

Санкт-Петербургский государственный университет
Кафедра кристаллографии

Рентгеновские методы изучения дефектов в кристаллах

Тема 1.

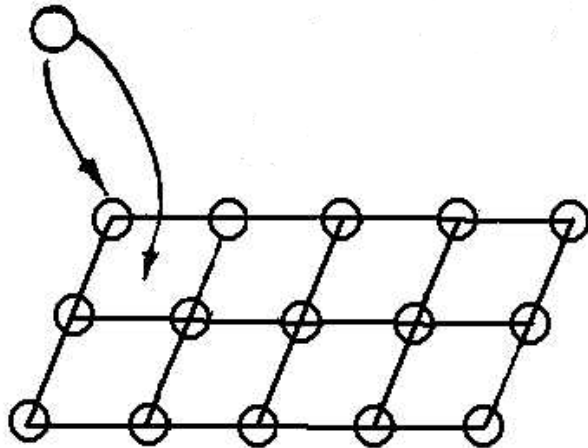
**Основные типы кристаллических
структур с атомарными дефектами
(на примере неорганических
соединений)**

ОБЪЕКТЫ РАССМОТРЕНИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ С МНОГОЧИСЛЕННЫМИ
АТОМАРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ = ТВЕРДЫЕ
РАСТВОРЫ

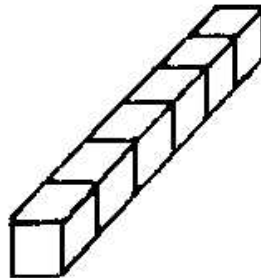
ТИПЫ АТОМАРНЫХ ДЕФЕКТОВ

$0/\infty$



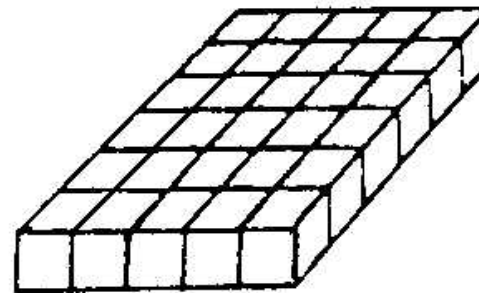
точечные

$1/\infty$



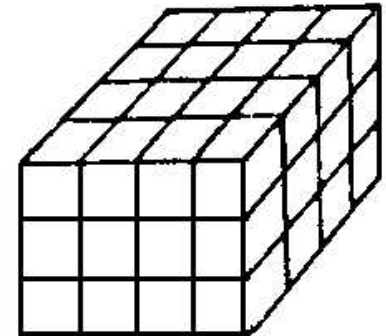
линейные

$2/\infty$



плоскостные

$3/\infty$



объемные



Отличительные признаки раствора

- 1. Многокомпонентность.***
- 2. Квазиоднородность (равномерное распределение компонент в объеме вещества).***
- 3. Принципиальная возможность непрерывной вариации (в некоторых пределах) относительных концентраций компонент.***

Явления, приводящие к образованию твердых растворов

- **Изоморфизм** – явление непрерывных замещений, в некоторых пределах, элементов структуры кристалла (атомов, ионов, вакансий и ассоциатов из них) элементами другого типа.
- **Переходы порядок-беспорядок** (автоизоморфизм)
- **Полисоматизм** (аномальный изоморфизм) – явление образования структур, состоящих не менее чем из двух типов модулей (слоев, стержней, блоков), отличающихся по структуре и / или составу.
- Термин полисоматизм был введен Дж. Томпсоном (Thompson, 1970, 1978) для описания явление образования сложных структур минералов из фрагментов (модулей) разных более простых (реально существующих в природе) веществ.

