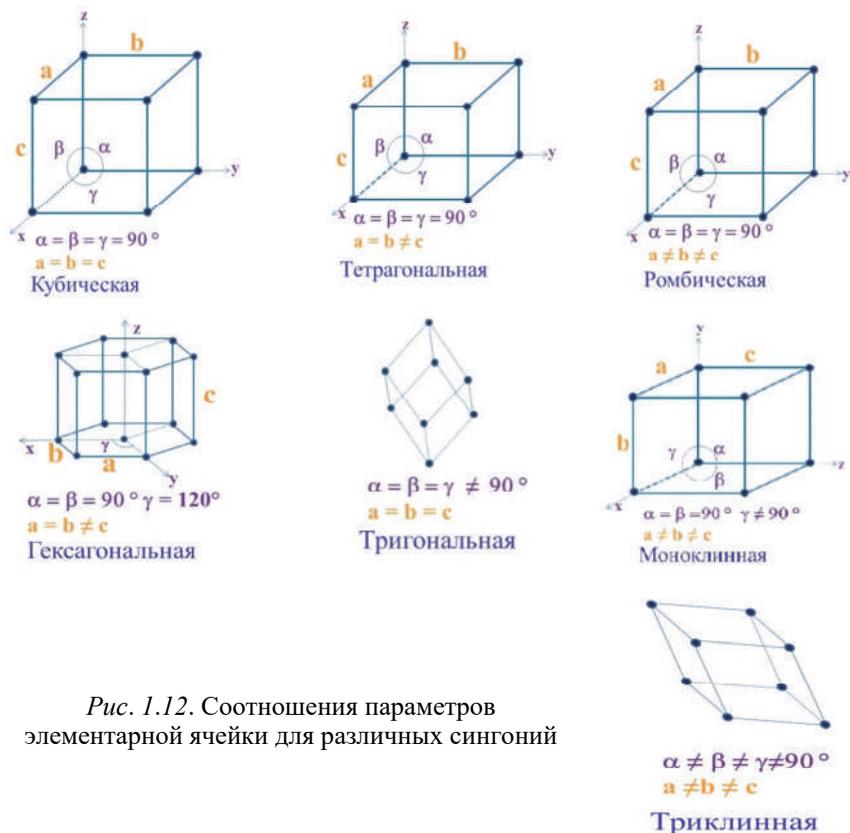


Рис. 1.12. Соотношения параметров элементарной ячейки для различных сингоний

Пусть кристаллографическая плоскость отсекает на осях координат, построенных на векторах a , b , c , отрезки ap_1 , bp_2 , cp_3 (p_i – целые числа). Целочисленные обратные отношения $1/p_1:1/p_2:1/p_3 = h:k:l$ определяют индексы Миллера (hkl) данной плоскости. Для примера: пусть плоскость отсекает на осях координат отрезки в параметрах элементарной ячейки (a , b , c) 5, 3, 8 соответственно. Для того чтобы определить индексы Миллера (данной плоскости), нужно $h:k:l = a/5a:b/3b:c/8c = 1/5:1/3:1/8$. Умножим правую часть на $(5 \cdot 3 \cdot 8)$, следовательно, $h:k:l = 24:40:15$. Плоскости, смещенные вдоль какой-нибудь одной оси на расстояние, равное одному параметру ячейки, являются эквивалентными. Плоскость (hkl), для которой хотя бы один индекс равен нулю, лежит параллельно соответствующей оси координат в ячейке.

Например, если $h = 0$, то плоскость параллельна оси x , а плоскость (100) является гранью ячейки, пересекающей ось x при $x = 1$ и лежащей параллельно осям y и z . Примеры плоскостей с различными индексами Миллера показаны на рис. 1.13.

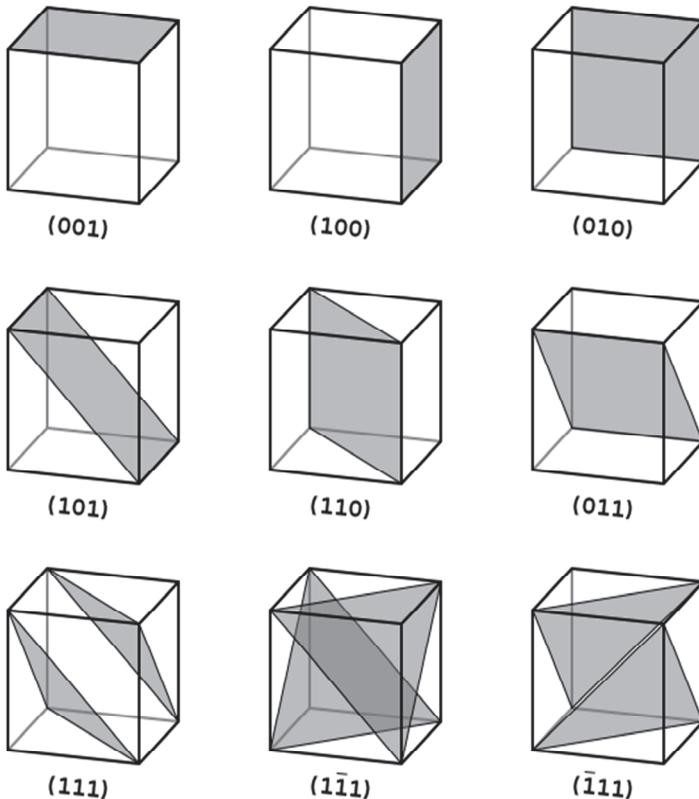


Рис. 1.13. Плоскости с различными индексами Миллера в кубических кристаллах

1.7. АТОМНЫЕ, ИОННЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАДИУСЫ

Для описания структуры молекулярных кристаллов можно использовать значения так называемых ван-дер-ваальсовых радиусов. Если форма иона или молекулы далека от сферической, то определить их радиус нельзя (рис. 1.14). Несмотря на условность определения атомных и ионных радиусов на основании анализа большого числа экспериментальных кристаллографических данных В.М. Гольдшмидт, Л.Полинг, а затем и другие ученые определили радиусы атомов и ионов. Радиус атомов r_A определяется наиболее легко, если известны кристаллическая структура и параметр элементарной ячейки. Радиусы ионов r_+ , r_- рассчитываются решением системы линейных уравнений по известным значениям межионного расстояния $d = r_+ + r_-$ в кристаллах, содержащих одинаковые типы ионов (например, LiF, NaF, LiCl, NaCl). Значения радиусов атомов и ионов изменяются закономерно в зависимости от положения элементов в Периодической системе: в каждом периоде при увеличении порядкового номера элемента радиус атомов уменьшается, что объясняется увеличением энергии электростатического взаимодействия электронов с ростом заряда ядра. В каждой группе при увеличении порядкового номера атомный радиус растет, что связано с увеличением общего количества электронных оболочек.

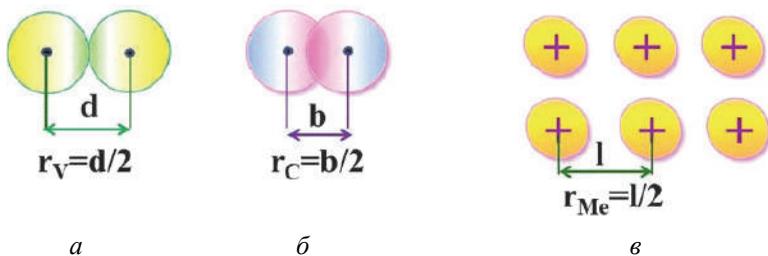


Рис. 1.14. Атомные радиусы:

a – ван-дер-ваальсов радиус; b – ковалентный радиус; v – металлический радиус

Значения радиусов ионов отличаются от радиуса атомов: для катионов они меньше, чем у атомов, так как при образовании катиона атом теряет один или несколько электронов. Поэтому чем больше заряд катиона любого элемента, тем меньше его ионный радиус. Вместе с тем радиусы анионов больше, чем радиусы соответствующих атомов, что связано с наличием у анионов дополнительных электронов. Поэтому чем больше заряд аниона, тем больше его ионный радиус (рис. 1.15).

Таблица 1.3

Атомные и ионные радиусы элементов

Элементы	Подгруппы															
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIВ	VIIIB	IB	IIВ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
1	H															H 0,046 1-0,136 1+0
2	Li 0,155 1+0,068	Be 0,113 2+0,034									B 0,081 3+0,02	C 0,077 4-(-0,26) 4+0,02	N 0,071 3-0,148 3+0,013	O 2-0,136	F 1-0,133	
3	Na 0,189 1+0,098	Mg 0,160 2+0,074									Al 0,143 3+0,057	Si 0,134 4+0,039	P 0,130 3-0,186 3+0,035	S 2-0,182 6+0,029	Cl 1-0,181 7+0,026	
4	K 0,236 1+0,133	Ca 0,197 2+0,104	Sc 0,164 3+0,08	Ti 0,146 2+0,078 3+0,069 4+0,064	V 0,134 2+0,072 3+0,067 4+0,061 5+0,040	Cr 0,127 2+0,083 3+0,064 6+0,035	Mn 0,130 2+0,091 3+0,070 4+0,052 7+0,046	Fe 0,126 2+0,080 3+0,067	Cu 0,128 1+0,098 2+0,080	Zn 0,139 2+0,083	Ga 0,139 3+0,062	Ge 0,139 2+0,065 4+0,044	As 0,148 3+0,069 5+0,047	Se 0,160 4+0,069 6+0,035	Br 1-0,196 7+0,039	
5	Rb 0,248 1+0,149	Sr 0,215 2+0,120	Y 0,181 3+0,097	Zr 0,160 4+0,082	Nb 0,145 4+0,067 5+0,066	Mo 0,139 4+0,068 6+0,063	Tc 0,136	Ru 0,134 4+0,062	Ag 0,144 1+0,113	Cd 0,156 2+0,089	In 0,166 1+0,136 3+0,092	Su 0,168 2+0,102 4+0,067	Sb 0,161 3+0,090 5+0,062	Te 0,170 4+0,089 6+0,036	I 1-0,220 7+0,050	
6	Cs 0,268 1+0,165	Ba 0,221 2+0,138	La 0,187 3+0,104 4+0,090	Hf 0,159 4+0,082	Ta 0,146 5+0,066	W 0,140 4+0,068 6+0,065	Re 0,137 6+0,052	Os 0,135 4+0,065	Au 0,144 1-0,137	Hg 0,160 2+0,112	Tl 0,171 1+0,136 3+0,105	Pb 0,175 2+0,126 4+0,076	Bi 0,182 3+0,120	Po 1-0,213	At	

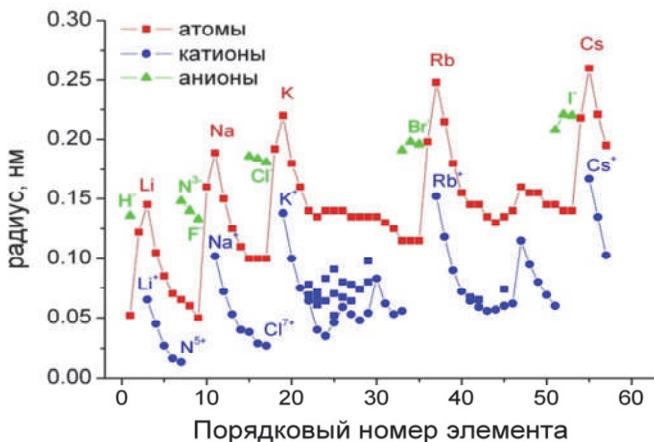


Рис. 1.15. Изменение ионных и атомных кристаллографических радиусов с ростом порядкового номера элемента в Периодической системе

В молекулярных кристаллах химическая связь осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса (или водородных связей). В этом случае, если молекула имеет симметричную форму, то для нее также из значения межмолекулярного расстояния можно определить молекулярный радиус. Понятия радиусов атомов, ионов и молекул оказались чрезвычайно полезными для понимания принципов построения кристаллических структур, оценки возможности атомных замещений в кристаллах (табл. 1.3).

1.8. СТРУКТУРЫ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ПРИНЦИПАХ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ

Предполагают, что атомы являются сферическими, поэтому можно ожидать, что в кристалле они будут стремиться обеспечить наиболее плотный контакт друг с другом. В результате атомы образуют кристаллическую решетку, основанную на принципе плотнейшей упаковки шаров, которая образована плотноупакованными слоями. Плотноупакованный слой представляет собой упорядоченный двумерный массив шаров одинакового размера, в котором каждый шар в слое окружен шестью соседними (рис. 1.16). В плотноупакованном слое можно выделить три направления плотнейшей упаковки, вдоль которых расположены ряды соприкасающихся шаров.

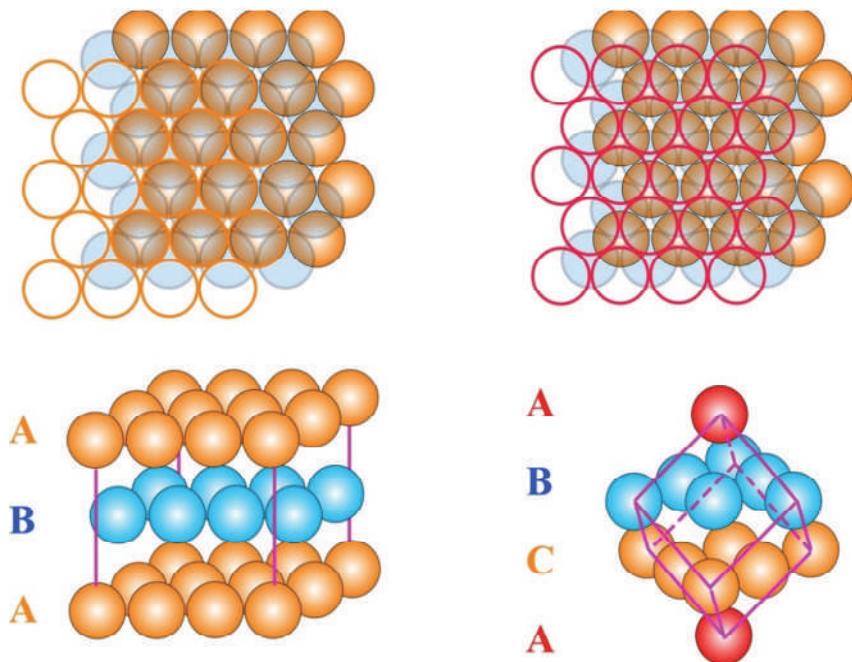


Рис. 1.16. Структуры, образованные наложением плотноупакованных слоев шаров: гексагональная плотнейшая упаковка (...АВАВА...) и кубическая плотнейшая упаковка (...АВСАВС...)

На первый плотноупакованный слой можно также плотно уложить второй слой, причем все шары второго слоя займут строго определенное положение, когда каждый шар второго слоя будет попадать в промежуток между тремя шарами первого слоя. Если второй слой можно уложить однозначным образом, то третий слой можно уложить двумя способами: когда шары третьего слоя находятся строго над шарами первого слоя (такую последовательность слоев обозначают,, АВАВАВАВ...) и когда шары третьего слоя находятся в положениях, смещенных относительно первых двух слоев (такую упаковку обозначают ...АВСАВСАВС...).

И хотя относительная плотность упаковки (доля объема, занимаемая шарами) в обоих случаях одинакова и равна 0,7405, симметрия кристаллической решетки, образованной плотнейшей упаковкой шаров различного типа, отличается: в первом случае (АВАВАВ) образуется

гексагональная плотнейшая упаковка, а во втором случае (ABCABC) – кубическая плотнейшая упаковка. Оба типа плотнейших упаковок характерны для структур простых соединений с ненаправленной и насыщаемой химической связью (металлы, благородные газы) и структур с ионным типом связи, в которых крупные по размерам ионы (O^{2-} , Cl^- и др.) создают плотнейшую упаковку, а более мелкие располагаются в пустотах плотнейших упаковок. В плотноупакованных решетках имеется два типа пустот (междуузельных позиций, междуузлий) – тетраэдрические с координационным числом (к.ч.), равным 4, и октаэдрические с к.ч., равным 6 (рис. 1.17).

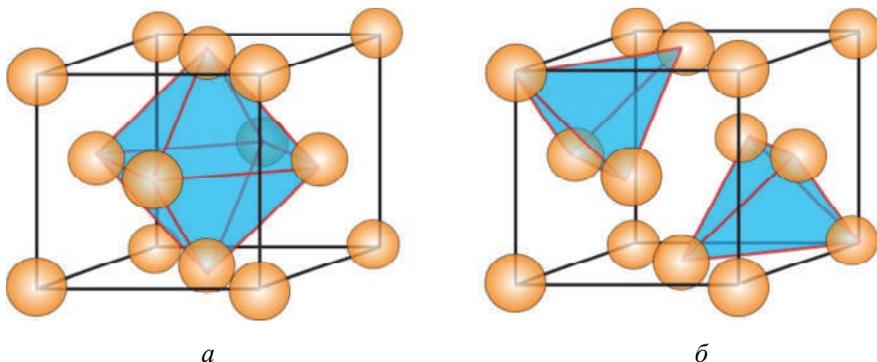


Рис. 1.17. Октаэдрическая (а) и две тетраэдрических (б) позиции в плотноупакованной ГЦК решетке

Количество тетраэдрических пустот в два раза больше, чем количество шаров, а число октаэдрических пустот равно числу шаров решетки. Если построить элементарную ячейку кубической гранецентрированной решетки, то общее количество атомов в ячейке можно посчитать следующим образом: в ячейке имеется восемь атомов, расположенных в углах, каждый из которых принадлежит одновременно восьми ячейкам, и шесть атомов, расположенных в центрах граней, каждый из которых принадлежит двум ячейкам. В итоге общее количество атомов равно $z = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$. Тетраэдрические междуузлия расположены на диагоналях ячейки на расстоянии от углов ячейки, равном четверти диагонали, общее их количество равно восьми. Октаэдрические междуузлия расположены в центре ячейки и на серединах ребер ячейки, их количество равно $1 + 12 \cdot 1/4 = 4$.

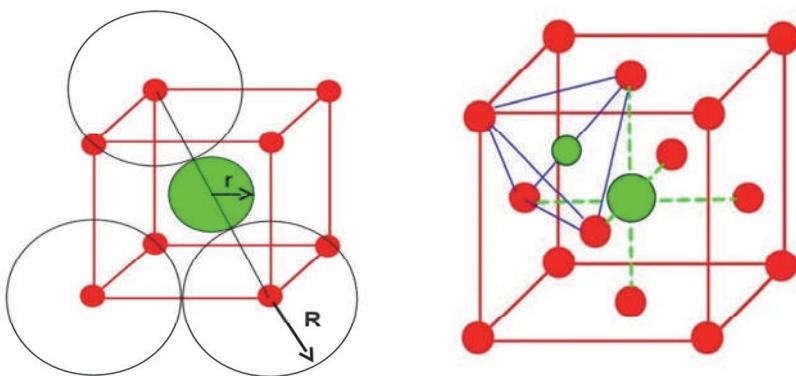


Рис. 1.18. Геометрическое построение для оценки радиуса шара, вписанного в тетра- и октапозиции

Геометрическое построение (рис. 1.18) показывает, что радиусы шара, помещающегося в тетраэдрическую и октаэдрическую позицию, должны быть не больше $0,225R$ и $0,414R$, где R – радиус шаров, образующих плотнейшую упаковку.

1.9. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЭДРОВ

Соединением соседних атомов друг с другом можно построить систему полиэдров, в вершинах которых находятся атомы. В результате кристаллическую структуру можно представить в виде полиэдров, соединенных друг с другом различными способами. Тип полиэдров, их количество, взаимная ориентация и способ стыковки определяются симметрией кристаллической решетки. Например, кубическая плотноупакованная решетка состоит из октаэдров, соединенных друг с другом ребрами, и тетраэдров, находящихся между ними и заполняющих весь остальной объем. Легко заметить, что в центрах октаэдров и тетраэдров находятся октаэдрические и тетраэдрические пустоты соответственно.

Наиболее полезным оказывается представление структуры в виде полиэдров в соединениях с направленными связями, например в силикатах.

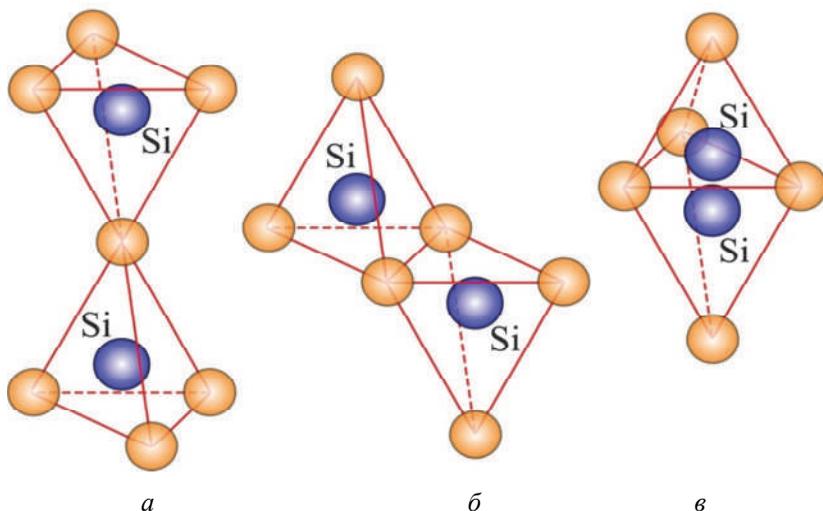


Рис. 1.19. Три возможных варианта стыковки тетраэдрических фрагментов SiO_4 в полимерных структурах силикатов: вершинами (а); ребрами (б) и гранями (в)

При этом можно выделить отдельные типы структур для соединений с островковыми SiO_4^{4-} или полимерными анионами $\text{Si}_n\text{O}_m^{(4n-2m)-}$. Островковые анионы имеют максимально возможный заряд $4-$. Тетраэдрические фрагменты могут стыковаться различными способами (рис. 1.19). При стыковке тетраэдров часть атомов кислорода становятся мостиковыми, и величина заряда аниона (в расчете на один атом кремния) уменьшается. В зависимости от типа стыковки тетраэдров могут реализоваться линейные $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, плоские $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}^{2n-}$ или более сложные анионы (см. рис. в приложении). Вариант стыковки, представленный на рис. 1.19, в, не реализуется в связи со слишком малым межатомным расстоянием Si–Si. В предельном случае, когда в результате стыковки тетраэдров все атомы кислорода становятся мостиковыми, заряд анионного каркаса становится равным нулю, и формулу соединения можно представить в виде Si_nO_{2n} , что соответствует аморфному или кристаллическому диоксиду кремния.