Типы беспорядка в твердых растворах

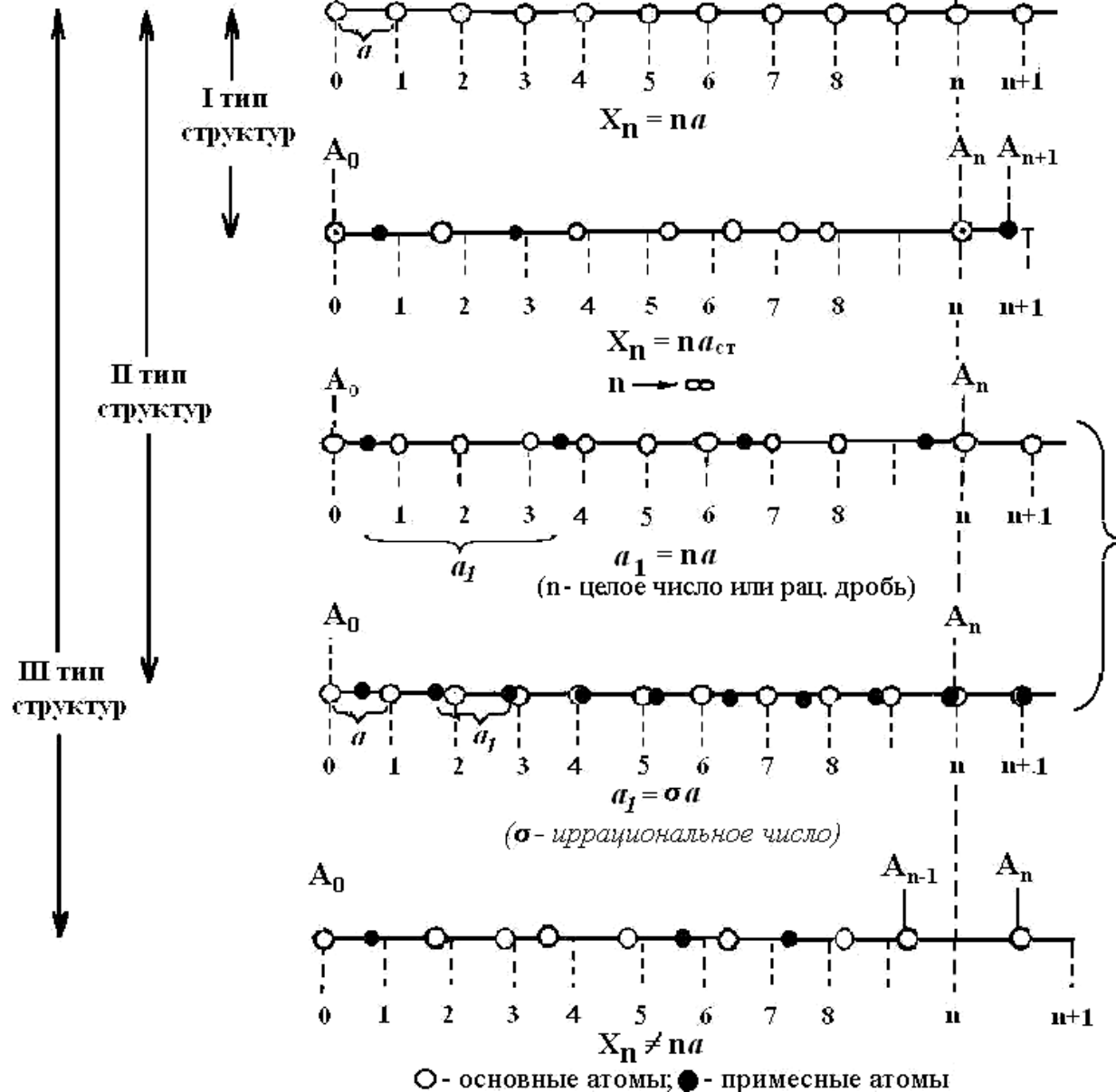
Тип дефекта

Нет

$0/\infty$

$3/\infty$

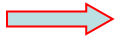
$2/\infty$ или $1/\infty$



Структурные типы кристаллических твердых растворов

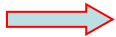
Атомарные
дефекты

$0/\infty$



I тип. Статистически сохраняется трехмерная решетка .

$3/\infty$

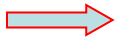


II тип. Появляются сверхпериоды = не менее двух трехмерных подрешеток (соразмерных или несоразмерных).

$2/\infty$

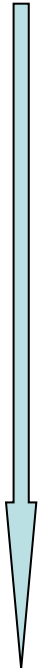
или

$1/\infty$



III тип. Появляются неперiodические направления = не менее двух двумерных или одномерных подрешеток (соразмерных или несоразмерных)

Уменьшение
порядка



**В зависимости от условий
образования и
посткристаллизационных
изменений вещество конкретного
валового химического состава
реализуется в виде одной из трех
модификаций, отличающихся по
степени порядка и симметрии, а
также способу описания и
дифракционной картине.**

«Разнообразие и специфичность дефектов, обнаруживаемых в реальных кристаллах (Иванова, Франк-Каменецкая, 2001)* в точном соответствии с их морфогенезом, дает возможность обсуждать правомерность такого понятия как полиморфизм реального кристаллического вещества»