1.10. УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА КАТИОНОВ И АНИОНОВ

В ионных соединениях относительные размеры ионов оказывают существенное влияние на кристаллическую структуру вещества. В простейшем случае ионы какого-нибудь одного сорта (обычно анионы) имеют больший размер и пытаются образовать плотнейшую упаковку. Однако вследствие электростатического отталкивания такая упаковка не может быть стабильной без противоионов (обычно катионов), компенсирующих заряд. В результате для образования стабильной структуры должен удовлетворяться ряд условий, известных как правила Полинга. Всего таких правил пять, но основными из них являются следующих два.

1. Если представить структуру моделью полиэдров, то расстояние катион–анион в полиэдре определяется суммой ионных радиусов, а координационное число их отношением. Это правило называют также правилом Магнуса–Гольдшмидта. Как видно из табл. 1.4, при уменьшении отношения r_+/r_- координационное число катиона, окруженного анионами, монотонно уменьшается от 12 (кубооктаэдр при $r_+ = r_-$) до трех (плоский треугольник, $r_+/r_- < 0,155$).

Таблица 1.4

Изменение структуры при увеличении отношения ионных радиусов

r_+/r_-	Параметры структуры	
	к.ч.	Геометрия
0,155	2	Линейная
0,155...0,225	3	Тригональная
0,225...0,414	4	Тетраэдрическая
0,414...0,732	6	Октаэдрическая
0,732...1	8	Кубическая
1	12	Гексагональная

Если известен тип кристаллической решетки, то это правило определяет предпочтительную позицию катионов в решетке в зависимости от их радиуса. Если есть выбор между возможными кристаллическими структурами, то на основании этого правила можно предсказать, какой структурный тип будет более выгодным для данного соединения

(например, структуры NaCl, CsCl или ZnS, отличающиеся значениями координационного числа (к.ч.) катионов).

2. Правило локального баланса валентностей. Валентность (обычно равна по абсолютной величине заряду) аниона q^- должна быть равна (или близка) сумме валентных усилий катионов, контактирующих с анионом. Валентным усилием (v) называется отношение заряда катиона q^+ к его координационному числу (количеству окружающих катион анионов) Z^+

$$|q^-| = \sum_i v_i = \sum_i \frac{q_i^+}{Z_i^+}.$$

Суммирование проводится по всем катионам соединения. Например, в структуре флюорита CaF_2 каждый анион фтора окружен четырьмя катионами кальция. Координационное число катионов Ca^{2+} равно 8. Тогда валентное усилие каждого катиона равно $v_{\text{Ca}^{2+}} = 2/8$, а сумма валентных усилий равна $2/8 \cdot 4 = 1$. Локальный баланс валентностей обеспечивает оптимальное равномерное распределение контактов катион–анион и электронной плотности в кристаллической структуре вещества.

Правила Полинга успешно применяются для предсказания устойчивости кристаллических структур и степени заполнения ионами различных кристаллографических позиций в структуре.

1.11. ИЗОМОРФИЗМ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Кристаллические вещества всегда содержат примеси. Более того, примеси можно специально вводить в структуру для модификации веществ с целью получения материалов с полезными свойствами. Способность к образованию твердых растворов без изменения типа кристаллической структуры называют изоморфизмом. Существует три типа твердых растворов: замещение, внедрение и вычитание (рис. 1.20) Изоморфизм бывает изовалентным (например, при образовании твердых растворов NaCl – KCl, в которых катионы натрия замещаются на катионы калия), или гетеровалентным при образовании твердых растворов NaCl – CaCl_2 . Гетеровалентное замещение приводит к образованию твердых растворов внедрения (когда заместитель входит в междоузельные позиции кристаллической решетки) или вычитания (когда в решетке образуются незаполненные позиции – вакансии). При обра-

зовании твердого раствора наблюдается монотонное изменение параметров элементарной ячейки $a(x)$ при изменении состава, известное как правило Вегарда:

$$a(x) = a_1(1-x) + a_2x.$$

Более точным является правило Ретгерса:

$$V(x) = V_1(1-x) + V_2x,$$

т. е. линейное изменение объема элементарной ячейки при изменении состава твердого раствора. С помощью этих соотношений легко рассчитать значения параметров или объем элементарной ячейки, зная соответствующие значения для чистых компонентов a_1 , V_1 и a_2 , V_2 .

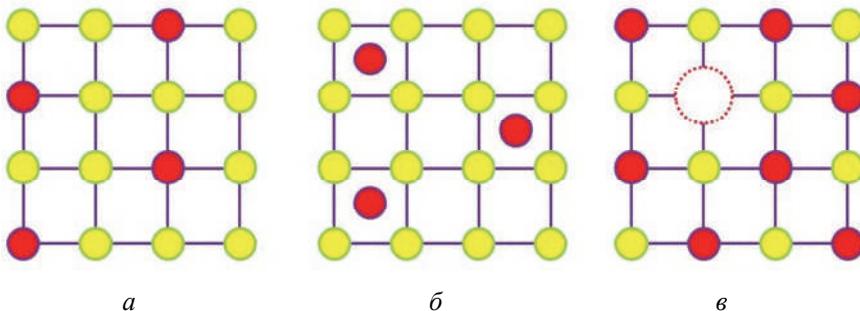


Рис. 1.20. Типы твердых растворов:

a – замещения; b – внедрения; v – вычитания

Наиболее важное условие изоморфного замещения было сформулировано М.В. Гольдшмидтом для ионных соединений и В. Юм-Розери для металлов: твердые растворы могут образоваться, если радиусы взаимозамещающих ионов (или атомов) различаются не более чем на 15 %.

Гольдшмидт предложил также правила «полярности» замещения: при относительной разнице в 15 % катионы меньшего радиуса входят в решетку легче, чем катионы большего радиуса (например, Na^+ в KCl и K^+ в NaCl), а катионы большего заряда входят в решетку легче, чем катионы меньшего заряда (Sc^{3+} в MgO и Mg^{2+} в Sc_2O_3). Как было показано А.Е. Ферсманом, этим правилам удовлетворяют катионы элементов, находящихся в диагональных рядах периодической системы («диагональные ряды изоморфизма»).

1.12. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ: РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, РАСШИФРОВКА РЕНТГЕНОГРАММ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА И ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

Для определения кристаллической структуры веществ используется метод рентгеноструктурного анализа. Этот метод основан на явлении дифракции, когда световой поток, попадающий на дифракционную решетку, отклоняется на угол, значение которого определяется отношением длины волны светового излучения и периодом дифракционной решетки. В методе рентгеновской дифракции роль дифракционной решетки играет кристаллическая решетка вещества, а в качестве источника света используется рентгеновское излучение с длиной волны порядка 0,1 нм (наиболее часто используется характеристическое излучение меди $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 0,15406 нм). Если излучение является монохроматическим, то при строго определенной ориентации кристалла будет наблюдаться эффект сильного усиления интенсивности отраженного сигнала, что объясняется совпадением разности хода волн от нескольких соседних параллельных плоскостей (рис. 1.21). Условие дифракции определяется уравнением Вульфа–Брэгга

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda,$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для плоскостей с индексами Миллера hkl ; λ – длина волны излучения; n – порядок отражения ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Дифракционную съемку проводят с помощью рентгеновского дифрактометра, состоящего из источника излучения, гониометра (прибора для точной установки и измерения угла), детектора (измерителя интенсивности отраженного сигнала) и вспомогательных устройств. В результате измерений получают зависимость интенсивности отраженного сигнала от угла между исходным направлением излучения и отраженным сигналом. При значениях углов, удовлетворяющих условию Вульфа–Брэгга, на зависимости интенсивности от угла наблюдаются дифракционные максимумы (пики, рефлексы). Существуют методы монокристалльного дифракционного анализа, которые позволяют снимать дифрактограммы с монокристаллов, поворачивая их вдоль различных взаимно перпендикулярных осей. Но наиболее распространенным является метод порошковой рентгенографии Дебая–Шеррера,

когда образец в виде порошка засыпается в кювету, помещенную параллельно оси вращения гониометра (рис. 1.22).

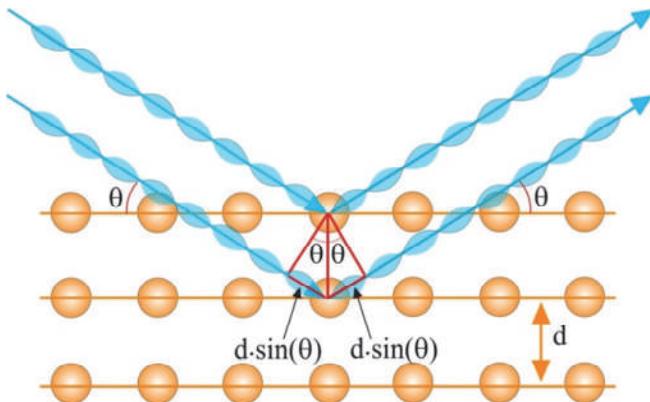


Рис. 1.21. Графическое доказательство условия дифракции

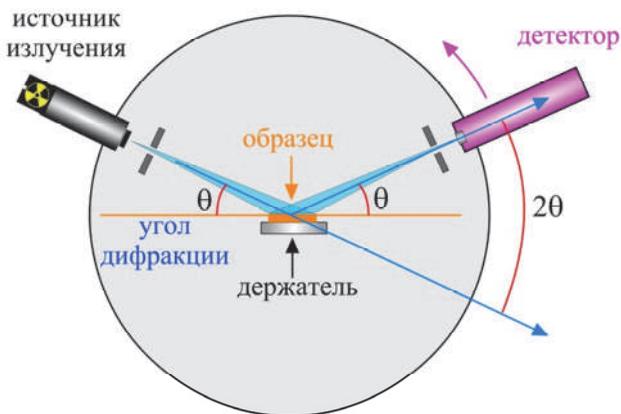


Рис. 1.22. Схема съемки порошковых рентгеновских дифрактограмм по методу Дебая–Шеррера

В хорошо измельченном и перемешанном порошке присутствуют все возможные ориентации кристаллитов, поэтому при повороте гониометра на угол, удовлетворяющий условию Вульфа–Брэгга, в образце всегда найдется множество кристаллитов, ориентированных подходящим образом. В итоге можно получить полную порошковую рентгенограмму образца (рис. 1.23), на которой будут присутствовать

дифракционные пики, каждый из которых соответствует своему значению межплоскостного расстояния d_{hkl} . Чем меньше значение дифракционного угла θ , тем больше значение d_{hkl} . При увеличении θ значение d_{hkl} уменьшается. Максимальное количество пиков на дифрактограмме определяется значением длины волны излучения: максимальный угол поворота гониометра, равный 90° (при этом $\sin(\theta) = 1$), соответствует экспериментальному пределу измерения межплоскостного расстояния $d_{hkl} > \lambda/2$.

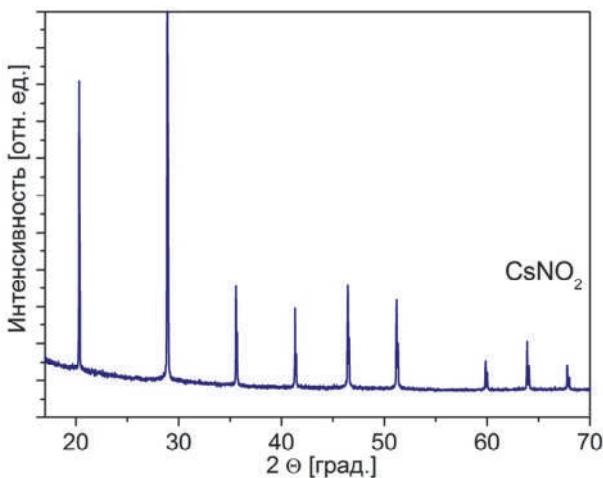


Рис. 1.23. Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца CsNO_2

В стандартной форме рентгенограмму представляют как набор экспериментально определенных значений d_{hkl} и относительной интенсивности I/I_0 рефлексов, соответствующих каждому межплоскостному расстоянию, где I_0 – значение для наиболее интенсивного рефлекса.

После получения качественной дифрактограммы можно провести расшифровку кристаллической структуры. Для этого сначала необходимо определить пространственную группу симметрии (ПГС) вещества. Каждый ПГС характеризуется отдельным соотношением между параметрами элементарной ячейки, индексами Миллера и межплоскостным расстоянием. Например, для ортогональных ячеек (кубиче-

ской, тетрагональной и ромбической, когда все углы равны 90°) справедливо соотношение

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

причем для тетрагональной ячейки $a = b$, а для кубической $a = b = c$. Для менее симметричных ячеек в выражения для расчета d_{hkl} входят также углы α , β и γ , поэтому расчет становится более сложным. Обычно наименьшим углам соответствуют плоскости с наименьшими индексами Миллера, что упрощает задачу нахождения параметров элементарной ячейки.

При этом следует учесть правила систематического погасания рефлексов вследствие того, что волны, отраженные от различных плоскостей решетки, выходят из кристалла точно в противофазе и гасят друг друга. Эти правила отражены в табл. 1.5. Правила погасания усложняются при наличии в структуре таких элементов симметрии, как плоскость скользящего отражения или винтовых осей.

Таблица 1.5

Систематические погасания рефлексов, связанных с центровкой элементарной ячейки

Центровка	Условия погасания рефлексов
<i>I</i>	$h + k + l = 2n + 1$
<i>F</i>	$h + k = 2n + 1, h + l = 2n + 1, k + l = 2n + 1$
<i>A</i>	$k + l = 2n + 1$
<i>B</i>	$h + l = 2n + 1$
<i>C</i>	$h + k = 2n + 1$

На следующем этапе можно провести более детальную расшифровку кристаллической структуры, т. е. рассчитать теоретическое значение интенсивности рефлексов. Интегральная интенсивность дифракционного максимума определяется произведением ряда множителей:

$$I_{hkl} = KP(\theta)L(\theta)|F_{hkl}|^2 p_{hkl}\alpha(T)A(\theta)T_{hkl}E_{hkl},$$

учитывающих вклад различных факторов:

K – коэффициент для пересчета интенсивности всех рефлексов в относительную шкалу; $P(\theta)$ – поляризационный фактор; $L(\theta)$ – лоренцева поправка, обуславливающие изменение общего фона рентгенограммы за счет эффекта рассеяния излучения веществом; F_{hkl} – структурная амплитуда – важнейший фактор, оказывающий влияние на интенсивность рефлексов. Структурная амплитуда определяется типом и количеством атомов, находящихся в различных положениях (и плоскостях) кристаллической решетки. В выражение для структурной амплитуды входят значения атомного фактора рассеяния (атомного формфактора): атомный формфактор – константа, характерная для каждого типа атомов и возрастающая с ростом общего количества электронов в атоме (порядкового номера элемента в периодической системе). Как правило, чем тяжелей атомы, тем выше интенсивность дифрактограмм, и наоборот, наличие легких атомов (например водорода) слабо влияет на интенсивность рефлексов; p_{hkl} – фактор повторяемости, т. е. количество различных плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием (например (100), (001) и (010) в кубической решетке); $\alpha(T)$ – температурный фактор, связанный с термическими колебаниями атомов и приводящий к уменьшению интенсивности рефлексов и росту фона; $A(\theta)$ – абсорбционный фактор, эффект, обусловленный поглощением излучения веществом; E_{hkl} – экстинкция, эффект снижения отражающей способности вещества, состоящего из крупных и совершенных кристаллов; T_{hkl} – вклад, учитывающий текстурирование, т. е. преимущественную ориентацию кристаллитов (образование текстуры), когда в образце кристаллы ориентированы не случайным образом, а преимущественно вдоль определенного направления. Образование текстуры приводит к перераспределению относительной интенсивности различных рефлексов на дифрактограммах.

После учета указанных факторов можно получить расчетную дифрактограмму и сравнить ее с экспериментальной. Методом минимизации отклонения теоретической дифрактограммы от расчетной при варьировании всех параметров можно провести дальнейшее уточнение параметров элементарной ячейки и определить заселенности позиций атомами в кристаллической решетке. Такой подход известен как метод Ритвельда.

При синтезе веществ и материалов очень важно иметь информацию об исследуемом твердофазном объекте. Для этого можно получить рентгеновскую дифрактограмму образца и сравнить ее с дифрактограммами известных веществ, включенными в кристаллографические базы данных Международного союза кристаллографии, например в базу данных Powder Diffraction File (PDF) of International Centre of Diffraction Data (ICDD). Сравнение может показать, какие фазы присутствуют в изучаемом образце, т. е. провести его фазовый анализ. Существуют программные продукты (например программа Crystallographica Search-Match), позволяющие проводить не только фазовый анализ, но и быстрый поиск веществ, дифрактограммы которые наиболее хорошо соответствуют экспериментальному образцу. При этом можно использовать различные критерии поиска (наличие заданных химических элементов, присутствие ключевых фраз в формуле или названии вещества). В настоящее время метод рентгеновской дифракции стал одним из наиболее эффективных и востребованных аналитических методов исследования кристаллических веществ и твердофазных материалов.

1.13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ВЕЛИЧИНЫ МИКРОИСКАЖЕНИЙ РЕШЕТКИ

Все уравнения дифракции света на дифракционных решетках (в том числе на кристаллической решетке) справедливы для бесконечной решетки. При уменьшении размера частиц уменьшается общее количество атомов и плоскостей кристаллической решетки. Это приводит к размыванию (уширению) дифракционных пиков. Для количественной оценки уширения пиков за счет уменьшения размера частиц β_L можно использовать уравнение Шеррера–Селякова

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos(\theta)},$$

где L – размер кристалла; K – аппаратный множитель, близкий к единице; θ – угол, на котором наблюдается пик. Если в решетке имеется большое количество дефектов, то вокруг них кристаллическая решетка деформируется, что приводит к дополнительному уширению пиков β_d за счет микродеформаций кристаллической решетки. Этот вклад описывается выражением

$$\beta_d = 2\varepsilon \operatorname{tg}(\theta),$$

где ε – величина микродеформаций. Так как существует инструментальное уширение β_0 , связанное с ненулевой шириной пучка излучения, падающего на образец, то для корректного выделения суммарного вклада β_L и β_d из экспериментального уширения β необходимо вычесть вклад β_0 с помощью выражения

$$(\beta_L + \beta_d)^2 = \beta^2 - \beta_0^2.$$

Для одновременного расчета размера частиц и микродеформаций используют график Холла–Вильямсона, т. е. линейную зависимость

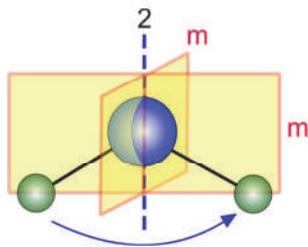
$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{L} + 2\varepsilon \sin(\theta),$$

полученную из вышеприведенных уравнений и представленную в координатах $\beta \cos(\theta) = f(\sin(\theta))$. По наклону зависимости можно найти значение ε , а из значения, отсекаемого графиком на оси ординат, можно определить размер частиц L (при $K \approx 1$).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задание 1. Определить и нарисовать все элементы симметрии объектов конечных размеров (на примере молекулы воды). Предложить точечную группу симметрии. Что нужно, чтобы понизить или увеличить симметрию фигуры?

Решение. Поместив структуру молекулы воды в систему координат, необходимо пристально на нее посмотреть. Можно обнаружить, что у молекулы воды есть две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии (m) и поворотная ось второго порядка. Помещаем молекулу в систему координат. Поскольку поворотная ось 2 – единственная, ее обычно совмещают с направлением z . Следовательно, плоскости зеркального отражения располагаются перпендикулярно направлениям осей координат x и y . Таким образом, получаем точечную группу симметрии: $mm2$.



Вторая часть задания носит творческий характер. Нужно порассуждать на тему, что нужно сделать с молекулой, для того чтобы

исчезли имеющиеся или появились новые элементы симметрии. Например, для понижения симметрии молекулы необходимо заменить водород на дейтерий – в этом случае исчезнут ось второго порядка и одна из плоскостей зеркального отражения. Для повышения симметрии можно, например, увеличить угол Н–О–Н до 180° – в этом случае появится еще одна плоскость симметрии.

Задание 2. Для ромбической сингонии с примитивной решеткой Браве построить плоскость, обозначенную индексами Миллера как (031).

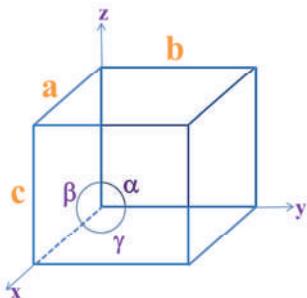
Решение. Параметры элементарной решетки для ромбической сингонии связаны соотношением: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, т. е. это параллелепипед, который помещают в начало координат.