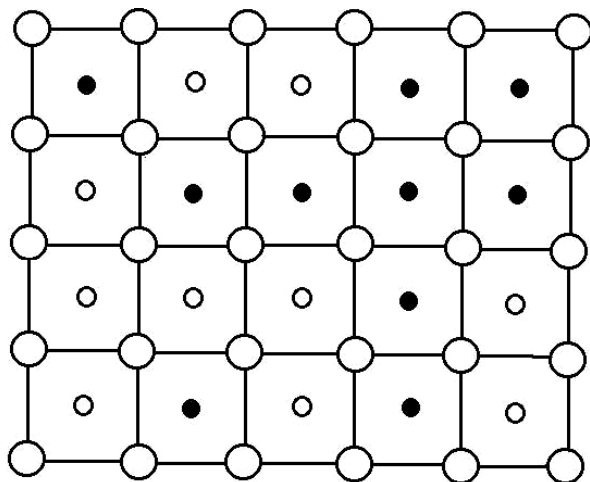
**П. М. Зоркий
«Структурная химия
на рубеже веков».
Рос. хим. ж. , 2001,
т. XIV, №2**

*** Иванова Т.И., Франк-Каменецкая О.В. «Применение вероятностно-статистической модели нерегулярных смешанослойных структур к описанию реального строения химически неоднородных монокристаллов» ЖСХ, 2001, т. 42, №1**

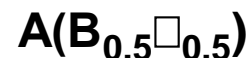
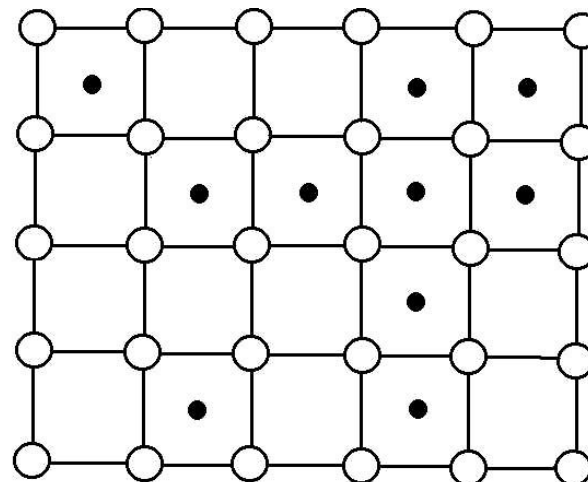
1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ (СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ, ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА)

Группы симметрии G_3^3 (симметрия статистически завышена)

СХЕМА КОМПЗИТНОГО СТРОЕНИЯ

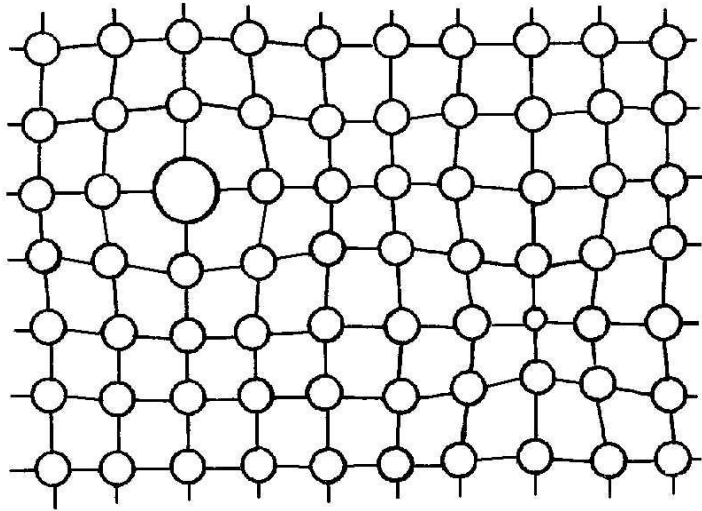


○ A ● B ○ C



Идеализированная структура состоит из статистически чередующихся модулей в виде «элементарных ячеек», которые соответствуют реально существующим или гипотетическим крайним членам соответствующих изоморфных (или изодиморфных) рядов.

Способ описания



ЛОКАЛЬНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ «ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК»

$$A_2 = \sigma A_1 ; \quad A_i = \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \\ c_i \end{pmatrix} \quad i=1,2; \quad \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \sigma_{ij} - \text{иррациональные числа}$$

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



Структуру твердого раствора можно описать усредненной элементарной ячейкой со смешанной заселенностью хотя бы одной кристаллографической позиции.

II. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ С ОБЪЕМНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

(упорядоченные твердые растворы, композитные структуры, гибриды, структуры прорастания, мисфитные структуры)

1 способ описания

Структуру твердого раствора всегда можно описать элементарной ячейкой со сверхпериодами (могут достигать 100 и более ангстрем) и федоровской группой симметрии G_3^3

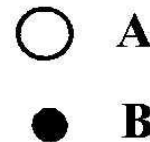
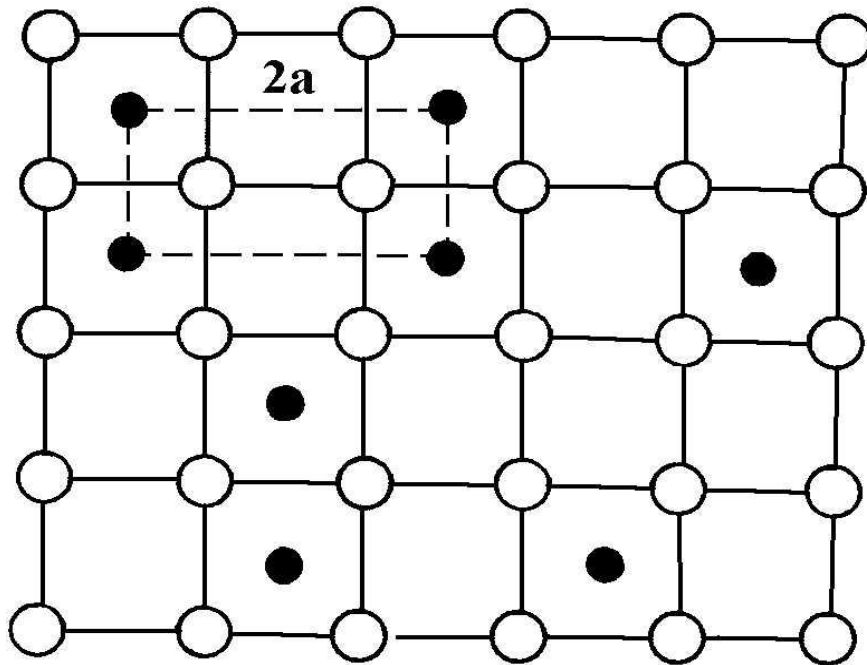
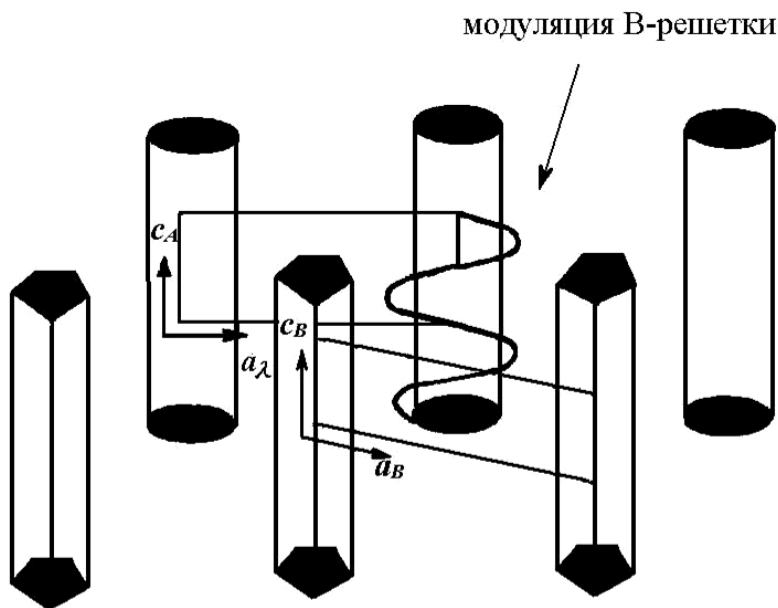


Схема образования
сверхъячейки
упорядоченного
твердого раствора

2 способ описания

Структуру твердого раствора II типа можно описать, как композитную, т.е. состоящую из двух и более взаимопроникающих 3^x-мерно-периодических подструктур соразмерных или несоразмерных.