По определению индексы Миллера

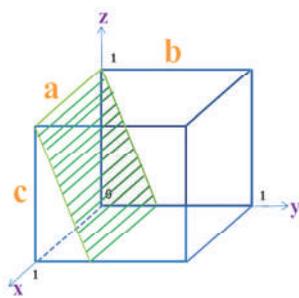
$$h = a/a_x, \quad k = b/b_y, \quad l = c/c_z,$$

где a, b, c – длины ребер элементарной ячейки, a_x, b_y, c_z – соответственно длины отрезков, отсекаемых от этих ребер плоскостью. Если принять параметры решетки как l , то, решив обратную задачу:

$1/h, 1/k, 1/l \rightarrow 1/0, 1/3, 1/1 \rightarrow$, получим значения для отсекаемых плоскостью отрезков как $\infty, 1/3, 1$.



Элементарная ячейка

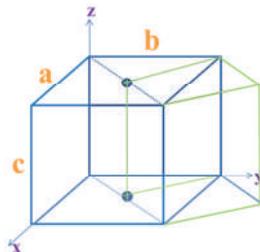


Плоскость с индексами Миллера (031)

Задание 3. Найти стандартную ячейку Браве от нестандартной ячейки решетки, являющейся кубом с парой противоположных центрированных граней. Определить параметры найденных стандартных решеток из значений исходных параметров a, b, c .

Решение. Исходная ячейка является базоцентрированной (два узла в ячейке), но так как центрирована только одна пара граней куба, истинная ячейка Браве не может быть кубической.

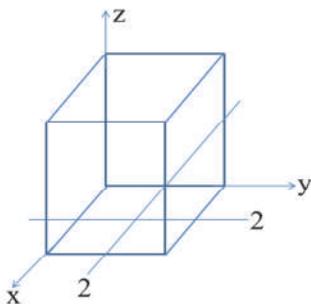
Более того, по проекции ячейки на одну из этих граней (см. рисунок) видно, что диагональные центрирующие трансляции составляют квадрат, который является основанием новой тетрагональной ячейки. Векторные соотношения между старой и новой ячейками: $A = (a - b)/2$, $B = (a + b)/2$, $C = c$, детерминант матрицы перехода $0,5 \ 0,5 \ 0 / 0,5 \ 0,5 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$ равен $1/2$, т. е. новая ячейка имеет вдвое меньший объем и является, таким образом, примитивной. Итак, истинная ячейка Браве – примитивная тетрагональная.



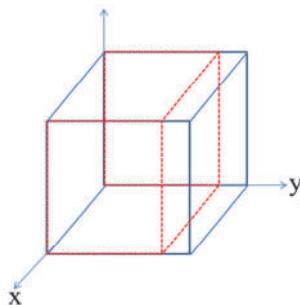
Задание 4. Определить, какая решетка Браве получится (из задания 3) при деформации вдоль оси второго порядка.

Решение. Примитивная тетрагональная решетка Браве характеризуется следующими параметрами $a = b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Поворотная ось второго порядка может быть расположена только параллельно осям X и Y или лежать по диагонали в гранях, связывающих параметры a и b .

Рассмотрим первый случай.



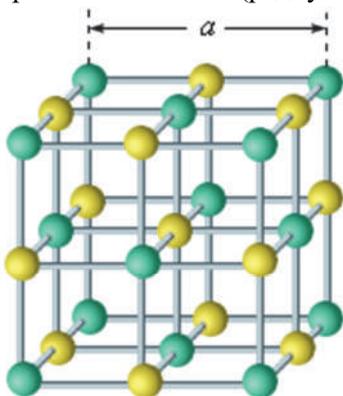
Исходная примитивная тетрагональная решетка



Решетка, деформированная вдоль поворотной оси 2, расположенной параллельно оси Y

Если примитивную тетрагональную ячейку подвергнуть деформации вдоль поворотной оси второго порядка, расположенной параллельно оси Y , получится фигура – параллелепипед, поскольку при такой деформации не будут затронуты углы, т. е. сохранится соотношение $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, а соотношение параметров изменится: $a \neq b \neq c$. Такое соотношение между сторонами и углами соответствует примитивной ромбической решетке Браве.

Задание 5. Определить массовую плотность упаковки кристаллической решетки соединения состава NaCl, если атомы более крупного размера (с размером $r_1 = 1,81 \text{ \AA}$) занимают узлы плотноупакованной ГЦК (КПУ) решетки, а атомы меньшего размера распределены по тетраэдрическим или октаэдрическим пустотам в соответствии с первым правилом Полинга (радиуса малого атома, $r_2 = 0,98 \text{ \AA}$).



Решение. Первое правило Полинга гласит, что в плотнейших упаковках крупные (если отношение радиуса катиона к аниону больше 0,414) катионы располагаются в октаэдрических пустотах, меньшие катионы занимают тетраэдрические позиции (отношение радиусов от 0,414 до 0,215) и мелкие (меньше 0,215) – треугольные. Радиус катиона обычно меньше, чем радиус аниона. Отсюда найдем отношение $r^+/r^- = 0,98/1,81 = 0,54$. Согласно первому правилу Полинга координационное число катиона и аниона будет равно шести, таким образом, плотнейшая упаковка будет состоять из анионов, а катионы будут занимать октаэдрические позиции.

На одну элементарную ячейку приходится четыре атома Cl: шесть атомов в центре граней куба, каждый принадлежит ячейке на 1/2, и восемь – в вершинах, каждый лежит еще в семи ячейках, т. е. на 1/8 принадлежит обсуждаемой ячейке.

Для атомов Na: один атом находится в центре куба и 12 атомов Na находятся на ребрах большого куба, каждый из них принадлежит еще трем другим ячейкам. Следовательно, одной элементарной ячейке принадлежит четыре атома Na и четыре атома Cl.

Плотность NaCl равна:

$$\rho = m/a^3, m = 4 (Ar_{\text{Na}} + Ar_{\text{Cl}}) \text{ а.е.м.} = 3,88 \cdot 10^{-25} \text{ кг,}$$

$$\begin{aligned}
 (A_{\text{ГNa}} = 23, A_{\text{ГCl}} = 35,5, 1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}), \\
 a = 2R_{\text{Cl}} + 2r_{\text{Na}} = 2(1,81 + 0,98) = 5,58 \text{ \AA} = 5,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \\
 \rho = m/a^3 = 2,21 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.
 \end{aligned}$$

Задание 6. Пользуясь таблицей ионных радиусов и первым правилом Полинга, определите, в каких положениях кристаллической решетки структурного типа из задания 5 будут расположены ионы Na^+ и Br^- .

Решение. В задании 5 был использован структурный тип NaCl , в котором более крупные анионы Cl^- ($R_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$) образуют кубическую плотнейшую упаковку. Найдем соотношение $r^+/r^- = 0,98/1,81 = 0,54$. Согласно первому правилу Полинга, если $0,415 \leq r^+/r^- \leq 0,732$, то координационное число равно шести, и форма полиэдра – октаэдр, т. е. катионы Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$) заполняют все октаэдрические пустоты (так как на каждый атом, образующий плотнейшую упаковку, приходится две тетраэдрические пустоты и одна октаэдрическая).

Для соединения NaBr соотношение $r^+/r^- = 0,98/1,96 = 0,5$, согласно первому правилу Полинга $0,415 \leq r^+/r^- \leq 0,732$, следовательно, координационное число – шесть, и форма полиэдра – октаэдр. Анионы брома как более крупные образуют плотнейшую кубическую упаковку, катионы натрия занимают все октаэдрические пустоты.

Задание 7. Для соединения из задания 5 выберите из предложенных наиболее подходящий заместитель (Mn^{2+} , F^-). С помощью табл. 1.3 предложите еще два заместителя, введением которых в решетку можно увеличить или уменьшить объем элементарной ячейки.

Решение. В задании 5 использовалось соединение NaCl ($R_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$). В качестве ионов-заместителей предложено использовать Mn^{2+} ($R_{\text{Mn}^{2+}} = 0,91 \text{ \AA}$) и F^- ($R_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$). Для благоприятного изоморфного замещения установлены критерии: изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если ионные радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15 % от меньшего значения. Отсюда для Mn^{2+} $(0,98 - 0,91)/0,98 \cdot 100 \% = 7 \% \sim$ совершенный изоморфизм, для F^- $(1,81 - 1,33)/1,33 \cdot 100 \% = 36 \% \sim$ изоморфизм невозможен. Таким образом, катион марганца можно использовать в качестве заместителя, а анион фтора – нет.

Для решения второй части задания необходимо воспользоваться «правилом диагоналей», согласно которому объясняются близость

ионных радиусов и изоморфная взаимозаменяемость катионов, расположенных в периодической системе элементов по диагонали, например, для Na^+ ($R_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,04 \text{ \AA}$), тогда $(1,04 - 0,98)/0,98 \cdot 100 \% = 6 \%$.

Введение более крупного катиона приведет к увеличению объема элементарной ячейки. Для аниона хлора подойдет, например, S^{2-} ($R_{\text{S}^{2-}} = 1,82 \text{ \AA}$) так как $(1,82 - 1,81)/1,81 \cdot 100 \% = 0,6 \%$. Объем элементарной ячейки незначительно увеличится.

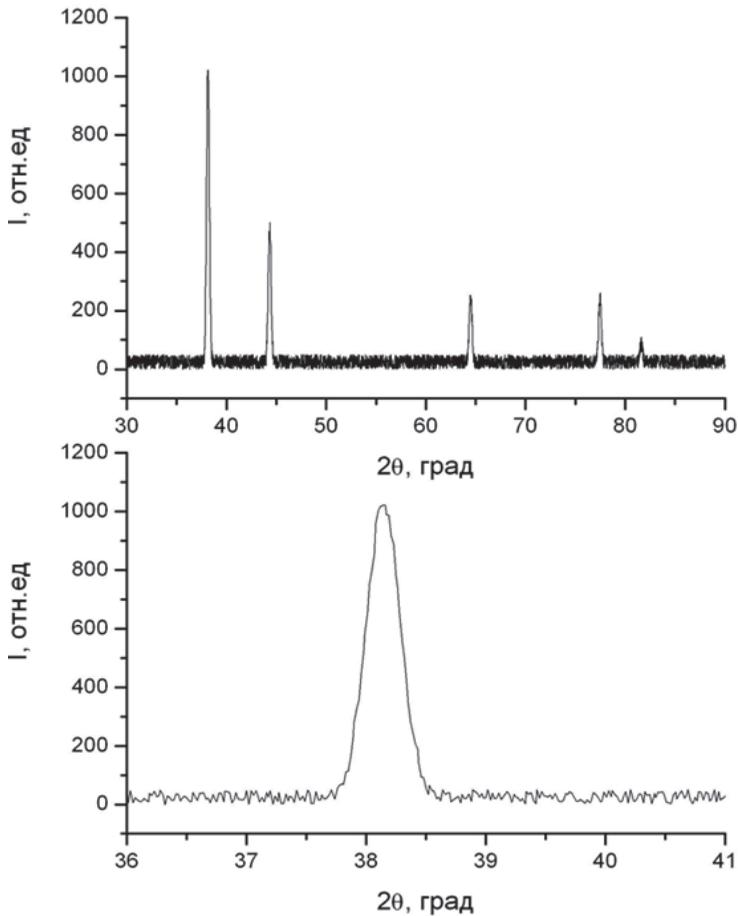
Задание 8. Даны экспериментальная порошковая рентгенограмма и область дифрактограммы вблизи наиболее интенсивного пика. Зная, что кристалл имеет кубическую элементарную решетку, необходимо: идентифицировать все рефлексы на рентгенограмме; выяснить тип кристаллической ячейки; рассчитать ее параметр. По формуле Шеррера–Селякова оцените размер частиц вещества. По справочным данным и с учетом дополнительной информации, указанной преподавателем, определите, что это за вещество.

Решение. Экспериментальная рентгенограмма приведена ниже. Для каждого рефлекса на рентгенограмме необходимо найти 2Θ и заполнить таблицу. Для заполнения таблицы используется закон Вульфа–Брэгга: $n\lambda = 2d \sin \Theta$, где $n = 1$, d – межплоскостное расстояние; λ – длина волны ($1,54 \text{ \AA}$ для $\text{Cu K}\alpha$). По условию задачи кристалл имеет кубическую элементарную решетку, следовательно, уравнение квадратичной формы имеет вид

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2,$$

где a – параметр решетки; hkl – индексы Миллера. В кубической решетке возможны три типа решеток Браве: P , F и I . Согласно условию существования рефлексов для каждой решетки Браве первым рефлексом будет: P – (100), I – (110), F – (111). Пусть решетка Браве – гранцентрированная, найдем последующие рефлексы, используя уравнение квадратичной формы. Для этого, используя данные первого рефлекса, найдем a^2 . Затем, подставив a^2 и $1/d^2$ для i -рефлекса, найдем $(h^2 + k^2 + l^2)$ для i -рефлекса. Для второго рефлекса $(h^2 + k^2 + l^2) = 4,01$, что соответствует рефлексу с индексами Миллера (200). Выполняя последовательно эти действия, заполним таблицу для остальных рефлексов. Все получившиеся индексы Миллера удовлетворяют условию суще-

ствования рефлексов для гранцентрированной решетки Браве. Необходимо проверить возможность реализации решеток типа I и P . В случае объемноцентрированной решетки первым рефлексом будет (110) , а для примитивной решетки Браве – (100) . Найдем последующие рефлексы исходя из первого и заполним таблицу. Оказалось, что для решеток Браве типа I и P ($h^2 + k^2 + l^2$) равно не целому числу. Следовательно, предположение о существовании решетки типа I и P ошибочно. В задаче речь идет о решетке Браве типа F .



Экспериментальная рентгенограмма

**Таблица для определения типа структуры
и расчета параметров решетки**

Значение угла	Первый рефлекс	Второй рефлекс	Третий рефлекс	Четвертый рефлекс	Пятый рефлекс
2Θ	38,3	44,3	64,3	77,5	81,7
$\sin \Theta$	0,328	0,38	0,532	0,626	0,654
$d, \text{Å}$	2,347	2,03	1,44	1,23	1,177
d^2	5,51	4,12	2,09	1,51	1,386
F	(111)	4,01(200)	7,91(220)	10,95(311)	11,93(222)
I	(100)	2,67			
P	(100)	1,33			

Подставив данные для любого рефлекса в уравнение квадратичной формы, находим параметр решетки $a = 4,07 \text{ Å}$.

Согласно формуле $L = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos(\theta)}$, где L – средний размер кристалла;

K – аппаратный множитель, близкий к единице; θ – угол, на котором наблюдается пик; β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, в 2Θ), оценим размер частиц по пику с максимальной интенсивностью и средний размер кристалла:

$$L = 1,54 \text{ Å} / (\cos(38,3/2)(0,4/57,3)) = 234 \text{ Å}.$$

Глава 2

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Идеальных кристаллов в природе не бывает, все реальные кристаллы имеют дефекты. Дефект кристаллической решетки – это область кристалла, существенно отличающаяся по своим свойствам (в первую очередь по локальной структуре) от остальной решетки. Среди дефектов можно выделить следующие основные типы: точечные (локализованные вблизи одной позиции решетки), линейные (расположенные вдоль линии атомов внутри кристалла), планарные (расположенные в плоскости) и более сложные дефекты. Каждый отдельный тип дефектов можно классифицировать дополнительно в зависимости от их специфических характеристик (собственные или примесные, равновесные или неравновесные, ионные или электронные, центры окраски и т. д.).

2.2. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ. ОБОЗНАЧЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

Идеальная кристаллическая решетка состоит из атомов или ионов, занимающих регулярные узлы, между которыми находятся незанятые пустоты – междоузлия.

Простейшим типом дефектов кристаллической решетки являются точечные дефекты, локализованные вблизи какой-нибудь определенной одной позиции в решетке (регулярного узла или междоузлия). К таким дефектам относятся вакансии (отсутствие атома или иона в регулярном узле), междоузельный атом или ион (т. е. находящийся в междоузельной позиции), атом или ион замещения (инородный атом или ион, занима-

ющий регулярный узел) и антиструктурный дефект (атом или ион, занимающий позицию других атомов или ионов). Основные типы точечных дефектов схематически представлены на рис. 2.1.

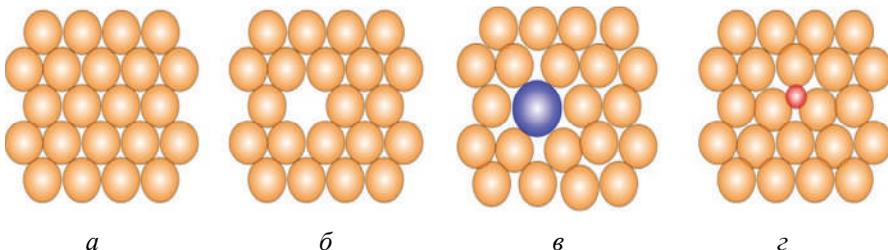


Рис. 2.1. Идеальный кристалл (а), вакансия (б), примесный атом в узле решетки (в), междоузельный атом (z)

Примеры обозначения различных точечных дефектов приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Примеры обозначения точечных дефектов по Крёгеру

Тип дефекта	Обозначение
Атом Ме в узле решетки металла Ме	Me_{Me}^x
Катион M^{m+} в катионном узле решетки вещества M_mA_n	M_M^x
Анион A^{n-} в анионном узле решетки M_mA_n	A_A^x
Катион M^{m+} с эффективным зарядом +1	M_M^\bullet
Анион A^{n-} с эффективным зарядом -1	A_A'
Катион М с эффективным зарядом +1 на поверхности	M_{Ms}^\bullet
Анион А с эффективным зарядом -1 на поверхности	A_{As}'
Вакансия в металле Ме	V_{Me}^x
Катионная вакансия в соединении $M^{1+}A^{1-}$	V_M'
Анионная вакансия в соединении $M^{1+}A^{1-}$	V_A^\bullet
Катион M^+ в междоузлии	M_i^\bullet
Анион A^- в междоузлии	A_i'
Примесный катион C^{2+} в соединении $M^{1+}A^{1-}$	C_M^\bullet
Примесный анион X^{3-} в соединении $M^{1+}A^{1-}$	X_A''

Для обозначения точечных дефектов обычно используют обозначения Крёгера:

– для обозначения дефекта используются символы V (vacancy, вакансия) или атом (ион) замещения;

– нижний подстрочный индекс обозначает место регулярного узла, в котором локализована вакансия или атом (ион) замещения. Если атом (ион) занимает междуузельную позицию, то в качестве подстрочного индекса используют символ i (interstitial, междуузлие);

– верхний надстрочный символ обозначает эффективный заряд, т. е. разность между зарядом дефекта и зарядом регулярного атома (иона). Эффективный положительный заряд обозначается знаками «•», отрицательный заряд – знаком «'», количество знаков равно абсолютному значению заряда, например, катион алюминия, замещающий катион натрия в регулярном узле с эффективным зарядом 2+, обозначается следующим образом: Al_{Na}^{**} . Эффективный заряд, равный нулю, обозначается знаком « \times ».

2.3. СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ ШОТТКИ И ФРЕНКЕЛЯ. РАВНОВЕСИЕ И РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Отличительной чертой точечных дефектов является то, что они образуются самопроизвольно в кристаллической решетке, т. е. являются равновесными. Причина их образования – в уменьшении свободной энергии кристалла ΔG за счет возрастания конфигурационной энтропии ΔS_{conf} . Такие дефекты называют собственными, т. е. образующимися независимо от содержания примесей. Рассмотрим простейший случай образования вакансий в кристаллической решетке простого вещества, например металла Me. Вакансии образуются за счет выхода атомов на поверхность кристалла, при этом увеличивается общее количество узлов решетки. Изменение энергии Гиббса при образовании n_V вакансий будет равно

$$\Delta G = n_V (\Delta h_0 - T \Delta s_0) - T \Delta S_{conf} = n_V \Delta g_0 - T \Delta S_{conf}. \quad (2.1)$$

В этом выражении h_0 , s_0 и g_0 – изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при образовании одного точечного дефекта. Первый член этого выражения монотонно возрастает при увеличении n_V , в то

время как конфигурационная энтропия представляет собой энтропию смешения атомов и вакансий:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k(n_v + N) \left[\frac{n_v}{n_v + N} \ln \left(\frac{n_v}{n_v + N} \right) + \frac{N}{n_v + N} \ln \left(\frac{N}{n_v + N} \right) \right], \quad (2.2)$$

где N – общее количество атомов, а $N + n_v$ – общее количество узлов решетки, по которым распределяются атомы и вакансии; k – константа Больцмана. Доля вакансий в решетке обычно мала и не превышает 0,1 % при температуре плавления, поэтому можно приближенно считать, что

$$\Delta G = n_v g_0 + kT n_v \ln \frac{n_v}{N} = n_v \left(\Delta G_0 + RT \ln \frac{n_v}{N} \right), \quad (2.3)$$

где ΔG_0 – изменение энергии Гиббса при образовании одного моля дефектов. При достижении термодинамического равновесия в системе должно выполняться условие $d(\Delta G)/dn_v = 0$, т. е. зависимость $\Delta G = f(n_v)$ должна проходить через минимум (рис. 2.2).