Стержневые композитные структуры



Матрица связи
между параметрами
подрешеток

Число
базисных
векторов

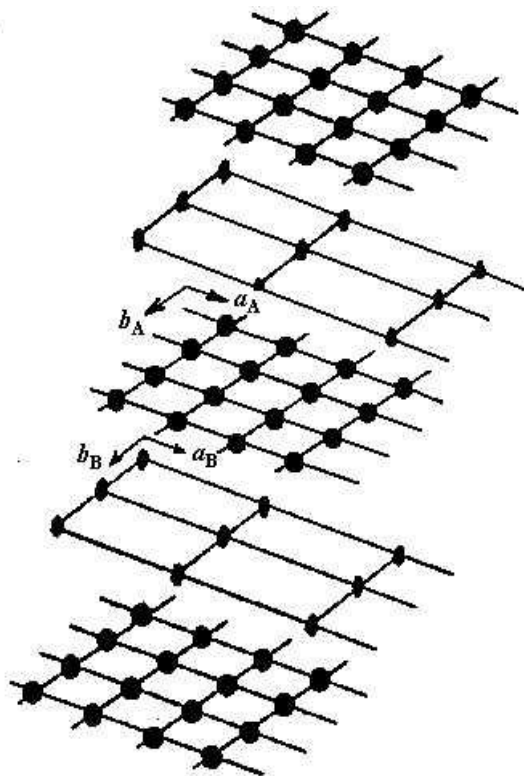
$$\sigma = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & n_2 & \sigma_{23} \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

5

a_2 в плоскости $a_1 c_1$

b_2 в плоскости $b_1 c_1$

Слоистые композитные структуры



Матрицы связи
между параметрами
подрешеток

Число
базисных
векторов

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & n \end{pmatrix}$$

6

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & n \end{pmatrix}$$

4

$a_1 \ a_2 \ b_1 \ b_2$

Симметрия композитной структуры

- Без учета взаимных модуляций (в трехмерном пространстве)

Каждая подструктура и сверхструктура характеризуются своей группой G_3^3

- С учетом взаимных модуляций, периодичность которых определяется трансляциями сосуществующих подрешеток (в пространстве размерности больше трех)

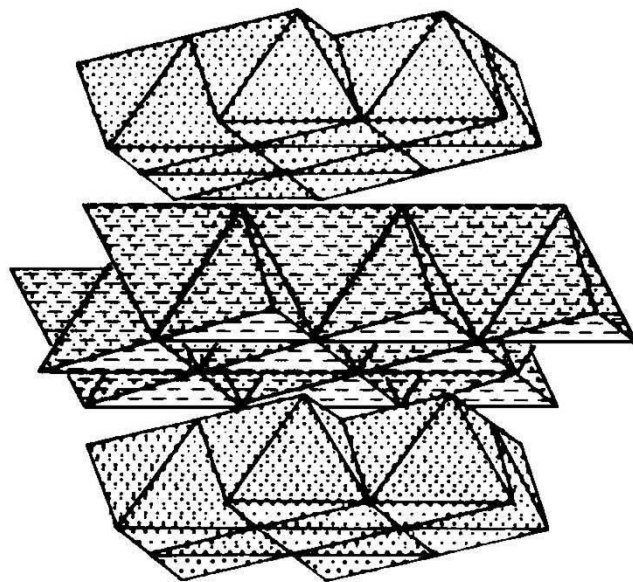
Каждая подструктура и структура в целом характеризуются группой G_{3+d}^{3+d}

ПРИМЕРЫ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ II ТИПА

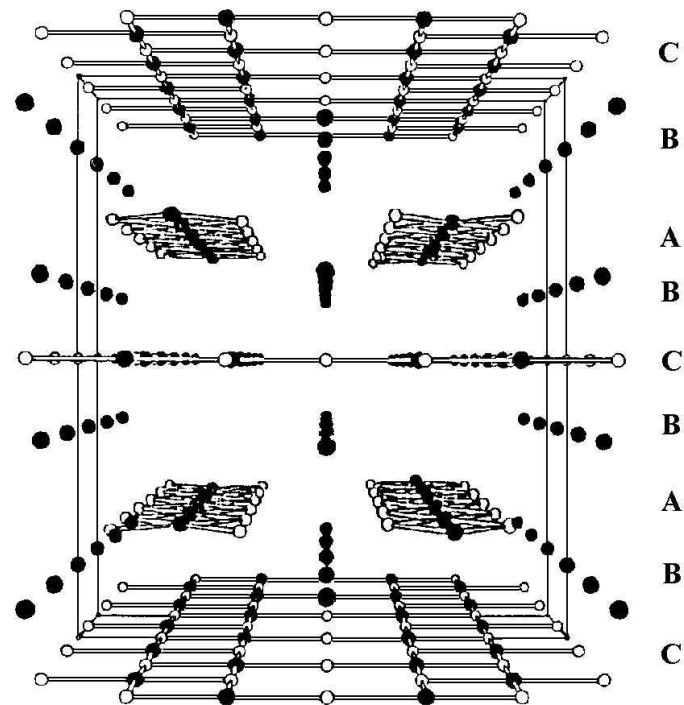
Валлериит $[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_2]_x[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2]$,