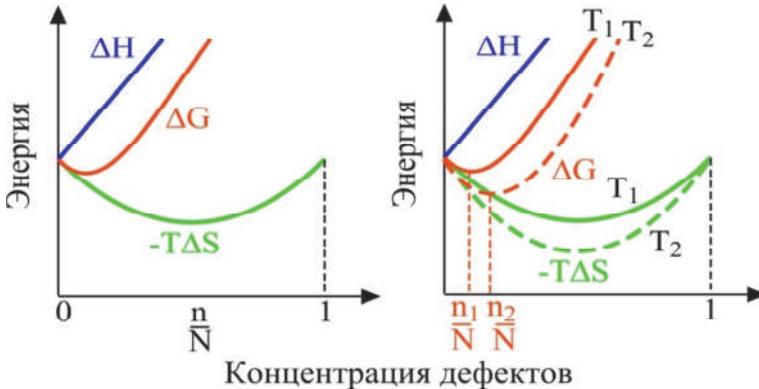


Рис. 2.2. Изменение энергии Гиббса кристалла ΔG при увеличении концентрации точечных дефектов

Дифференцируя сумму в левой части равенства и приравнявая производную к нулю, можно получить выражение для равновесной концентрации и атомной доли точечных дефектов (вакансий) в простом веществе:

$$\frac{n_V}{N} = [V_{Me}^x] = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right). \quad (2.4)$$

Равновесные вакансии называют дефектами Шоттки, константу равновесия реакции образования дефектов Шоттки обозначим символом K_S . Для простоты дальнейшего изложения будем считать, что энергия Гиббса образования точечного дефекта равна энергии образования точечного дефекта $DG_0 = E_0$. Приведенное выше выражение можно рассматривать как константу равновесия квазихимической реакции образования вакансии с эффективным нулевым зарядом в кристалле:



$$K_S = [V_{Me}^x] = \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right). \quad (2.6)$$

Знаком «0» обозначается идеальная кристаллическая решетка; реакция называется квазихимической, так как несмотря на то что никаких химических изменений в веществе не происходит, процесс можно рассматривать как равновесие регулярных атомов и вакансий, выступающих в качестве химических компонентов. При этом процесс описывается уравнением Аррениуса, т. е. уравнение (2.6) линеаризуется в координатах $\ln(K_S) = f(1/T)$. Из значения тангенса угла наклона аррениусовой зависимости, равного $-E_0/R$, можно определить энергию образования дефектов Шоттки. Схема образования и температурная зависимость концентрации собственных дефектов Шоттки в простых веществах представлены на рис. 2.3, а. Образование дефектов Шоттки всегда сопровождается дополнительным расширением кристалла, что позволяет с помощью прецизионных измерений коэффициента расширения вещества экспериментально определить их концентрацию.

Существует другой тип собственных точечных дефектов, когда атом (или ион) выходит из регулярного узла не на поверхность кристалла, а в междоузельное положение. Такой дефект называется дефектом Френкеля. Если количество междоузельных позиций в решетке равно количеству узлов, то реакцию образования точечного дефекта Френкеля в металле Me и выражение для константы равновесия K_F можно записать в виде



$$K_F = [V_{Me}^x][Me_i^x] \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right). \quad (2.8)$$

Так как дефекты Френкеля всегда образуются парами, то концентрация собственных дефектов Френкеля будет всегда описываться выражением

$$[V_{Me}^x] = [Me_i^x] = (K_F)^{\frac{1}{2}} = \exp\left(-\frac{E_0}{2RT}\right), \quad (2.9)$$

где E_0 – энергия образования дефекта Френкеля. Образование дефектов Френкеля типично для ряда элементов с ковалентными связями (например, кремния).

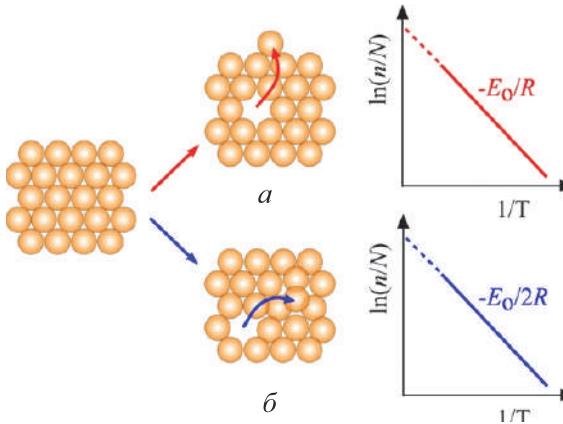


Рис. 2.3. Схема образования дефектов Шоттки и Френкеля в простых веществах и температурные зависимости концентрации дефектов, представленные в координатах Аррениуса

Схема образования и температурная зависимость концентрации собственных дефектов Френкеля в простых веществах представлены на рис. 2.3, б. В отличие от дефектов Шоттки образование дефектов Френкеля не приводит к избыточному росту объема кристалла при увеличении температуры.

Реакцию образования точечного дефекта в бинарном ионном соединении МА (например, NaCl) и выражение для константы равновесия можно записать в виде



$$K_S = [V'_M][V_A^\bullet] = \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right). \quad (2.11)$$

С учетом условия электронейтральности

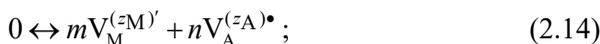
$$[V'_M] = [V_A^\bullet]. \quad (2.12)$$

Можно найти выражение для концентрации собственных дефектов Шоттки в бинарном соединении МА

$$[V'_M] = [V_A^\bullet] = (K_S)^{\frac{1}{2}} = \exp\left(-\frac{E_0}{2RT}\right). \quad (2.13)$$

В более сложных бинарных соединениях типа $M_m A_n$ концентрацию дефектов Шоттки можно найти аналогичным способом, т. е. решением системы двух уравнений:

– уравнение для константы равновесия реакции



$$K_S = [V_M^{(z_M)'}]^m [V_A^{(z_A)\bullet}]^n; \quad (2.15)$$

– условие электронейтральности

$$|z_M| [V_M^{(z_M)'}] = |z_A| [V_A^{(z_A)\bullet}]. \quad (2.16)$$

В результате выражения для концентрации дефектов Шоттки в соединении $M_m A_n$ будут иметь следующий вид:

$$[V_M^{(z_M)'}] = \left(\frac{z_A}{z_M}\right)^{\frac{n}{m+n}} \exp\left(-\frac{E_0}{(m+n)RT}\right); \quad (2.17)$$

$$\left[V_A^{(z_A)\bullet} \right] = \left(\frac{z_M}{z_A} \right)^{\frac{m}{m+n}} \exp \left(-\frac{E_0}{(m+n)RT} \right). \quad (2.18)$$

На рис. 2.4 схематически представлены аррениусовы зависимости концентрации собственных дефектов Шоттки от температуры для ионного соединения M_mA_n . Эта зависимость применима к точечным дефектам любого типа в любом соединении. Видно, что наклон зависимости одинаков для катионных и анионных вакансий и определяется энергией образования дефекта и общим количеством дефектов $(m+n)$, участвующих в реакции образования точечного дефекта. Образование дефектов Шоттки характерно для металлов (в этом случае $m+n=1$), большинства бинарных оксидов и ионных соединений, например галогенидов щелочных металлов (в последнем случае $m+n=2$).

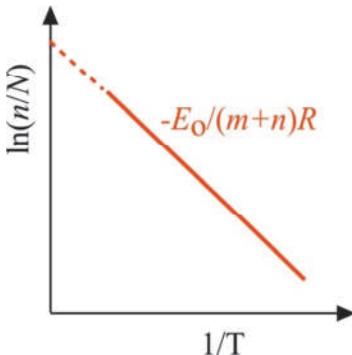
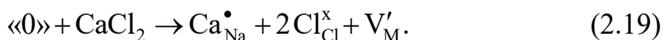


Рис. 2.4. Температурная зависимость концентрации собственных дефектов Шоттки в соединении M_mA_n

Для некоторых ионных соединений характерно образование дефектов Френкеля. К таким соединениям относятся соли серебра и соединения со структурой флюорита типа CaF_2 . В последнем случае дефекты Френкеля образуются в анионной подрешетке; в ранних работах такие дефекты называли дефектами анти-Френкеля. Значение параметра $(m+n)$ для дефектов Френкеля всегда равно двум.

2.4. ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ДОПИРОВАНИЕ. РАВНОВЕСИЕ И РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ

Кристаллы всегда содержат примеси, их тип и количество определяются способностью примеси растворяться в кристалле (растворимостью) и условиями получения кристалла. Для простоты мы будем предполагать, что примесь обладает высокой растворимостью в кристалле, но ее концентрация невелика (не превышает долей процента). Примесные атомы или ионы являются точечными дефектами кристалла и могут быть эффективно незаряженными (пример: катионы калия в решетке NaCl: K_{Na}^x) либо могут нести эффективный заряд (пример: катионы лития, замещающие катионы алюминия в решетке Al_2O_3 : Li''_{Al}). Если образующиеся при растворении ионы эффективно заряжены, то для компенсации их заряда в кристаллической решетке образуются точечные дефекты противоположного знака. Например, процесс растворения примеси $CaCl_2$ в кристалле NaCl можно представить следующим уравнением (одиночная стрелка указывает на полное необратимое растворение примеси):



Из этого уравнения видно, что причиной появления катионной вакансии является то, что в результате растворения в решетку входит дополнительный анион и количество анионов становится больше, чем количество катионов. Суммарный заряд дефектов в решетке должен быть равен нулю. В общем случае компенсация заряда примесных ионов может осуществляться образованием различных дефектов в зависимости от типа собственных дефектов, характерных для матрицы кристалла-растворителя. Дефекты, образующиеся в результате введения в решетку примесей, называются примесными дефектами.

Как уже было сказано, наряду с примесными дефектами в кристалле всегда существуют собственные дефекты. Поэтому для расчета концентрации дефектов в кристалле, содержащем примеси, необходимо решить систему из уравнений (2.11), (2.12) или (2.15), (2.16), в которой нужно учесть вклад примесных дефектов. Например, при растворении $CaCl_2$ в решетке NaCl система уравнений (2.11), (2.12) будет иметь вид

$$[V'_{Na}][V^{\bullet}_{Cl}] = K_S; \quad (2.20)$$

$$[V'_{Na}] = [V^{\bullet}_{Cl}] + [Ca^{\bullet}_{Na}] = [V^{\bullet}_{Cl}] + c, \quad (2.21)$$

где c – концентрация примеси $CaCl_2$.

Рассмотрим решения в двух крайних случаях:

– так как константа равновесия зависит от температуры, то при высоких температурах $K_S \gg c$ (или низкой концентрации примеси) уравнение (2.21) не отличается от (2.12), вещество не «чувствует» присутствия примеси, концентрация дефектов не отличается от чистого вещества и преобладают собственные дефекты;

– в противоположном случае – при низких температурах или высокой концентрации примеси $K_S \ll c$, и условие электронейтральности (2.21) принимает простой вид

$$[V'_{Na}] \approx c. \quad (2.22)$$

В этом случае концентрация дефектов не зависит от температуры, определяется только концентрацией примеси, и дефекты являются примесными. На аррениусовой зависимости концентрации дефектов (рис. 2.5) наблюдается переход от высокотемпературной области с наклоном, определяемым значением E_0 , к области низких температур, где наклон зависимости $\ln[V'_{Na}] = f(1/T)$ равен нулю.

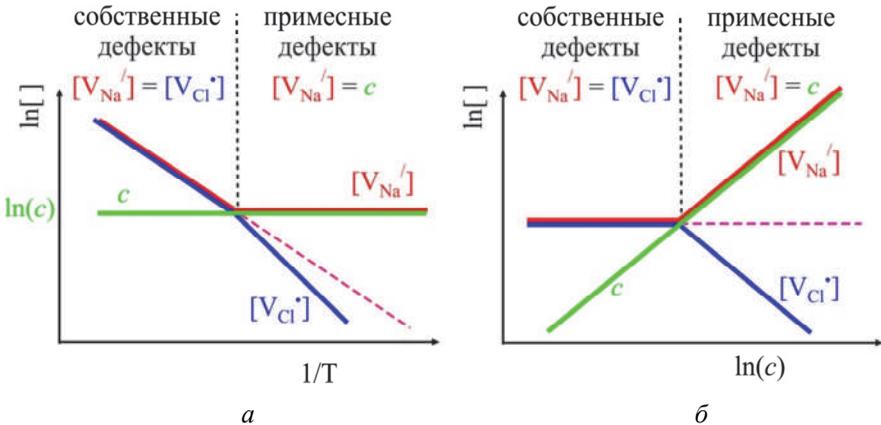


Рис. 2.5. Зависимость концентрации точечных дефектов в NaCl от температуры (а) и концентрации примеси $CaCl_2$ (б)

На зависимости концентрации дефектов от содержания примеси (см. рис. 2.5), представленной в билогарифмических координатах $\ln[V'_{\text{Na}}] = f(\ln c)$, присутствуют две области: область малых c , где концентрация дефектов не зависит от c , и область высоких c , где наклон зависимости равен единице.

Аналогичным образом можно определить концентрации примесных дефектов, образующихся при допировании любого вещества различными примесями. Для этого необходимо:

- записать химическое уравнение (примеры: уравнения (2.5); (2.7); (2.10); (2.14)) и выражение для константы равновесия реакции образования собственных дефектов Шоттки или Френкеля в зависимости от вещества (примеры: уравнения (2.6); (2.8); (2.11); (2.15));

- записать уравнение растворения примеси в кристалле, в котором указаны примесные дефекты, образующиеся при растворении примеси (пример: уравнение (2.19));

- записать условие электронейтральности (примеры: уравнения (2.12); (2.16); (2.21));

- решить систему уравнений, а если это сложно, то написать выражения для предельных случаев высокой и низкой концентрации примеси (для рассмотренного выше случая NaCl с примесью CaCl₂ – это уравнение (2.22)).

2.5. ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ЧИСТЫХ И ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Процессы переноса играют исключительно важную роль в протекании химических реакций между твердыми веществами. Среди процессов переноса наиболее общим является диффузия – самопроизвольное перемещение атомов при наличии градиента концентрации (рис. 2.6).

Наиболее яркий пример диффузии – движение броуновских частиц. В одномерном случае диффузия частиц вещества описывается первым и вторым уравнениями Фика:

$$J = -D \frac{dN}{dx}; \quad (2.23)$$

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2 N}{dx^2}. \quad (2.24)$$

Уравнение (2.23) связывает поток диффундирующих частиц и градиент концентрации dN/dx , уравнение (2.24) – скорость изменения концентрации с градиентом концентрации, J – поток частиц [$\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$]; N – их объемная концентрация [см^{-3}], t – время, отсчитываемое от начала диффузионного движения. Параметр D [$\text{см}^2/\text{с}$], входящий в уравнения Фика, называется коэффициентом диффузии частиц. Он характеризует скорость выравнивания концентрации частиц при их неоднородном распределении в среде. В простейшем случае при диффузии из точечного источника решение уравнения Фика имеет вид (рис. 2.6)

$$N(x,t) = \frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2.25)$$

где N_0 – начальная концентрация [см^{-3}] диффундирующих частиц в точечном источнике; x – расстояние [см] от точечного источника. Из этого уравнения можно рассчитать коэффициент диффузии двумя способами: по скорости уменьшения концентрации в исходной точке:

$$N(t) = \frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (2.26)$$

и из анализа зависимости концентрации от расстояния, измеренного от исходной точки:

$$\ln[N(x)] = A - \frac{x^2}{4Dt}. \quad (2.27)$$

При других граничных условиях могут быть получены более сложные решения диффузионных уравнений, однако качественный характер полученных решений остается аналогичным. Если на диффундирующую частицу действует постоянная сила, приводящая к смещению ее в определенном направлении, то такая диффузия называется диффузией в поле. При диффузии в поле первое уравнение Фика приобретает следующую форму:

$$J = -D \frac{dN}{dx} + vN, \quad (2.28)$$

где v – постоянная (дрейфовая) скорость [$\text{см}/\text{с}$] частиц в направлении поля (рис. 2.7).

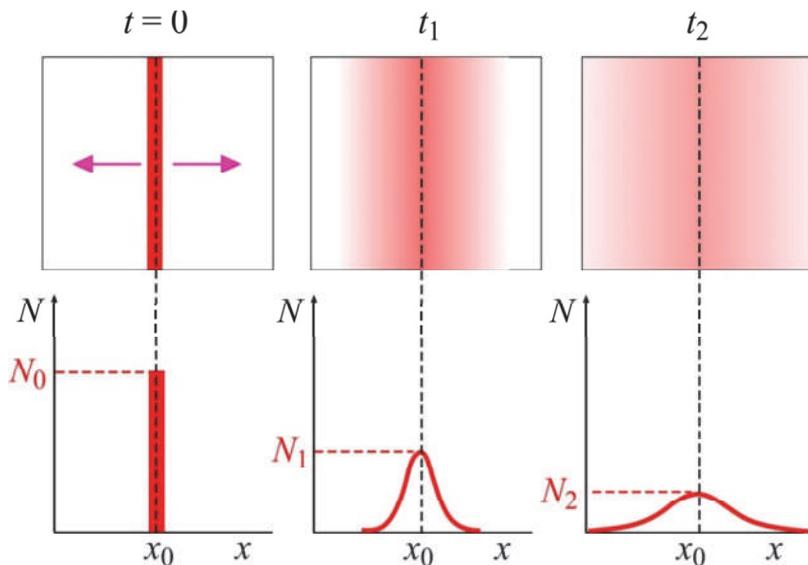


Рис. 2.6. Пространственное протекание процесса диффузии и изменение концентрационного профиля диффундирующих частиц со временем

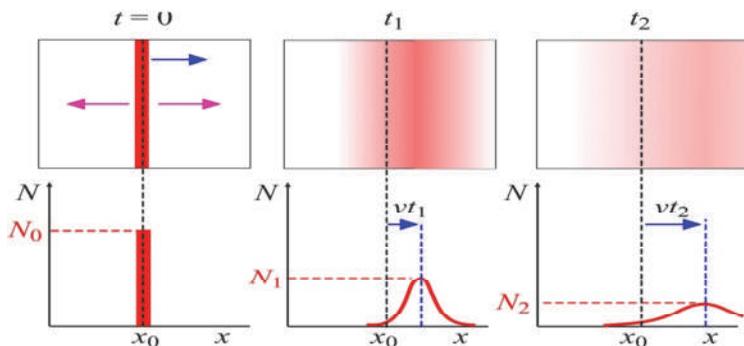


Рис. 2.7. Влияние внешнего поля на диффузию частиц

В кристаллах атомы обычно образуют плотнейшую упаковку, перенос атомов или ионов путем прямого обмена местами требует очень больших энергетических затрат. Поэтому процессы переноса в кристаллах осуществляются за счет перемещения атомов или ионов с участием точечных дефектов: движения по вакансиям или за счет миграции междоузельных атомов (рис. 2.8).

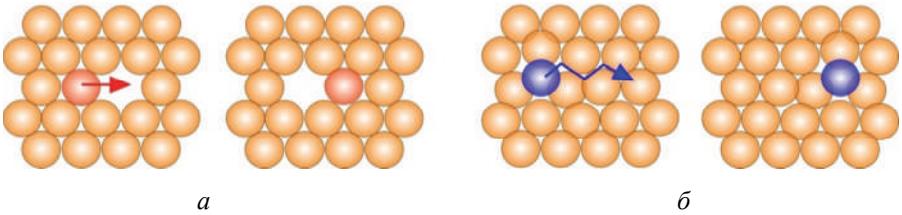


Рис. 2.8. Основные механизмы диффузии: вакансионный (а) и междоузельный (б)

Перемещение отдельной вакансии (что эквивалентно перемещению соседнего атома в эту вакансию) осуществляется отдельными скачками из начального положения в конечное. Если построить зависимость энергии кристалла от расстояния, на которое перемещается атом при перемещении в вакансию, то при миграции атом преодолевает потенциальный барьер высотой E_m , который называется энергией миграции вакансии (рис. 2.9).

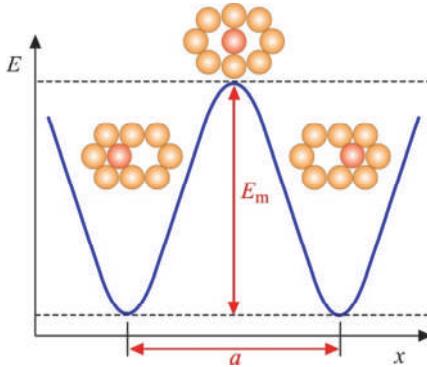


Рис. 2.9. Элементарный акт диффузии вакансии

Частота перескока соседнего атома в вакансию ν определяется уравнением

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right), \quad (2.29)$$

где $\nu_0 \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ – частота попыток преодолеть потенциальный барьер высотой E_m , называемый энергией миграции. Если построить темпера-

турную зависимость частоты перескока в аррениусовых координатах $\ln(v) = f(1/T)$, то из наклона этой зависимости $(-E_m/R)$ можно определить значение энергии активации E_a процесса перескока атома, равное энергии миграции $E_a = E_m$.

Коэффициент хаотической диффузии вакансий определяется среднеквадратичным отклонением вакансии от начального положения. Для трехмерной диффузии эта величина дается выражением

$$D = \frac{x^2}{6t}. \quad (2.30)$$

Если расстояние перескока равно a , а время ожидания перескока равно $\tau = 1/v$, коэффициент диффузии вакансий будет равен

$$D = \frac{a^2}{6\tau} = \frac{a^2 v}{6}. \quad (2.31)$$

В реальных системах диффундируют атомы. При этом следует отличать диффузию собственных атомов вещества (самодиффузию) от диффузии примесных атомов (гетеродиффузию). В дальнейшем будем рассматривать только процессы самодиффузии. Если выделим каким-то образом конкретные атомы (например, введем в кристалл меченые атомы) и будем следить за их перемещением, то вероятность перескока этих атомов определяется произведением вероятности нахождения вакансии вблизи данного атома, которая пропорциональна величине $[V_M^x]$. Более того, всегда есть вероятность обратного перескока атома в исходную позицию. В итоге в выражение для коэффициента диффузии меченых атомов D^* в металлах при переносе по вакансионному механизму

$$D^* = f \frac{a^2 v}{6} [V_M^x] \quad (2.32)$$

входят частота перескока атома в вакансию v , концентрация вакансий $[V_M^x]$ и фактор корреляции f , учитывающий возможность обратных перескоков. Фактор корреляции зависит от типа кристаллической решетки вещества. Аналогичное выражение может быть получено и для диффузии, протекающей по междоузельному механизму. Так как

значения ν и $[V_M^x]$ изменяются с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса, то и значения коэффициента диффузии подчиняются аррениусовой зависимости, причем энергия активации процесса диффузии равна $E_0 + E_m$.

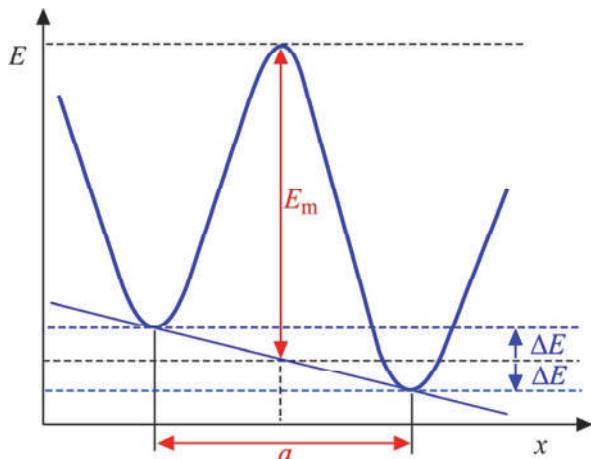


Рис. 2.10. Элементарный акт миграции вакансии в электрическом поле

В ионных кристаллах диффузия ионов осуществляется за счет перемещения по вакансиям, имеющим эффективный заряд. В результате при помещении ионного кристалла в электрическое поле наряду с обычным диффузионным движением дефекты начинают двигаться в направлении поля. В этом случае уравнение Фика для диффузии в поле (при отсутствии градиента концентрации $dN/dx = 0$) приобретает вид

$$J = -D \frac{dN}{dx} + N\nu. \quad (2.33)$$

Изменение диффузионного профиля при наложении внешнего поля показано на рис. 2.7. На рис. 2.10 схематически показано изменение потенциального рельефа кристалла при наложении электрического поля напряженностью E_e .

Поле оказывает влияние на атомарный механизм ионного переноса. В отсутствие поля частоты перескока частиц влево ν_+ и вправо ν_- через потенциальный барьер одинаковы. В поле появляется преимуществен-

ное перемещение заряженных частиц с зарядом q в направлении поля. Поток заряженных частиц (плотность тока) определяется выражением

$$\begin{aligned}
 J &= qN_{\nu}v = qN_{\nu}a(v_{+} - v_{-}) = qN_{\nu}\frac{av_0}{6} \times \\
 &\times \left[\exp\left(-\frac{E_m - \Delta E}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_m + \Delta E}{kT}\right) \right] \approx \\
 &\approx qN_{\nu}\frac{av_0}{6} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) 2\frac{\Delta E}{kT} = \\
 &= qN_{\nu}\frac{av}{6} 2\left(\frac{aqE_e}{2kT}\right) = qN_{\nu}\frac{qa^2v}{6kT} E_e. \tag{2.34}
 \end{aligned}$$

При выводе этого уравнения было сделано допущение о том, что напряженность электрического поля E_e мала. Полученное выражение – это закон Ома $J = \sigma E_e$, связывающий плотность тока [Кл · см⁻² · с⁻¹] и напряженность поля [В/см], где σ – проводимость (или удельная электропроводность) вещества [Ом⁻¹ · см⁻¹], – характеристика, широко используемая для описания транспортных свойств вещества. Как следует из выражения (2.34), проводимость определяется произведением трех величин: заряда носителей тока, q , их концентрации N и подвижности u . Для механизма переноса заряда по катионным вакансиям

$$\sigma = q_{\nu}N_{\nu}u = qN_0[V_M]u, \tag{2.35}$$

где N_0 – общая концентрация [см⁻³] катионов; u – подвижность вакансий [см² · В⁻¹ · с⁻¹] (катионов, перемещающихся по катионным вакансиям) равна

$$u = \frac{qa^2v}{6kT}. \tag{2.36}$$

Из выражений (2.31) и (2.36) или (2.32) и (2.35) можно вывести два соотношения Нернста–Эйнштейна, связывающих подвижность катионов и коэффициент диффузии катионных вакансий:

$$u = \frac{q}{kT} D_{\nu} \tag{2.37}$$

или проводимость и коэффициент диффузии меченых катионов

$$\sigma = \frac{q^2 N_0}{fkT} D^*. \quad (2.38)$$

По соотношениям Нернста–Эйнштейна легко оценить значение коэффициента диффузии наиболее подвижных ионов из значений ионной проводимости, и наоборот. Если σ выразить в единицах $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$, а коэффициент диффузии в $[\text{см}^2/\text{с}]$, то для большинства веществ при температурах 100...1000 К отношение σ/D^* будет лежать в диапазоне $10^4 \dots 10^6 [\text{с} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$.

Температурная зависимость проводимости и коэффициентов диффузии определяется температурными зависимостями концентрации наиболее подвижных дефектов и их подвижности. Например, для случая, когда наиболее подвижными дефектами являются катионные вакансии, температурные зависимости имеют вид

$$\sigma = N_0 [V'_M] \frac{q^2 a^2 v(T)}{6kT} = \left(\frac{A}{T}\right) [V'_M] \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right); \quad (2.39)$$

$$D^* = N_0 [V'_M] \frac{fa^2 v(T)}{6} = D_0 [V'_M] \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right). \quad (2.40)$$

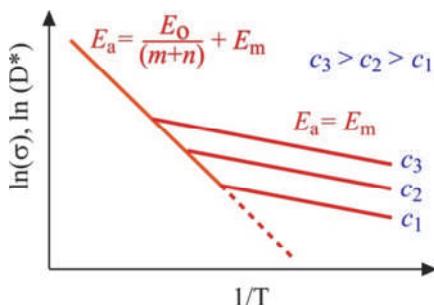
На аррениусовых зависимостях ионной проводимости соединений $M_n A_m$, содержащих иновалентные примеси (рис. 2.11), будут присутствовать две температурные области: высокотемпературная область собственной проводимости (за счет собственных дефектов) с энергией активации $E_0/(m+n) + E_m$:

$$\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left[-\frac{\frac{E_0}{m+n} + E_m}{RT}\right] \quad (2.41)$$

и низкотемпературная область примесной проводимости (за счет примесных дефектов) с энергией активации E_m :

$$\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) c \exp\left[-\frac{E_m}{RT}\right]. \quad (2.42)$$

Рис. 2.11. Температурные зависимости ионной проводимости соединений M_nA_m , содержащих иновалентные примеси с различной концентрацией ($c_1 < c_2 < c_3$)



Аналогичная зависимость будет характерна и для коэффициентов диффузии. Измерением экспериментально энергии активации проводимости или коэффициентов диффузии в собственной и примесной областях можно определить значения энергии миграции и энергии образования дефектов в кристаллах. В данном случае мы предполагаем, что введение примеси приводит к образованию наиболее подвижных дефектов. Если введение примеси сопровождается образованием менее подвижных дефектов, то в области перехода от собственной проводимости к примесной будет наблюдаться уменьшение проводимости (эффект Коха–Вагнера).

2.6. НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКРУЖАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА НЕСТЕХИОМЕТРИЮ. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ И ИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В ионных соединениях ширина запрещенной зоны велика, поэтому электроны и дырки не вносят вклада в общую равновесную концентрацию точечных дефектов. Если ширина запрещенной зоны становится малой, то вклад электронных дефектов будет заметным. В отличие от обычных ионных кристаллов для расчета концентрации дефектов в нестехиометрических соединениях необходимо учитывать вклад электронных дефектов.

К электронным дефектам относят электроны e' с эффективным зарядом -1 и дырки h^* с эффективным зарядом $+1$. Электроны и дырки в кристалле не являются изолированными частицами, а входят в состав

кристаллической решетки и могут быть как делокализованными в виде электронных состояний в валентной зоне (дырки) или зоне проводимости (электроны), так и локализованными на отдельных атомах кристаллической решетки. Атомы, на которых локализованы электроны или дырки, отличаются по степени окисления от остальных атомов. В присутствии этих атомов на энергетической диаграмме соединения появляются донорные или акцепторные электронные уровни (рис. 2.12). В чистом веществе электронно-дырочное равновесие определяется квазихимической реакцией с соответствующей константой равновесия:



где $n = [e']$ и $p = [h^*]$ – концентрации электронов и дырок соответственно. Благодаря наличию атомов с переменной степенью окисления вещество становится сильно нестехиометрическим, причем его химический состав зависит от давления паров компонентов, входящих в состав соединения. Наиболее часто встречающимся примером сильно нестехиометрических соединений являются оксиды переходных металлов, например TiO, реальная формула которого может изменяться от $TiO_{0,65}$ до $TiO_{1,25}$.

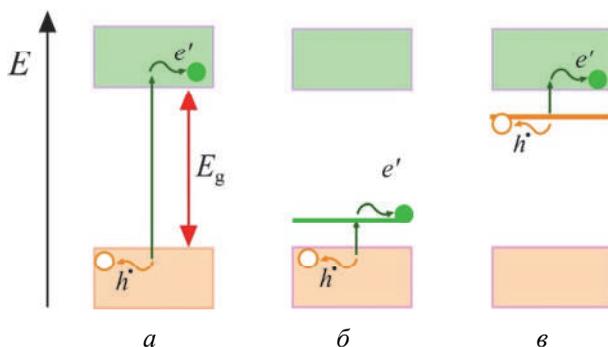


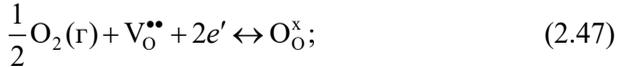
Рис. 2.12. Зонная диаграмма чистого вещества и вещества (а), содержащего донорные (б) и акцепторные (в) примеси

Рассмотрим равновесие дефектов в нестехиометрическом недопированном оксиде номинального состава MO с собственными дефектами Шоттки. Концентрация равновесных точечных дефектов определяется квазихимической реакцией и константой равновесия

$$0 \leftrightarrow V_M'' + V_O^{\bullet\bullet}; \quad (2.45)$$

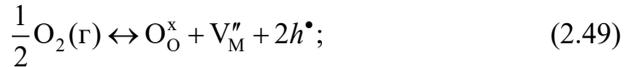
$$K_S = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}]. \quad (2.46)$$

Содержание кислорода в оксиде определяется химическим равновесием с газовой фазой, причем если в веществе преобладают кислородные вакансии, то эту реакцию можно записать в виде



$$K_{p1} = p_{O_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] n^2. \quad (2.48)$$

Если в образце преобладают вакансии металла, то для расчета лучше использовать реакцию



$$K_{p2} = \frac{[V_M''] p^2}{p_{O_2}^{1/2}}, \quad (2.50)$$

где K_{p1} и K_{p2} – константы равновесия, соотношение между которыми легко находится из уравнений (2.44), (2.46), (2.48) и (2.50):

$$K_{p1} K_{p2} = n^2 p^2 [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] = K_e^2 K_S. \quad (2.51)$$

Кроме того, для расчета концентрации дефектов необходимо учесть условие электронейтральности

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p = 2[V_M''] + n. \quad (2.52)$$

В итоге мы имеем четыре независимых уравнения (2.44), (2.46), (2.48) или (2.50) и (2.52) для расчета концентраций дефектов четырех типов, входящих в уравнение электронейтральности.

Решения указанных уравнений для оксида MO представлены на рис. 2.13 в билогарифмических координатах $\lg[\] = f(\lg p_{O_2})$. Такой график называют диаграммой Крёгера–Винка.

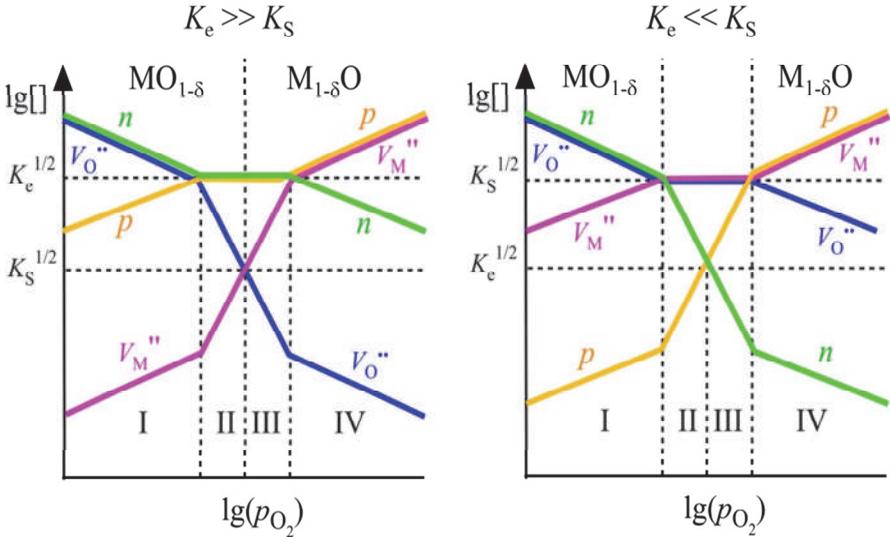


Рис. 2.13. Упрощенная диаграмма Крёгера–Винка для соединения MO при $K_S \gg K_e$ и $K_S \ll K_e$

Видно, что зависимость концентрации дефектов от парциального давления кислорода можно условно разбить на три области:

– область низких давлений кислорода, когда концентрация анионных вакансий выше, чем концентрация катионных вакансий, что соответствует формуле оксида $MO_{1-\delta}$, концентрация электронов превышает концентрацию дырок. В этом случае условие электронейтральности может быть записано в виде

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx n, \tag{2.53}$$

и из выражений (2.48) и (2.53) можно получить зависимость концентрации электронов от парциального давления кислорода

$$n = (2K_{p1})^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \tag{2.54}$$

и из выражений (2.44) и (2.54) – зависимость концентрации дырок от парциального давления кислорода

$$p = \frac{K_e}{n} = K_e (2K_{p1})^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}; \quad (2.55)$$

– в промежуточной области давлений неметалла возможны два случая: если $K_S \gg K_e$, то доминируют ионные дефекты, и условие электронейтральности имеет следующий вид:

$$[V_O^{**}] \approx [V_M'']. \quad (2.56)$$

Такая ситуация реализуется в большинстве ионных соединений с широкой запрещенной зоной, например в кристаллах NaCl, где роль кислорода играет газообразный хлор. В данной области давлений такие соединения являются стехиометрическими.

В противоположном случае ($K_S \ll K_e$) в веществе доминируют электронные дефекты и условие электронейтральности будет иметь вид

$$p \approx n. \quad (2.57)$$

Этот случай характерен для соединений, характеризующихся сильной нестехиометрией. Интересно, что эти вещества принципиально не могут быть стехиометрическими, так как в середине диаграммы Крёгера–Винка, где концентрации $[V_M'']$ и $[V_O^{**}]$ сравниваются по величине, происходит резкий переход от состава $MO_{1-\delta}$ сразу к составу $M_{1-\delta}O$, при этом промежуточный стехиометрический оксид не образуется.

Если оксид имеет состав M_nO_m , то качественный вид всех уравнений останется прежним, при этом изменится уравнение реакции образования точечных дефектов (2.46), условия электронейтральности и показатели степени в зависимостях концентрации от давления кислорода. То же самое будет касаться и оксидов с дефектами Френкеля: изменится уравнение реакции образования точечных дефектов (2.45), уравнения реакции равновесия с кислородом (2.47), (2.49), условия электронейтральности и показатели степени в зависимостях концентрации от давления кислорода.

Концентрации дефектов будут также закономерно изменяться, если вместо кислорода изменять парциальное давление металла над оксидом. В этом случае вместо реакций (2.47) и (2.49) нужно записать аналогичные реакции, описывающие равновесие оксида с парами металла.

2.7. ЭЛЕКТРОННАЯ И ДЫРОЧНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Уравнение (2.35) для смешанной ионной и электронно-дырочной проводимости может быть переписано в виде

$$\sigma = \sum_i q_i N_i u_i = \sum_i q_i N_{0i} \Pi_i u_i, \quad (2.58)$$

где N_{0i} – общее количество узлов (для ионных дефектов) и электронных состояний (для электронов и дырок) в решетке, суммирование проводится по всем типам дефектов. В отличие от ионной проводимости перенос электронов и дырок происходит по другим механизмам, которые либо не являются термически активированными, либо характеризуются низкой энергией активации ($E_m \approx 0$). В результате вклад электронной и дырочной проводимости в общую проводимость нестехиометрических соединений намного превышает ионную проводимость вещества. В связи с этим метод измерения проводимости в зависимости от парциального давления неметалла, например кислорода, дает полезную информацию о механизме дефектообразования в различных веществах.

Так, в оксиде МО с дефектами Шотки при малых давлениях кислорода проводимость носит электронный характер, определяется концентрацией электронов и описывается уравнением

$$\sigma \approx e N_e n u_e = A_1 p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}, \quad (2.59)$$

где e – заряд электрона; N_e – общее количество электронных состояний; u_e – подвижность электронов. При высоких давлениях кислорода проводимость является дырочной, определяется концентрацией дырок и растет при увеличении давления кислорода по закону

$$\sigma \approx e N_h p u_h = A_2 p_{O_2}^{\frac{1}{6}}, \quad (2.60)$$

Так как зависимость проводимости отражает поведение концентрации электронов и дырок в оксиде, по наклону зависимостей $\lg \sigma - \lg(p_{O_2})$ можно определить показатели степени в уравнениях $\lg n - \lg(p_{O_2})$ и $\lg p - \lg(p_{O_2})$, предположить механизмы квазихимических

реакций и построить диаграмму Крёгера–Винка для данного соединения (рис. 2.14).

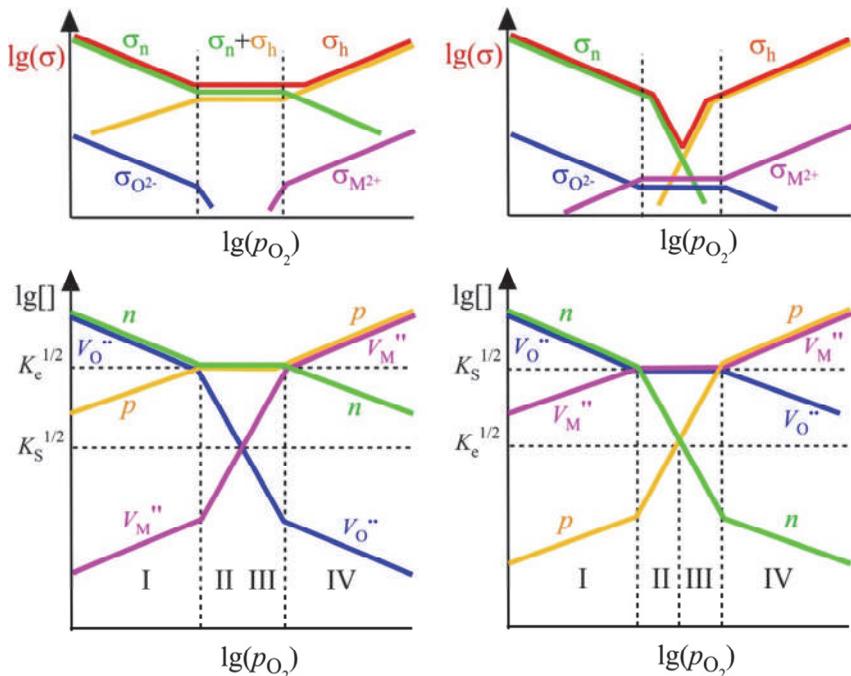


Рис. 2.14. Зависимость парциальных (электронной, дырочной, анионной и катионной) значений проводимости и общей проводимости (красная кривая) от парциального давления кислорода в оксиде МО при различных соотношениях K_S и K_e в сравнении с диаграммами Крёгера–Винка

2.8. СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В большинстве ионных соединений концентрация точечных дефектов мала и не превышает доли процентов даже после допирования. Однако существуют соединения, в которых концентрация дефектов очень высока и сравнима по величине с общим количеством ионов. Примером таких соединений является высокотемпературная фаза AgI, в которой все катионы серебра случайно распределены по между-

узельным кристаллографическим позициям в решетке. В качестве другого примера можно привести твердый раствор $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, содержащий в анионной подрешетке более 10 % вакансий. Такие соединения обладают высокой ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью ионных расплавов, и называются суперионными проводниками (рис. 2.15). Эти соединения используются в твердотельных электрохимических устройствах (газовых сенсорах, батареях, топливных элементах и т. д.).