$x = 1.37-1.56$

(Makovicky, Hyde, 1981)



$[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_{0.71}[\text{CuO}_2]$, (M= Bi, Sr, Ca)



А – слои из CuO_2 -цепочек; В – слои из М-катионов;

С – Cu_2O_3 -слои из "двуногих" лестниц

(Frost-Jensen et al., 1993)

$$a_1 = a_2 = 11.4 \text{ \AA}$$

$$b_1 = b_2 = 12.9 \text{ \AA}$$

$$c_1 = 3.9 \text{ \AA}$$

$$c_2 = 2.7 \text{ \AA} \quad 5c_1 \approx 7c_2 \approx 19.4 \text{ \AA}$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

ДИФРАКЦИОННАЯ КАРТИНА КОМПОЗИТНОГО КРИСТАЛЛА

(Coppens, 1995; Yamamoto, 1993 и др.)

Отличительная особенность – присутствие слабых сателлитных рефлексов указывающие на существование модуляций, вызванных взаимодействием между подструктурами. Среди сильных главных рефлексов могут быть смешанные, которые являются главными для одной подструктуры и сателлитными для другой..

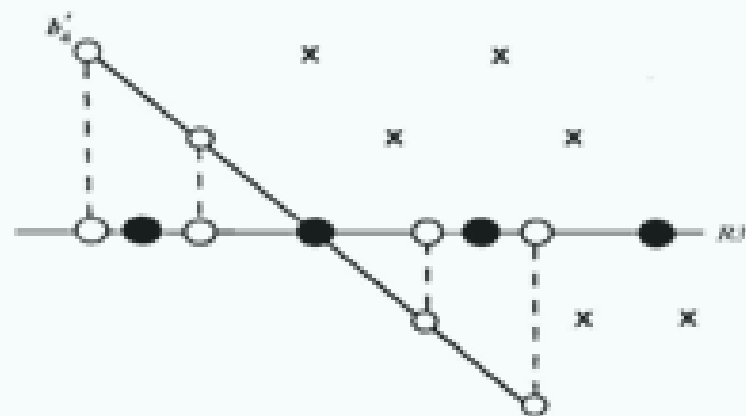


Схема четырехмерного
обратного пространства
двухкомпонентного кристалла

R_3 – трехмерное пространство с двумя наборами рефлексов с различными периодами повторяемости.

b_4 – дополнительная координатная ось
Кружками показаны главные рефлексы
от двух подрешеток,
крестиками – сателлитные рефлексы.

Связь между параметрами двух обратных подрешеток

a^*_1, b^*_1, c^*_1 и a^*_2, b^*_2, c^*_2

$$A_2^* = (\sigma^{-1})^T A_1^* = \sigma^* A_1^* \quad , \quad \text{где} \quad A_i^* = \begin{pmatrix} a^*_i \\ b^*_i \\ c^*_i \end{pmatrix} \quad , \quad i = 1, 2.$$

Стержневые
структуры

$$\sigma^* = \begin{pmatrix} 1/n_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/n_2 & 0 \\ -\sigma_{13}/n_1\sigma_{33} & -\sigma_{23}/n_2\sigma_{33} & 1/\sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Число
базисных
векторов для
индексирова
ния

4

Слоистые
структуры

$$\sigma^* = \begin{pmatrix} 1/\sigma_{11} & 0 & -\sigma_{31}/n\sigma_{11} \\ 0 & 1/\sigma_{22} & -\sigma_{32}/n\sigma_{22} \\ 0 & 0 & 1/n \end{pmatrix}$$

5

Для индексирования дифракционных отражений
необходимо 3+d базисных векторов

III. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ С ПЛОСКОСТНЫМИ И ЛИНЕЙНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Это нерегулярные композитные структуры, состоящие из двух и более неупорядоченно чередующихся двумерных или одномерных подструктур (слоев , столбцов) соразмерных или несоразмерных.

Способ описания

Количественное описание возможно с использованием вероятностно-статистических моделей, которые разработаны только для нерегулярных смешанослойных структур

Симметрия нерегулярных КОМПОЗИТНЫХ подструктур

Группы симметрии
(без учета возможных модуляций):

Слоев

G_2^3

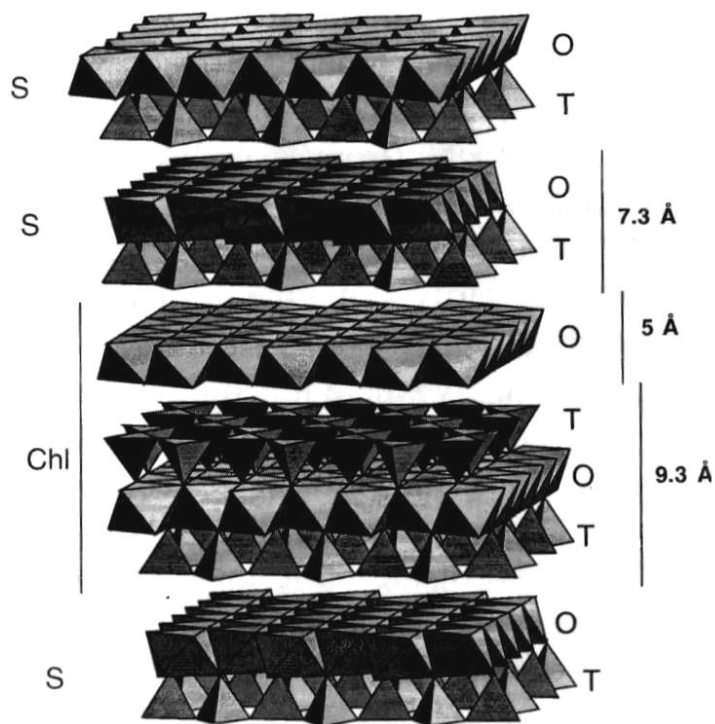
Двумерные подрешетки

Стержней

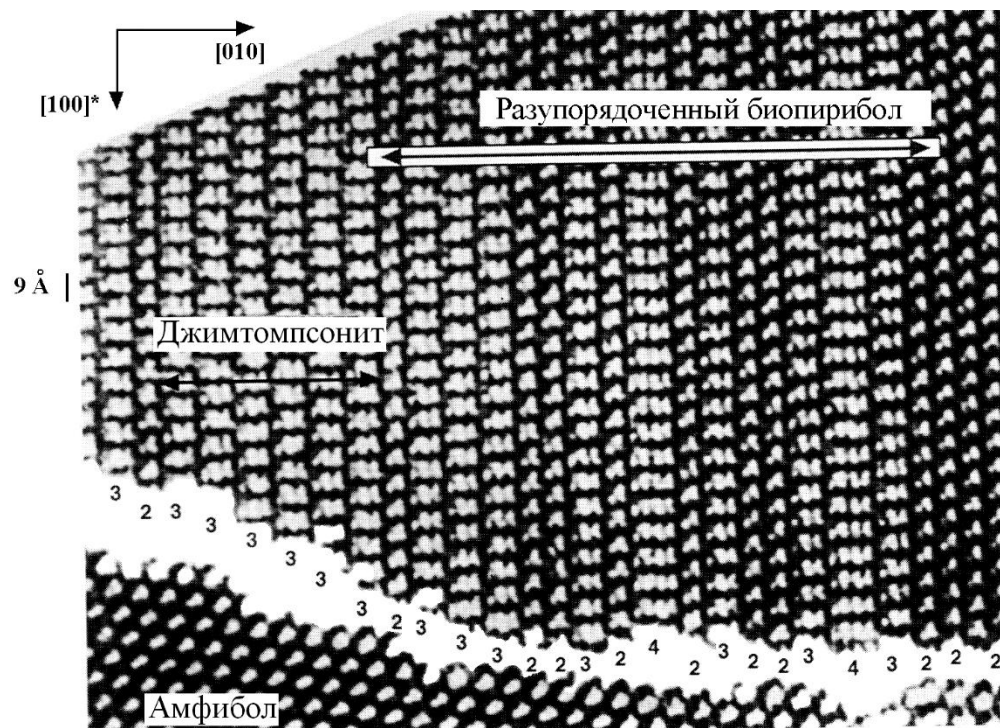
G_1^3

Одномерные подрешетки

ПРИМЕРЫ НЕРЕГУЛЯРНЫХ СТРУКТУР (Baronett, 1997)