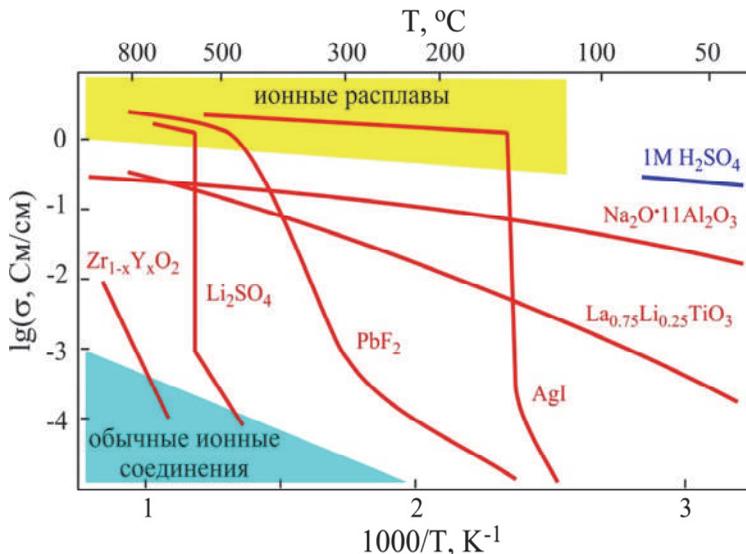


Рис. 2.15. Ионная проводимость суперионных проводников

На поверхности кристалла, в приповерхностной области и вблизи межзеренных границ происходит искажение кристаллической структуры. Это приводит к изменению энергии образования дефектов и энергии миграции. В металлах межзеренные границы являются дополнительным каналом ускоренной диффузии. В ионных кристаллах поверхность является заряженной, что приводит к образованию под поверхностью диффузного слоя с повышенной концентрацией точечных дефектов. В результате поверхностная проводимость ионных кристаллов выше, чем в объеме кристалла. При введении в ионную соль гетерогенных добавок проводимость может существенно увеличиться за счет образования вблизи границы раздела фаз областей с еще более

высокой концентрацией дефектов. Ионные проводники, полученные при введении гетерогенных добавок, относят к классу композиционных твердых электролитов.

2.9. ДИСЛОКАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

Наряду с точечными дефектами в кристаллах существуют и другие типы дефектов. К их числу относятся дислокации – линейные дефекты, локализованные вдоль определенной линии (дислокационной линии). Выделяют два основных типа дислокаций: краевые и винтовые. Краевую дислокацию можно представить как дефект, образованный введением дополнительной полуплоскости в кристаллическую решетку (рис. 2.16, *а*). Винтовая дислокация (рис. 2.16, *б*) образуется, когда одна часть кристалла сдвигается относительно другой части. Существуют и смешанные дислокации, представляющие собой комбинацию краевых и винтовых дислокаций.

Дислокации характеризуют вектором Бюргерса \mathbf{b} , который определяют как вектор, соединяющий узлы, оставшиеся несоединенными после обхода дислокации вокруг по контуру на одинаковое количество элементарных смещений (рис. 2.16, *в*) в каждом направлении. В идеальном кристалле контур, проведенный таким образом вокруг любого узла, всегда замыкается, т. е. вектор Бюргерса равен нулю. При наличии дислокации он становится равным по величине одному межатомному расстоянию. Вектор Бюргерса краевой дислокации направлен перпендикулярно направлению линии дислокации.

При этом его направление зависит от того, с какой стороны кристалла в решетку входит дополнительная плоскость. Условно считается, что плоскости, входящие в решетку с противоположных сторон (на рис. 2.16, *в* сверху или снизу), соответствуют дислокациям различного знака.

Вектор Бюргерса винтовой дислокации направлен параллельно линии дислокации. Краевые и винтовые дислокации легко образуются при деформации металлов.

Вокруг дислокаций решетка упруго искажена, причем дислокации одного знака отталкиваются, а противоположных знаков – притягиваются друг к другу. При деформации кристалла дислокации двигаются по механизму скольжения, при этом дислокации противоположных знаков при встрече аннигилируют, а дислокации одного знака образуют устойчивые скопления. Если концентрация дислокаций становится

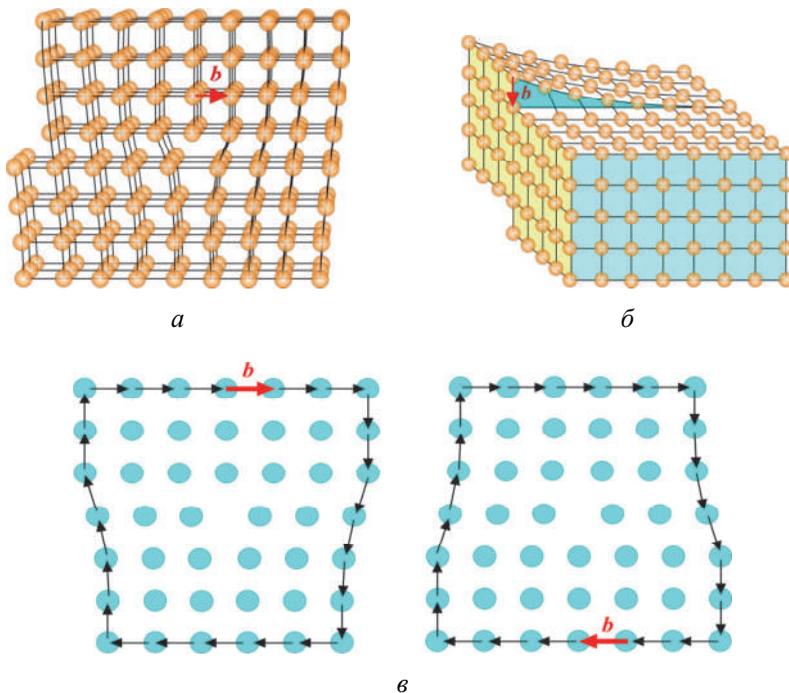


Рис. 2.16. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации в кристалле и линии обхода по контуру вокруг краевых дислокаций различного знака, показывающие величину и направление вектора Бюргерса (в) (стрелками показаны векторы Бюргерса)

высокой (образуется так называемый «дислокационный лес»), то прочность кристалла повышается. Прочность и пластичность (способность к необратимой деформации при механическом воздействии) материалов в основном обусловлены влиянием дислокаций. Атомы, находящиеся в ядре дислокации, обладают повышенной реакционной способностью, при воздействии растворителей вещество начинает растворяться и на дислокациях образует так называемые ямки травления. Если наблюдать за появлением ямок травления, то можно определить места выхода дислокаций на поверхность кристалла и оценить концентрацию дислокаций.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задание 1. Дано базовое соединение KCl с собственной дефектностью по Шоттки. Написать выражение для температурной зависимости концентрации собственных дефектов в соединении KCl.

Решение. Для соединения KCl уравнение образования собственных дефектов будет иметь вид $0 \leftrightarrow V'_K + V^\bullet_{Cl}$, константа реакции образования собственных дефектов имеет вид

$$K_S = (V'_K)(V^\bullet_{Cl}) = \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Записав условие электронейтральности как $(V'_K) = (V^\bullet_{Cl})$, получим выражение для концентрации собственных дефектов:

$$(V'_K) = (V^\bullet_{Cl}) = \sqrt{K_S} = \exp\left(-\frac{E_0}{2RT}\right).$$

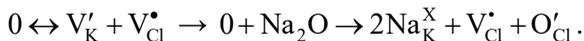
Задание 2. Рассчитать численное значение концентрации собственных дефектов при температуре 1000 К, если энергия образования собственных дефектов равна $E_0 = 270$ кДж/моль.

Решение. Воспользовавшись выражением из задания 1 для концентрации собственных дефектов, вычислим численное значение концентрации собственных дефектов при температуре 1000 К:

$$(V'_K) = (V^\bullet_{Cl}) = \sqrt{K_S} = \exp\left(-\frac{E_0}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{270000}{2 \cdot 8,31 \cdot 1000}\right) = 8,8 \cdot 10^{-8}.$$

Задание 3. Написать квазихимическое уравнение растворения в соединении KCl вещества Na_2O с мольной долей $(2 \cdot 10^{-5})$. Какие дефекты будут преобладать в этом растворе при 1000 К: собственные или примесные?

Решение. Воспользовавшись уравнением из задания 1 для образования собственных дефектов, запишем выражение образования дефектов при введении примесных атомов:



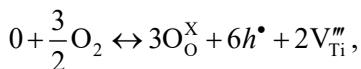
При 1000 К концентрация дефектов, возникших вследствие введения примеси Na_2O , выше, чем собственных при этой температуре (см. задание 2), следовательно, преобладать будут примесные дефекты.

Задание 4. Дано нестехиометрическое соединение $\text{Ti}_2\text{O}_{3\pm\delta}$, для которого характерен механизм образования дефектов по Шоттки. Даны константы равновесия K_S для реакции образования дефектов Шоттки, константа равновесия электронных дефектов K_e и константа равновесия реакции обмена K_p вещества с компонентом, находящимся в газовой фазе (O_2). Соединение является нестехиометрическим во всем диапазоне парциальных давлений неметалла ($K_e \gg K_S$). Требуется вывести выражения для концентрации катионных вакансий, электронов (n) и дырок (p) в заданной области парциальных давлений (высокое давление кислорода).

Решение. Запишем уравнение образования собственных дефектов по Шоттки для Ti_2O_3 :



В области высоких давлений кислорода будет происходить внедрение кислорода в структуру оксида титана(III) и преимущественное образование катионных вакансий:



константа равновесия данной реакции имеет вид

$$K_p = \frac{[V_{\text{Ti}}''']^2 p^6}{p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}}.$$

Из уравнения электронейтральности следует, что $p = 3[V_{\text{Ti}}''']$. Подставив это соотношение в выражение для константы реакции, получим зависимости концентрации дырок и катионных вакансий от давления кислорода:

$$p = \left(\frac{K_p}{9}\right)^{1/8} P_{\text{O}_2}^{3/16}, \quad [V_{\text{Ti}}'''] = \frac{1}{3} \left(\frac{K_p}{9}\right)^{1/8} P_{\text{O}_2}^{3/16}.$$

Константа равновесия электронных дефектов имеет вид $K_e = [e'][h^\bullet]$, следовательно, зависимость концентрации электронов от давления кислорода будет иметь вид

$$[e'] = K_e \left(\frac{K_p}{9} \right)^{-1/8} P_{O_2}^{-3/16}.$$

Задание 5. Для соединения из задания 4 в области высоких давлений кислорода: как будут изменяться концентрации электронов и дырок при увеличении парциального давления кислорода? Вывести выражение для минимального значения показателя нестехиометрии δ . Определить показатель степени для зависимости проводимости вещества от парциального давления кислорода в области малых, средних и высоких давлений кислорода?

Решение. Проводимость вещества определяется суммой вклада ионной и электронно-дырочной проводимости. Так как $K_e \gg K_S$, то концентрация электронов и дырок будет равна или превысит концентрацию ионных носителей. Так как подвижность электронов и дырок много выше подвижности ионов, то проводимость будет определяться в основном проводимостью электронов и дырок. В области высоких давлений кислорода проводимость является дырочной. Она определяется зависимостью, полученной в предыдущем задании $\sigma \sim p \sim P_{O_2}^{3/16}$ и увеличивается с ростом давления кислорода; показатель степени зависимости $\sigma = f(p_{O_2})$ равен 3/16. В области низких давлений кислорода будет наблюдаться другой процесс: процесс выделения кислорода из структуры оксида титана: $0 \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2^X + 2e' + V_O^{\bullet\bullet}$ с образованием электронов. Следовательно, проводимость является электронной. Константа равновесия данной реакции имеет вид

$$K_{p1} = n^2 [V_O^{\bullet\bullet}] P_{O_2}^{1/2}.$$

Из уравнения электронейтральности следует, что $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Подставив это соотношение в выражение для константы реакции, получим зависимость концентрации электронов от давления кислорода вида $n \approx K_{p1}^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$.

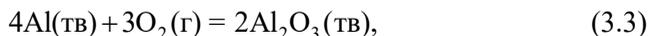
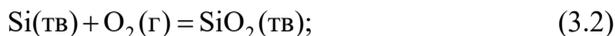
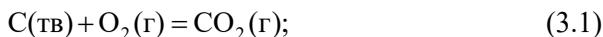
Поскольку проводимость прямо пропорциональна концентрации носителей, в данном случае электронов, то $\sigma \sim n \sim P_{O_2}^{-1/6}$ и проводимость уменьшается с ростом давления кислорода; показатель степени зависимости $\sigma = f(p_{O_2})$ равен $-1/6$. В области промежуточных давлений кислорода концентрации электронов и дырок равны $n = p = K_e^{1/2}$, проводимость не зависит от давления кислорода, показатель степени зависимости $\sigma = f(p_{O_2})$ равен нулю.

Глава 3

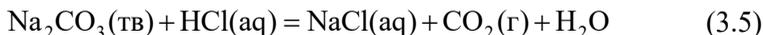
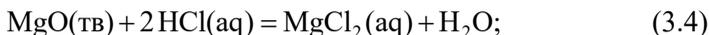
ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

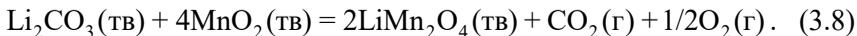
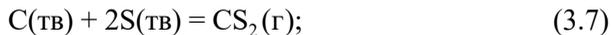
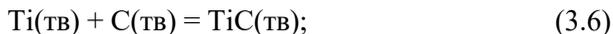
Химические процессы в твердофазных системах характеризуются рядом особенностей, присущих для гетерогенных систем. Все процессы изменения фазового состава в гетерогенных системах происходят при отклонении системы от термодинамического равновесия и протекают на границах фаз. В качестве примеров наиболее часто встречающихся физико-химических гетерогенных процессов можно привести растворение, кристаллизацию, испарение (в том числе сублимацию), конденсацию. Примерами твердофазных химических реакций между реагентами, находящимися в разных фазах, являются реакции твердых веществ с газами (например, окисление металлов и неметаллов кислородом и т. д.):



с растворами (например, реакции гидратации оксидов):



и реакции между твердыми веществами:



При этом могут протекать одновременно несколько процессов. Например, твердофазная реакция может сопровождаться выделением газовой или жидкой фазы.

В отличие от реакций, протекающих в газовой или жидкой фазе, механизм элементарного акта химической реакции зависит от особенностей кристаллической структуры как реагентов, так и продуктов, наличия активных центров, транспортных свойств веществ и ряда других факторов. Кинетика реакции определяется скоростями образования и ростом частиц образующегося продукта, морфологией реагентов и продуктов, находящихся в определенных реакционных местах. Поэтому твердофазные реакции обычно являются топохимическими, т. е. характер их протекания связан с геометрическими факторами. В связи с этим количественное описание механизма и кинетики твердофазных процессов представляет собой чрезвычайно сложную задачу.

Простейшим типом твердофазных превращений является полиморфный переход, когда в системе не происходит химических превращений и тем не менее наблюдается перестройка кристаллической структуры. Образование новой фазы происходит при перегреве низкотемпературной или переохлаждении высокотемпературной модификации. Фазовые переходы классифицируют на следующие основные типы:

- реконструктивные, когда происходит кардинальное изменение структуры;
- деформационные, когда одну структуру можно получить из другой путем деформации в определенных направлениях;
- переходы типа порядок–беспорядок, когда новая структура отличается от исходной наличием разупорядоченных фрагментов или атомов.

Все указанные переходы относятся к фазовым переходам первого рода и сопровождаются изменением объема, тепловыми эндо- (при нагревании) или экзоэффектами (при охлаждении). На рис. 3.1 показаны превращения между различными полиморфными модификациями нитрата рубидия. Эти переходы можно отнести к деформационным

переходам, хотя при этом происходит ориентационное разупорядочение нитратных анионов.

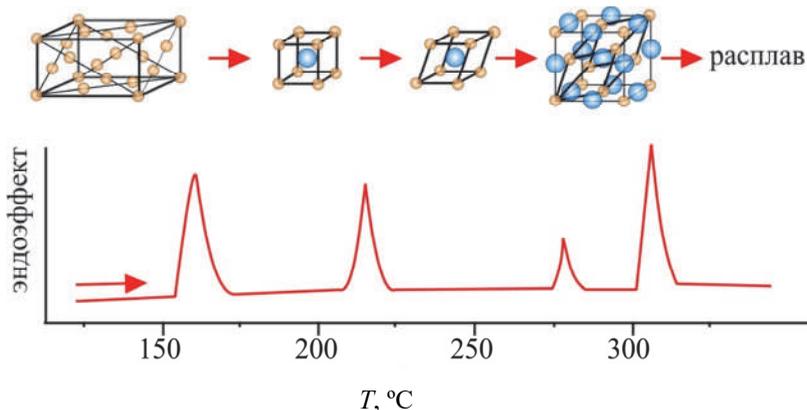


Рис. 3.1. Различные полиморфные модификации нитрата рубидия и фазовые превращения, протекающие при нагревании и сопровождающиеся тепловыми эффектами; ионы рубидия NO_3^- обозначены малыми и большими сферами соответственно

Твердофазное превращение может быть необратимым. Например, структурные изменения углерода при сверхвысоких давлениях привели к получению синтетического алмаза, который представляет собой метастабильную модификацию углерода. Нагревание алмаза приводит к образованию термодинамически стабильной фазы графита, поэтому это превращение необратимо.

Процессы фазовых превращений проходят через стадии образования и рост зародышей, т. е. протекают топохимически.

В случае превращения алмаза в графит на границе раздела фаз образуются необычные структуры, промежуточные между алмазом и графитом. Через стадию структурной перестройки, подобной полиморфному фазовому переходу, проходят все твердофазные реакции. Однако при этом кроме перестройки структуры происходит целый ряд параллельных и последовательных физико-химических процессов, включающих в себя собственно различные стадии химической реакции и диффузионные процессы.

3.2. ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ. ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ. СОПРЯЖЕННАЯ ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ

Процессы переноса реагентов играют исключительно важную роль в протекании химических реакций в твердой фазе. Движущей силой этих процессов является градиент химического потенциала. Выразим градиент концентрации частиц сорта A через градиент химического потенциала этих частиц μ_A :

$$\mu_A = \mu_{0A} + kT \ln[A], \quad (3.9)$$

где μ_A – стандартное значение химического потенциала,

$$\frac{d\mu_A}{dx} = \frac{kT}{[A]N_0} \frac{d[A]N_0}{dx} = \frac{kT}{N_A} \frac{dN_A}{dx}, \quad (3.10)$$

и представим первый закон Фика в виде

$$J_A = -D_A \frac{dN_A}{dx} = -\tilde{D}_A \frac{N_A}{kT} \frac{d\mu_A}{dx}, \quad (3.11)$$

в котором коэффициент \tilde{D} называют коэффициентом химической диффузии. Выражение (3.11) является обобщенным выражением первого закона Фика. Оно применяется для описания диффузии не только при наличии градиента концентрации, как в случае хаотической диффузии, но и при изменении химического потенциала вследствие других движущих сил: сродства химической реакции, электрического поля, механических напряжений, магнитного поля и т. д. В этом случае может возникнуть направленный (не хаотический) поток вещества под действием этих факторов.

Наиболее простой механизм химической диффузии реализуется при образовании сплава $A_{1-x}B_x$ или интерметаллического соединения AB из двух исходных компонентов A и B . В этом случае образование новой фазы происходит за счет диффузии атомов A в фазу B и атомов B в фазу A (рис. 3.2). Образуется слой продукта AB , в котором диффузия происходит по вакансиям, причем вакансии могут занимать как атомы A , так и атомы B . Если коэффициент диффузии компонента A намного превышает коэффициент диффузии компонента B , то возникнет преимущественный поток частиц A сквозь слой продукта в сторону

фазы B . Если пометить начальное положение границы фазы A , то эта граница начнет смещаться по направлению, противоположному потоку наиболее быстро диффундирующих частиц. Этот эффект, известный как эффект Киркендаля, был обнаружен при диффузии латуни $ZnCu$ в медь Cu . При этом позади фронта подвижных частиц остаются поры. Этот эффект известен как эффект Френкеля (рис. 3.2).

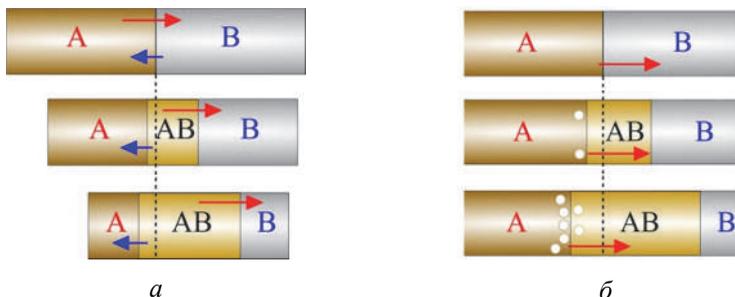


Рис. 3.2. Эффекты Киркендаля (а) и Френкеля (б)

Запишем диффузионные уравнения в случае постоянной скорости фронта движущихся частиц. Выражения для первого закона Фика в этом случае (для диффузии в «химическом» поле) будут иметь форму

$$J_A = -\tilde{D}_A \frac{dN_A}{dx} + N_A v; \quad (3.12)$$

$$J_B = -\tilde{D}_B \frac{dN_B}{dx} + N_B v; \quad (3.13)$$

где v – скорость движения фронта [см/с]. Если общая концентрация атомных узлов N_0 остается постоянной, то

$$N_A + N_B = N_0; \quad (3.14)$$

$$[A] + [B] = 1. \quad (3.15)$$

Из условия стационарности фронта следует, что

$$J_A = -J_B; \quad (3.16)$$

$$\frac{dN_A}{dx} = -\frac{dN_B}{dx}. \quad (3.17)$$

В результате приравнивания потоков компонентов A и B

$$-\tilde{D}_A \frac{dN_A}{dx} + N_A v = \tilde{D}_B \frac{dN_B}{dx} - N_B v \quad (3.18)$$

и проведения дальнейших преобразований, получим выражения для потоков частиц A и B :

$$J_A = -\left(\tilde{D}_A[B] + \tilde{D}_B[A]\right) \frac{dN_A}{dx} = -\tilde{D}_{AB} \frac{dN_A}{dx}; \quad (3.19)$$

$$J_B = -\left(\tilde{D}_A[B] + \tilde{D}_B[A]\right) \frac{dN_B}{dx} = -\tilde{D}_{AB} \frac{dN_B}{dx}. \quad (3.20)$$

Эти уравнения описывают закон Фика с одинаковым для обоих компонентов значением коэффициента диффузии, равным

$$\tilde{D}_{AB} = \tilde{D}_A[B] + \tilde{D}_B[A]. \quad (3.21)$$

Параметр \tilde{D}_{AB} – коэффициент взаимной диффузии, который используется для описания транспортных свойств в том случае, когда компоненты не оказывают взаимного влияния на транспортные свойства друг друга.

Совсем иная ситуация возникает, когда диффундирующие частицы являются заряженными, например, ионами или электронами (дырками). Химический потенциал заряженных частиц A называется электрохимическим потенциалом η :

$$\eta_A = \mu_{0A} + kT \ln[A] + q_A \phi. \quad (3.22)$$

В отсутствие электрических полей (когда электрический потенциал ϕ равен нулю) электрохимический потенциал не отличается от обычного химического потенциала. Уравнение Фика для химической диффузии заряженных частиц A можно записать в виде

$$J_A = -\tilde{D}_A \frac{N_A}{kT} \frac{d\eta_A}{dx} = -\tilde{D}_A \frac{N_A}{kT} \left(\frac{d\mu_A}{dx} + q_A \frac{d\phi}{dx} \right). \quad (3.23)$$

С учетом соотношения Нернста–Эйнштейна (для $f=1$)

$$\tilde{D}_A = \sigma_A \frac{kT}{q^2 N_A}, \quad (3.24)$$

где σ_A – вклад проводимости компонента A в общую проводимость, уравнение Фика может быть представлено в виде

$$J_A = -\frac{\sigma_A}{q_A^2} \left(\frac{d\mu_A}{dx} + q_A \frac{d\phi}{dx} \right) = -\tilde{D}_A \frac{dN_A}{dx} - \frac{\sigma_A}{q_A} \frac{d\phi}{dx}. \quad (3.25)$$

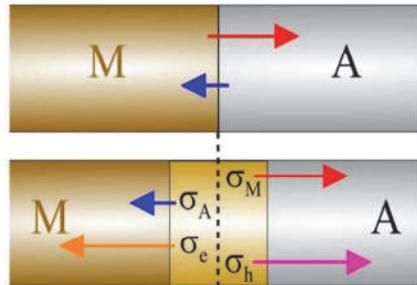
Выражение (3.25) известно как уравнение Вагнера. В любой системе имеются частицы противоположного заряда. При диффузии сначала происходит диффузия наиболее быстрых частиц. При этом в образце сразу создается электрическое поле, препятствующее миграции этих частиц. Устанавливаются стационарные потоки ионов, движущихся с некоторым эффективным коэффициентом диффузии (рис. 3.3). В связи с этим необходимо учесть дополнительные условия общей электронейтральности и стационарности потоков. Для системы, состоящей из заряженных частиц двух типов, эти условия обеспечиваются, если

$$q_1 N_2 N_2 = 0; \quad (3.26)$$

$$q_1 \frac{dN_1}{dx} + q_2 \frac{dN_2}{dx} = 0; \quad (3.27)$$

$$q_1 J_1 + q_2 J_2 = 0. \quad (3.28)$$

Рис. 3.3. Сопряженная диффузия заряженных частиц через слой продукта $M_m A_n$



С учетом этих уравнений из уравнения Вагнера может быть получено выражение для градиента потенциала, возникающего при диффузии заряженных частиц:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{q_1}{\sigma_1 + \sigma_2} (\tilde{D}_1 - \tilde{D}_2) \frac{dN_1}{dx} = -\frac{q_2}{\sigma_1 + \sigma_2} (\tilde{D}_2 - \tilde{D}_1) \frac{dN_2}{dx}. \quad (3.29)$$

Причиной появления потенциала является разность коэффициентов диффузии противоположно заряженных частиц. Подставляя выражение (3.29) в уравнение Вагнера (3.25), получим выражение для потока частиц сорта 1:

$$J_1 = -\tilde{D}_1 \frac{dN_1}{dx} - \frac{\sigma_1}{q_1} \left[\frac{q_1}{\sigma_1 + \sigma_2} (\tilde{D}_1 - \tilde{D}_2) \frac{dN_1}{dx} \right] = -(t_2 \tilde{D}_1 + t_1 \tilde{D}_2) \frac{dN_1}{dx}, \quad (3.30)$$

где t_1 и t_2 – числа переноса частиц 1 и 2, т. е. их относительный вклад в общую проводимость вещества:

$$t_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2}; \quad (3.31)$$

$$t_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}. \quad (3.32)$$

Похожее выражение можно получить и для частиц сорта 2. В более краткой форме эти уравнения можно представить в виде

$$J_1 = -\tilde{D}_{12} \frac{dN_1}{dx}; \quad (3.33)$$

$$J_2 = -\tilde{D}_{12} \frac{dN_2}{dx}. \quad (3.34)$$

Уравнения (3.33) и (3.34) полностью соответствуют по форме закону Фика с одинаковым для обеих частиц значением коэффициента диффузии, равным

$$\tilde{D}_{12} = t_2 \tilde{D}_1 + t_1 \tilde{D}_2. \quad (3.35)$$

Величину \tilde{D}_{12} называют коэффициентом сопряженной диффузии. Она используется для описания явлений переноса в системе заряженных частиц, когда противоположно заряженные частицы оказывают сильное взаимное влияние на транспортные свойства друг друга. Если $\sigma_1 \gg \sigma_2$ (т. е. $t_1 \approx 1$, $t_2 \approx 0$ и проводимость обусловлена в основном заряженными частицами сорта 1), то коэффициент диффузии будет равен

$$\tilde{D}_{12} = t_2 \tilde{D}_1 + t_1 \tilde{D}_2 \approx \tilde{D}_2. \quad (3.36)$$

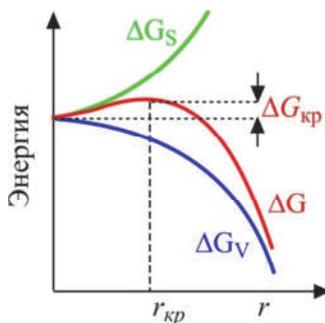
Таким образом, при сопряженной диффузии перенос любых заряженных частиц лимитируется диффузией наименее проводящих (самых медленных) частиц. Механизм сопряженной диффузии ионов и электронов является лимитирующей стадией многих твердофазных реакций с участием ионных соединений.

3.3. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ

Образование продукта твердофазной реакции происходит в виде зародышей фазы продукта.

Рис. 3.4. Зависимость энергии Гиббса зародыша от его радиуса:

ΔG_V – изменение энергии объема зародыша; ΔG_S – вклад поверхностной энергии



Феноменологическая теория зародышеобразования основана на концепции образования критического зародыша и его роста (рис. 3.4). Размер $r_{кр}$ и энергетический барьер образования $\Delta G_{кр}$ критического зародыша определяются величиной удельной поверхностной энергии γ , степенью пересыщения Δg_{II} и упругими напряжениями ε в объеме зародыша. Для сферической частицы соответствующие выражения имеют вид

$$r_{кр} = \frac{2\gamma}{\Delta g_{II} + \varepsilon}; \quad (3.37)$$

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_{II} + \varepsilon)^2}. \quad (3.38)$$

Кристаллический зародыш имеет огранку, поверхностная энергия которого зависит от типа плоскостей, которыми он ограничен. Обычно

зародышеобразование происходит на поверхности исходных реагентов. В этом случае роль поверхностной энергии будет играть ее аналог – удельная энергия границы раздела фаз реагент/продукт (интерфейса). В обоих случаях скорость зародышеобразования (количество зародышей, образующихся в единицу времени) будет определяться уравнением Фольмера

$$w = C \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_{\text{II}} + \varepsilon)^2 kT}\right). \quad (3.39)$$

Если пересыщение создается за счет переохлаждения, то величину Δg_{II} можно выразить с помощью выражения

$$\Delta g_{\text{II}} = -q \frac{\Delta T}{T_0}, \quad (3.40)$$

где q – теплота реакции; $\Delta T = T_0 - T$ – величина переохлаждения (T_0 – равновесная температура начала реакции). Из уравнений (3.39) и (3.40) при $\varepsilon \approx 0$ можно получить выражение для скорости зародышеобразования в виде

$$w = C \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3[q(T - T_0)/T]^2 kT}\right). \quad (3.41)$$

Зависимость скорости зародышеобразования от переохлаждения проходит через максимум (рис. 3.5).

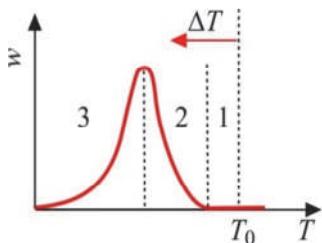


Рис. 3.5. Зависимость скорости образования зародышей от переохлаждения:

1 – метастабильная область, где скорость зародышеобразования мала; 2 – область интенсивного зародышеобразования; 3 – диффузионная (вязкостная) область

При высоких температурах пересыщение мало и вероятность образования зародышей мала, при низких температурах скорость образования зародышей падает вследствие активационного характера зависимости (3.41).

В отличие от процесса образования зародышей для их роста активационный барьер очень мал, и процесс роста лимитируется диффузией. Поэтому для выращивания крупных монокристаллов используются высокие температуры, близкие к температуре T_0 , когда процесс образования новых зародышей затруднен, а процессы диффузии, обуславливающие рост кристалла, идут наиболее интенсивно. В противоположном случае, т. е. при сильном переохлаждении, образуется множество малых кристаллитов, рост которых при низкой температуре будет заторможен.

3.4. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ: ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И УРАВНЕНИЯ

Для описания кинетики твердофазной реакции, как и для любого химического процесса, используют понятия скорости реакции $v = dN/dt$ и степени превращения $\alpha(t)$:

$$\alpha(t) = \frac{N(t)}{N_0}; \quad (3.42)$$

$$v(t) = N_0 \frac{d[\alpha(t)]}{dt}, \quad (3.43)$$

которая изменяется со временем от 0 при $t = 0$ до 1 при $t \rightarrow \infty$; $N(t)$ и N_0 – текущее и конечное значения концентрации продукта реакции. В твердофазных реакциях роль реакционного объема играет поверхность раздела фаз. Выражение для скорости химической стадии v [с^{-1}] гетерогенной реакции может быть записано в общем виде:

$$v = SkN_1^{\alpha_1} N_2^{\alpha_2} \dots N_n^{\alpha_n}, \quad (3.44)$$

где S – реакционная поверхность [см^2]; k – константа скорости гетерогенной реакции; N_i – концентрации реагирующих веществ [см^{-3}]; α_i – показатели порядка реакции по соответствующим реагентам. Обычно реакция проходит не на всей поверхности одновременно, а на активных поверхностных центрах. Поэтому вместо очень сложного общего уравнения (3.44) часто используют упрощенное выражение

$$v = SkN_s, \quad (3.45)$$

где N_s – концентрация активных поверхностных мест [см^{-2}], на которых протекает реакция; k – константа скорости [с^{-1}]. Если реакция определяется только химической реакцией, то реагент накапливается непрерывно на границе раздела фаз, и поток частиц продукта реакции J [$\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$] от границы раздела фаз определяется только константой скорости реакции и концентрацией поверхностных мест:

$$J = \frac{v}{S} = kN_s. \quad (3.46)$$

В этом случае толщина слоя продукта Δx [см], накапливающегося на границе раздела фаз, будет увеличиваться линейно со временем.

$$\Delta x = JV_M t = kV_M N_s t = k_r t, \quad (3.47)$$

где V_M – молярный объем продукта реакции; k_r – константа скорости для линейного роста толщины продукта. Такие реакции называют кинетически контролируруемыми, к ним относятся процессы образования зародышей новой фазы или процессы, протекающие с образованием рыхлого слоя продукта (рис. 3.6).

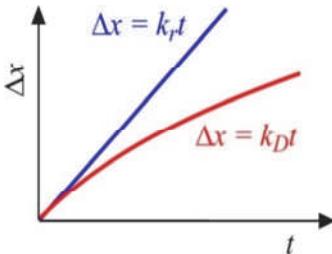


Рис. 3.6. Изменение толщины слоя реакции в кинетически контролируемом (линейный закон) и диффузионно-контролируемом (параболический закон) режиме роста слоя продукта

В случае, когда образуется достаточно толстый и плотный слой продукта реакции, процесс реакции лимитируется диффузией компонентов через слой продукта, и тогда поток частиц продукта определяется уравнением Фика (2.23). Из зависимости концентрации диффундирующего вещества от времени и координаты (2.25), полученной решением уравнения Фика, можно найти выражение для Δx как функции от времени для точки диффузионного профиля, при которой величина N остается постоянной, $N = \beta N_0$, где β – некоторая постоянная ($\beta < 0$):

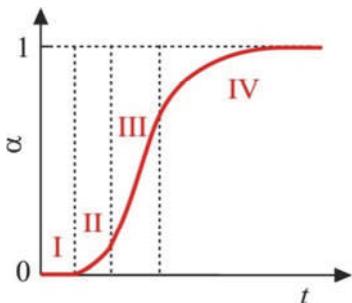
$$\Delta x^2 = 4Dt \ln \left(\frac{1}{\beta \sqrt{\pi Dt}} \right) \approx k_D t. \quad (3.48)$$

Уравнение (3.48) описывает кинетику перемещения диффузионного фронта реакции, лимитируемого процессом диффузии. Приведенное выражение получено для диффузии из точечного источника. Близкое по форме выражение может быть получено и при решении уравнения Фика для диффузии из источника с постоянной концентрацией. Зависимость толщины продукта реакции от времени описывается корневой зависимостью от времени (рис. 3.6):

$$\Delta x = \sqrt{k_D t} \approx \sqrt{4Dt}, \quad (3.49)$$

где k_D – константа реакции диффузионно-контролируемого роста пленки. Такая зависимость была впервые обнаружена Тамманом и часто наблюдается при окислении поверхности металлов. Ее называют параболическим законом роста пленок. Коэффициент диффузии, входящий в уравнение (3.49), может быть коэффициентом взаимной диффузии или сопряженной диффузии заряженных частиц в зависимости от конкретной системы.

Рис. 3.7. Основные стадии зависимости степени превращения от времени при твердофазном взаимодействии: индукционный период (I); образование и рост первичных зародышей (II); перекрывание зародышей и образование фронта реакции (III); движение фронта реакции до полного окончания реакции (IV)



Твердофазные реакции являются топохимическими, т. е. они происходят через образование и рост зародышей фазы продукта. Рассмотрим конкретные стадии твердофазной реакции (рис. 3.7). Реакция может начаться только тогда, когда система выводится из состояния термодинамического равновесия (например, за счет нагревания, изменения парциального давления или напуска реакционного газа). Но даже в неравновесных условиях реакция может не начинаться в течение длительного времени. Это время называют индукционным периодом реакции (отрезок времени I, рис. 3.7). Наличие индукционного периода связано с затруднениями, связанными с образованием первичных зародышей.

По окончании индукционного периода в системе образуются первичные зародыши. Реакционная поверхность неоднородна и содержит дефекты структуры (рис. 3.8): ступени (в основном моноатомные) с изломами; адатомы и вакансии, выходы дислокаций и границ зерен на поверхность, поверхностные примесные атомы.

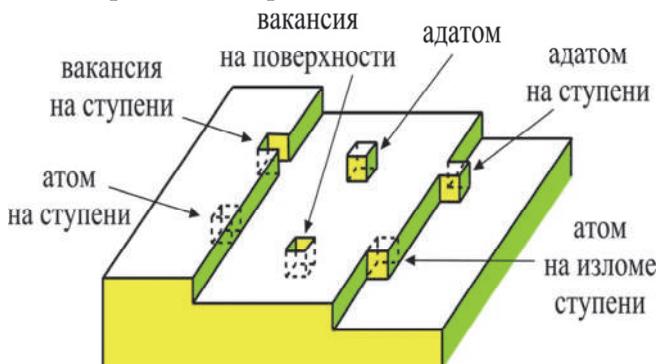


Рис. 3.8. Схематическое изображение реальной поверхности кристалла и поверхностных центров

Эти места являются активными центрами для гетерогенных реакций, на них процесс идет гораздо быстрее, чем на гладкой поверхности, и на них образуются первичные зародыши. Описать точно кинетику процесса зародышеобразования очень сложно, так как образующиеся зародыши, с одной стороны, поглощают соседние активные центры, а с другой – инициируют образование новых активных мест. Поэтому на самой начальной стадии зародышеобразования (отрезок II) кинетическую кривую можно описать степенной зависимостью $\alpha = kt^n$, где показатель n зависит от механизма реакции и морфологии зародышей.

На следующей стадии (временной отрезок III) наряду с образованием зародышей происходит их рост, а затем их перекрывание. Скорость реакции (наклон $d\alpha/dt$) проходит через максимум и начинает падать. В этой временной области для описания кинетики реакции используют уравнение Авраами–Колмогорова–Ерофеева

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n),$$

где показатель степени n зависит от числа стадий образования зародышей и его морфологии.

В результате перекрывания зародышей образуется сплошной фронт продукта реакции, который движется в глубь каждой частицы до окончательного завершения реакции (отрезок времени IV). Предположим, что частицы реагента имеют сферическую форму, а значения мольных объемов исходного реагента и продукта одинаковы, т. е. в процессе реакции не происходит изменения объема частиц (рис. 3.9).

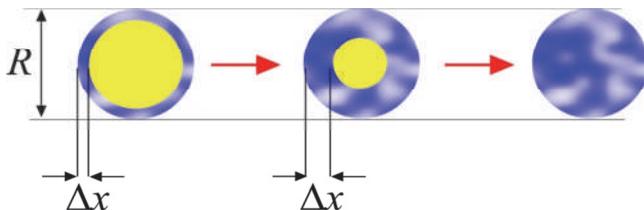


Рис. 3.9. Протекание твердофазной реакции на стадии завершения после образования фронта реакции при описании с помощью уравнения сжимающейся сферы

В этом случае, выражая степень превращения через объем V_0 , радиус R частицы и толщину слоя продукта Δx ,

$$\alpha = \frac{V_0 - V}{V_0} = 1 - \frac{(R - \Delta x)^3}{R^3} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta x}{R}\right)^3,$$

найдем уравнение, позволяющее построить кинетическую кривую твердофазной реакции в области IV:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = \frac{\Delta x}{R}.$$

Это выражение называют уравнением сжимающейся сферы. В зависимости от лимитирующей стадии зависимость степени превращения от времени может иметь различный вид.

1. Если образующийся слой является рыхлым или скорость стадии зародышеобразования относительно мала, то диффузия не является лимитирующей стадией, и процесс роста слоя продукта описывается линейным законом (3.47). Тогда уравнение сжимающейся сферы будет иметь вид

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = \frac{k_r}{R} t.$$

2. Если образуется плотный продукт, а зародышеобразование протекает относительно быстро, то лимитирующей стадией является диффузия, и кинетическое уравнение будет иметь вид

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{2D}{R^2} t.$$

Это выражение известно как уравнение Яндера. Аналогичные выражения можно получить и для частиц другой формы (уравнения сжимающегося цилиндра или сжимающейся пластинки).

Известны более точные выражения, учитывающие преимущественное направление диффузии (эффект Киркендала), изменение мольного объема при реакции, распределение частиц по размерам и т. д.

Представленный анализ охватывает все возможные случаи кинетики твердофазных реакций. При этом следует отметить, что кинетические кривые не всегда имеют сигмоидный вид, представленный на рис. 3.7. Во многих случаях процесс зародышеобразования идет очень быстро и стадии I – III не наблюдаются, т. е. реакция сразу начинается с максимальной скорости. При этом стадия IV является универсальной, она всегда присутствует на кинетических кривых.

3.5. ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ

Диффузионно-контролируемые химические процессы – широко распространенный тип твердофазных реакций. Эти процессы характерны не только для реакций между твердыми веществами, но и для многих реакций твердых веществ с газами и жидкими средами, когда между реагентом и продуктом реакции образуется плотный газонепроницаемый барьерный слой. Примером такого процесса является химическая коррозия: например, окислительно-восстановительные реакции металлов с кислородом воздуха. В результате окисления на поверхности металла образуется пленка. Кинетика образования и роста пленки определяется лимитирующей стадией.

Если лимитирует химическая реакция на поверхности, то окисление и рост толщины пленок описываются линейной кинетикой в соответствии с уравнением (3.47). Например, линейный закон наблюдается при окислении магния. Скорость химической коррозии в этом случае можно замедлить введением добавок, ингибирующих протекание поверхностных реакций.

Если пленка является сплошной, скорость ее роста, в соответствии с теорией Вагнера, описывается сопряженной химической диффузией ионов и электронов через слой оксида. Зависимость толщины пленки от времени представляется параболическим законом (3.49). Для контроля скорости роста пленок необходимо определить, носители какого типа (катионы, анионы или электроны) являются наименее подвижными и лимитируют процесс сопряженной диффузии. Затем можно допировать материал добавками, увеличивающими или уменьшающими концентрацию этих носителей.

В результате можно увеличить или уменьшить значение коэффициента сопряженной диффузии и ускорить или замедлить скорость роста пленки. Условие образования сплошной пленки задается фактором Пиллинга–Бедворта, т. е. соотношением мольных объемов металла V_M и оксида $M_{M_nO_m}$:

$$\alpha = \frac{V_M}{V_{M_nO_m}} = \frac{M_M}{M_{M_nO_m}} \frac{\rho_{M_nO_m}}{\rho_M},$$

где M и ρ – значения молекулярной массы и плотности металла и оксида. При небольшом различии мольных объемов ($1,0 < \alpha < 2,0$) пленка не сильно деформируется вследствие несоответствия параметров кристаллических решеток.

При больших и малых значениях фактора α в пленке накапливаются большие механические напряжения, что приводит к ее разрушению и отслаиванию от металлической подложки (рис. 3.10). В результате скорость коррозии резко увеличивается.

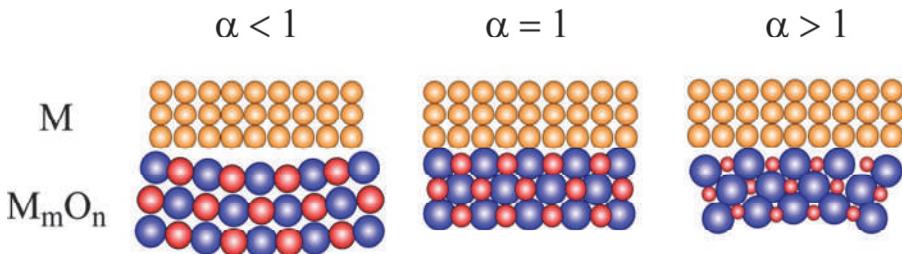


Рис. 3.10. Иллюстрация фактора Пиллинга–Бедворта на стабильность оксидной пленки, образующейся на поверхности металла

Значения фактора Пиллинга–Бедворта на стабильность оксидов, образующихся на поверхности различных металлов

Оксид	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	NiO	CuO	Fe ₂ O ₃	WO ₃
α	0,41	0,45	0,81	1,28	1,65	1,74	2,14	3,35
Стабильность пленок	–	–	+	+	+	+	–	–

Из данных, приведенных в таблице, видно, что способность металлов образовывать плотные и стабильные оксидные пленки зависит от значений фактора Пиллинга–Бедворта.

3.6. СПОСОБЫ КОНТРОЛЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Реакционная способность твердых тел, т. е. скорость химических процессов с участием твердых веществ, определяется как общими закономерностями кинетики гетерогенных процессов, так и специфическими особенностями, присущими твердым веществам. Обязательным условием протекания химических процессов является общее термодинамическое условие – отклонение системы от термодинамического равновесия. Химическая реакция – это способ системы прийти к равновесию. Критерием неравновесного состояния является изменение энергии Гиббса ΔG . Чем больше отклонение от равновесия ($\Delta G > 0$), тем больше движущая сила химического процесса.

При отклонении системы от термодинамического равновесия протекание химической реакции становится принципиально возможным. Однако этого недостаточно для того, чтобы реакция шла с измеримой скоростью. Твердофазные процессы протекают на границе раздела фаз. Поэтому для инициирования реакции необходимо обеспечить межфазный контакт между реагентами. Наиболее легко это осуществить для реакций типа «твердое вещество–газ» или «твердое вещество–жидкость». В случае твердофазных реагентов для осуществления межфазного контакта необходимо тщательно перемешивать порошки реагентов.

Наличие хорошего контакта между реагентами способствует протеканию реакции. Однако и при наличии контакта реакция может лимитироваться образованием и ростом зародышей. Для ускорения процесса образования зародышей желательно, чтобы на поверхности кон-

такта фаз было большое количество активных центров. Эти активные центры можно дополнительно создать путем нанесения на поверхность допирующих агентов, катализаторов, облучением поверхности и т. д. На скорость процессов зародышеобразования влияют и фазовые превращения в системе, при протекании которых образуется новая активная поверхность. В этом случае эффект увеличения реакционной способности называют эффектом Хедвалла.

В случае, когда стадия зародышеобразования не является лимитирующей, на поверхности контакта быстро образуется слой продуктов реакции, и реакция переходит в диффузионный режим. Если образующийся слой не является плотным (критерием плотности слоя служит фактор Пиллинга–Бедворта), то процесс идет быстро и до конца. Если же слой продукта реакции является плотным, то реакция замедляется, так как она контролируется очень медленным процессом химической (взаимной или сопряженной) диффузии атомов и электронов в твердой фазе через слой продукта. Так как диффузия в твердых веществах осуществляется за счет дефектов, то ускорить процесс диффузии можно следующими способами:

- нагреванием системы, что приводит к росту значений коэффициентов диффузии;
- целенаправленным допированием реагентов примесями, приводящими к увеличению концентрации частиц (точечных дефектов, электронов или дырок), лимитирующих процесс диффузии;
- добавлением легкоплавкого реагента, который в процессе реакции образует жидкую фазу, обеспечивающую быструю диффузию компонентов через фронт реакции.

Методы интенсификации твердофазной реакции выбираются для каждого конкретного случая с учетом особенности процесса и морфологии желательного продукта.

Глава 4

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

4.1. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Керамический метод является наиболее ярким примером применения химии твердого тела для синтеза твердофазных материалов. Метод включает в себя стадии получения порошков исходных реагентов, их предварительного измельчения, перемешивания, компактирования в таблетки или бруски и прогрева. Если при этом реакция не прошла до конца, то спеченные образцы измельчают, и процесс повторяют до тех пор, пока не будет получен требуемый продукт. Основные стадии керамического синтеза показаны на рис. 4.1. Преимущества керамического метода – возможность контроля всех параметров синтеза и чистота получаемого продукта. Недостатки – большое количество стадий, длительность процесса и большие энергозатраты.

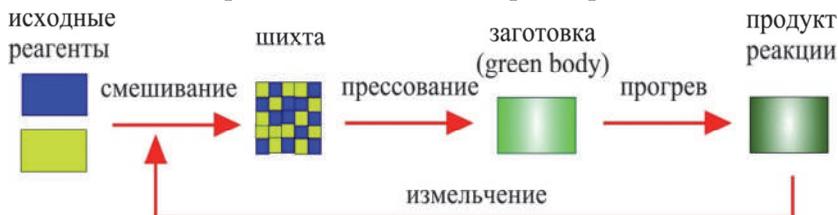


Рис. 4.1. Схема керамического синтеза и спекания материалов

Керамический метод широко применяется для получения керамических изделий. Для этого на последней стадии процесса проводят спекание полученного материала. Для спекания порошок запрессовы-

вают в пресс-форму заданной конфигурации или заливают в форму – так называемый шликер – суспензию порошка в жидком / полимерном связующем. Затем заготовку (*green body*) спекают при высокой температуре, добавляют специальные добавки для ускорения процесса спекания. Процесс спекания можно ускорить, если спекание проводить под давлением. Такой способ называют горячим прессованием.

4.2. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В последние годы для синтеза материалов применяют механохимические технологии. Для этого реагенты помещают в специальные аппараты, обеспечивающие интенсивное механическое воздействие (рис. 4.2), такие как планетарные или вибрационные мельницы, дезинтеграторы, кавитаторы и т. д. При интенсивной механической обработке в смеси реагентов происходят следующие процессы:

- измельчение частиц, что приводит к росту общей внешней поверхности частиц реагентов;
- тщательное перемешивание реагентов, позволяющее увеличить площадь контакта фаз;
- при длительном воздействии в объеме реагентов накапливаются дефекты, что повышает реакционную способность твердых веществ.

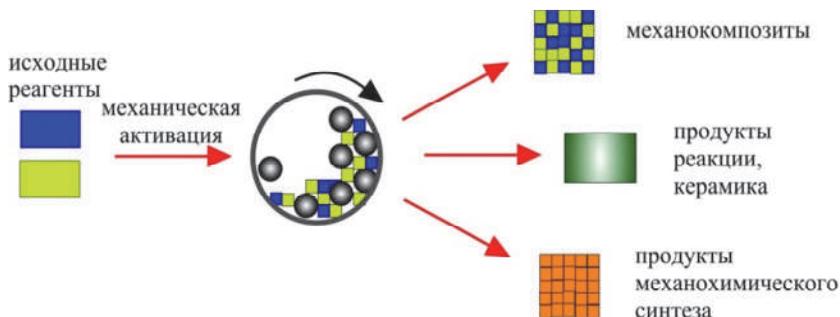


Рис. 4.2. Использование механической активации для получения различных материалов

В результате механическая обработка приводит к следующим эффектам:

- увеличению реакционной способности реагентов. В этом случае говорят о механической активации химических процессов. В результате

механической активации процессы твердофазного синтеза протекают при пониженных температурах и с более высокой скоростью по сравнению с обычным керамическим синтезом;

– в некоторых случаях при механической обработке смесей непосредственно в механическом активаторе происходят химические процессы, которые называют механохимическими реакциями. В качестве примеров можно привести механохимический синтез карбидов и нитридов при комнатной температуре (обычная реакция идет при 1600...2000 °С), синтез аморфных сплавов и интерметаллидов, не образующихся при обычных условиях. В этом случае на контакте фаз происходит химическая реакция, приводящая к постепенному накоплению продукта реакции.

Преимуществами механохимических процессов являются одностадийность, быстрота и отсутствие растворителей. В качестве недостатков метода можно указать возможность загрязнения продукта следами мелющих тел («натиром»), сложность контроля протекающих реакций и высокую энергоемкость процесса.

4.3. СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С помощью твердофазных процессов легко получить композиты – гетерогенные материалы, характеристики которых существенно отличаются от характеристик чистых исходных компонентов. Типичный пример композиционного материала – железобетон, который состоит из матрицы силиката кальция (хрупкий материал), армированной металлической сеткой (пластичный материал). В отличие от исходных компонентов железобетон характеризуется высокой прочностью, полным отсутствием пластичности и высокой устойчивостью к ударному воздействию.

Композиты можно получить с помощью твердофазных реакций, протекающих с образованием твердофазного продукта. Обычно продукт реакции образуется на поверхности раздела фаз между реагентами. В реакциях типа «твердый реагент–газ» продукт может образовать плотный или рыхлый поверхностный слой. Если реакцию остановить на промежуточном этапе, то образуются композиты типа «ядро–оболочка». Примеры таких реакций – образование оксидных пленок на поверхности частиц металла. Морфологию продукта можно контролировать, если удастся оказать влияние на транспортные свойства продукта реакции.

Другим способом образования композитов служит растекание одного компонента по поверхности другого за счет высокой энергии адгезии. В этом случае в качестве подвижного компонента можно взять жидкую фазу (растворы или расплавы), хотя растекание может происходить и по твердофазному механизму, но с гораздо меньшей скоростью. Преимуществом такого метода является то, что процесс происходит самопроизвольно, и образующиеся композиты термодинамически стабильны.

Во многих системах композиты образуются при распаде гомогенной системы на несколько фаз. В качестве примеров таких композитов можно назвать сплавы (в том числе стали) и ситаллы (системы, состоящие из частиц кристаллической фазы, находящихся в фазе стекла).

Композиты можно получить механическим воздействием на смесь фаз. В этом случае можно произвести сразу измельчение и смешивание компонентов. Композиты, полученные механическим смешиванием, иногда называют механокомпозитами.

4.4. СИНТЕЗ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для многих важных практических применений необходимо, чтобы материал обладал высокой величиной удельной поверхности и большим объемом пор. Такие материалы могут быть использованы в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, электродных материалов, матриц и добавок для композитов. Наиболее распространенным методом синтеза таких материалов является твердофазный процесс термоллиза прекурсоров. Например, нанокристаллические оксиды можно получить термоллизом гидроксидов или оксалатов соответствующих металлов. В результате термоллиза образуются псевдоморфозы – агрегаты нанокристаллических частиц, напоминающие по форме исходные частицы прекурсора. Пористые системы можно также получить методами химического удаления (например, выщелачивания) одного из компонентов из химического соединения. Такими методами получают высокопористые оксиды и металлы.

4.5. РЕАКЦИИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ

Существуют реакции, в результате которых один реагент («гость») входит в структуру другого реагента («хозяина») без существенного изменения кристаллической структуры соединения «хозяина». Такие

процессы, которые обычно являются обратимыми, называются реакциями интеркаляции (или деинтеркаляции). В качестве примера таких реакций можно привести взаимодействие графита с щелочными металлами или галогенами. Графит имеет слоистую кристаллическую структуру, состоящую из графеновых слоев, связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В результате интеркаляции атомы «гостя» входят в пространство между слоями и образуются слоистые соединения MC_n или C_nF ($n > 6$) с более широким межслоевым расстоянием. Кроме графита интеркаляция (деинтеркаляция) щелочных металлов характерна для слоистых халькогенидов TiS_2 , MoS_2 и оксидов $LiMO_2$ ($M = Mn, Co, Ni$). Реакции интеркаляции могут происходить и с участием каркасных структур. В этом случае образуются соединения включения, которые иногда называют клатратами.

4.6. ТВЕРДОФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Многие твердофазные реакции являются окислительно-восстановительными. Для протекания таких реакций необходимо обеспечить диффузию компонентов и перенос электронов. Эти процессы можно разделить с помощью электрохимической ячейки: перенос компонентов осуществить в форме ионов через раствор электролита, а перенос электронов – через внешнюю цепь. В этом случае на каждом электроде будут протекать гетерогенные электрохимические реакции с образованием отдельных продуктов реакции. С помощью электрохимических реакций удастся получить продукты, которые невозможно получить обычными способами, например, чистые щелочные металлы или газообразный фтор. Продукт твердофазной электрохимической реакции может образоваться в виде отдельной фазы, твердого раствора или интеркаляционного соединения. Электрохимические ячейки широко используются на практике в качестве батарей и аккумуляторов, суперконденсаторов и других электрохимических устройств. В этих устройствах можно использовать не только жидкие, но и твердые электролиты. Электрохимические ячейки с такими электролитами применяются в топливных элементах и газовых сенсорах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое твердое тело? Критерии «твердости».
2. Что называется симметрией кристалла? Что представляют собой закрытые и открытые элементы симметрии?
3. Приведите примеры закрытых и открытых элементов симметрии и покажите на примерах их действие.
4. В каких случаях используются для описания симметрии точечные группы симметрии, а в каких – пространственные группы симметрии?
5. Назовите критерии выбора элементарной ячейки.
6. Изобразите элементарную ячейку с бокоцентрированной решеткой Браве типа *A*.
7. Что такое плотнейшая упаковка? Какие типы плотнейших упаковок существуют?
8. Рассчитайте процент заполнения в кубической плотнейшей упаковке.
9. Какие типы пустот существуют? Изобразите типы пустот в рамках кубической элементарной ячейки.
10. В чем заключается правило Полинга при заполнении пустот?
11. Вывод закона Вульфа–Брэгга.
12. Основной закон симметрии кристаллов гласит: «В кристаллах невозможны оси симметрии ... порядков»:
 - а) пятого и выше шестого; б) шестого и ниже пятого; в) пятого; г) шестого.
13. От чего зависит число линий на рентгенограмме?
14. Перечислите типы точечных дефектов. Являются ли синонимами следующие понятия: междоузельный атом (ион) и дефект Френкеля?
15. Что такое эффективный заряд точечного дефекта? Влияет ли температура на величину эффективного заряда?
16. Как зависит от температуры концентрация точечных дефектов? Запишите соответствующие выражения для металла.
17. Какие дефекты возникают в кристалле NaCl при замещении катиона в узле на Ca^{2+} ? Аниона в узле на F^- ?
18. Могут ли существовать в природе бездефектные кристаллы?
19. Можно ли в кристалле превысить равновесную концентрацию точечных дефектов? Если можно, то предложите способы создания неравновесных точечных дефектов.
20. Назовите способы введения примесей в кристалл.

21. Как влияет состав газовой атмосферы над твердым телом на концентрацию точечных дефектов?

22. Как изменится плотность кристалла (относительно идеального) при образовании дефектов по Шоттки, по Френкелю, при внедрении примесных атомов в междоузлия, при размещении примесных атомов в узлах решетки?

23. Как зависит от температуры концентрация точечных дефектов? Запишите соответствующие выражения для металла, бинарного ионного кристалла.

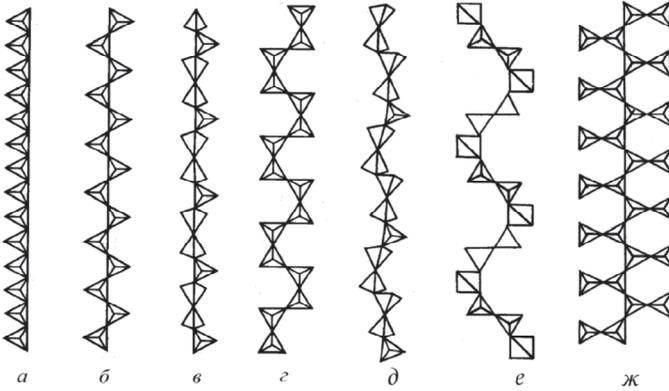
24. Как влияет наличие в кристаллах дефектов (вакансий, дислокаций) на коэффициент диффузии?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Попов Г.М.* Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1972. – 352 с.
2. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.
3. *Новиков И.И.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
4. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
5. *Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А.* Основы кристаллографии. – М.: Физматлит, 2006. – 500 с.
6. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч / под ред. акад. Ю.Д. Третьякова. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
7. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
8. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
9. *Кнотько А.В.* Химия твердого тела: учеб. пособие для студентов вузов. – М.: Академия, 2006. – 304 с.
10. *Третьяков Ю.Д.* Введение в химию твердофазных материалов. Классический университетский учебник. – М.: Наука, 2006. – 400 с.
11. *Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
12. *Матвиенко А.А.* Типовые задачи по химии твердого тела. Дефекты в кристаллах: учебно-метод. пособие. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011. (http://htt.nsu.ru/edumaterials/Posobie_Defecty.pdf).

Приложение

Примеры цепочечных силикатов



Различные типы кремнекислородных тетраэдрических цепочек:

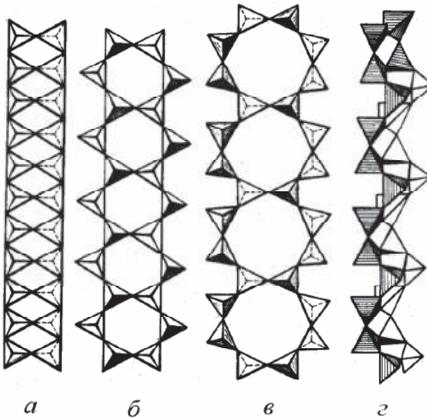
a – метагерманатная $[\text{GeO}_3]_\infty$;

б – пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$;

в – волластонитовая (пироксеноидная) $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$, *г* – батиситовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$;

д – родонитовая $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_\infty$, *е* – стакситовая $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$, *ж* – астрофиллитовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$.

Примеры ленточных силикатов



Различные типы кремнекислородных лент:

a – силлиманитовая $[\text{Si}_2\text{O}_3]_\infty$;

б – амфиболовая $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$;

в – ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$;

г – эпидидимитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Структура твердых веществ	5
1.1. Понятия твердого тела и кристаллической решетки	5
1.2. Типы химической связи и классификация твердых веществ по типу химической связи	7
1.3. Энергия кристаллической решетки	9
1.4. Изменение электронной структуры при переходе от молекулы к кристаллу. Энергетические зоны	12
1.5. Симметрия кристаллов	14
1.6. Элементарная ячейка. Ячейки Браве	19
1.7. Атомные, ионные и молекулярные радиусы	23
1.8. Структуры, построенные на принципах плотнейшей упаковки	25
1.9. Представление структур с помощью полиэдров	28
1.10. Устойчивость кристаллических структур в зависимости от размера катионов и анионов	30
1.11. Изоморфизм, твердые растворы	31
1.12. Рентгеноструктурный анализ: рентгенофазовый анализ, расшифровка рентгенограмм, определение типа и параметров решетки	33
1.13. Определение размера частиц и величины микроискажений решетки	38
Примеры решения задач	39
Глава 2. Дефекты в кристаллах	47
2.1. Определение и классификация дефектов в кристаллах	47
2.2. Точечные дефекты. Обозначение дефектов	47
2.3. Собственные дефекты Шоттки и Френкеля. Равновесие и расчет концентрации собственных дефектов в кристаллах	49
2.4. Примесные дефекты, допирование. Равновесие и расчет концентрации примесных дефектов	55

Уваров Николай Фавстович, Матейшина Юлия Григорьевна

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 12.03.2019. Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 6,27. Печ. л. 6,75. Изд. № 274/18. Заказ № 570. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

2.5. Процессы диффузии и ионной проводимости в чистых и допированных кристаллах	57
2.6. Нестехиометрия кристаллов. Влияние состава окружающей газовой среды на нестехиометрию. Расчет концентрации электронно-дырочных и ионных дефектов в нестехиометрических соединениях	65
2.7. Электронная и дырочная проводимость нестехиометрических кристаллов	70
2.8. Суперионные проводники. Поверхностные дефекты. Композиционные твердые электролиты	71
2.9. Дислокации в кристаллах	73
Примеры решения задач	75
Глава 3. Твердофазные процессы	79
3.1. Общие закономерности твердофазных процессов	79
3.2. Химическая диффузия. Взаимная диффузия. Сопряженная диффузия электронов и ионов	82
3.3. Процессы образования и роста зародышей продукта реакции	87
3.4. Кинетика твердофазных реакций: основные закономерности и уравнения	89
3.5. Диффузионно-контролируемые реакции	94
3.6. Способы контроля реакционной способности твердых веществ	96
Глава 4. Практическое применение химии твердого тела	98
4.1. Твердофазный синтез и спекание керамических материалов	98
4.2. Механохимический синтез, механическая активация химических процессов	99
4.3. Синтез композиционных материалов	100
4.4. Синтез высокопористых материалов	101
4.5. Реакции интеркаляции	101
4.6. Твердофазные электрохимические реакции	102
Контрольные вопросы	103
Библиографический список	105
Приложение	106