**СМЕШАНОСЛОЙНЫЙ
СЕРПЕНТИН-ХЛОРИТ**

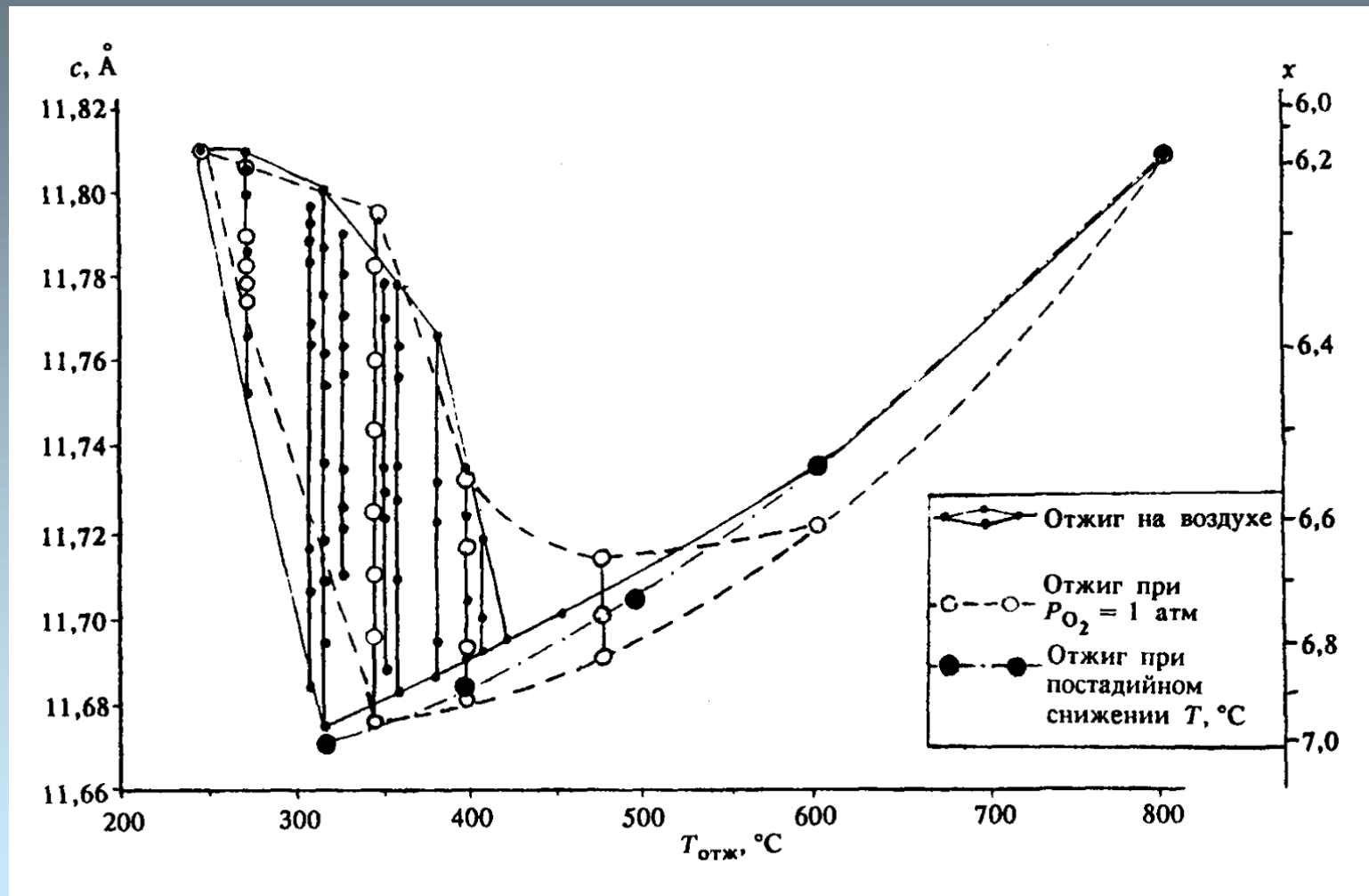


ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫЙ СИЛИКАТ (БИОПИРИБОЛ)

Цифры соответствуют числу рядов в цепочках
(2 – амфибол, 3 – джимтомпсонит, 4 – четырехрядный
силикат)

ПРИМЕР ПРОЯВЛЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА

III тип → I тип



Влияние условий постростовой обработки на структурную однородность “монокристаллов” $YBa_2Cu_3O_x$. (Иванова и др., 1993)

Характеристика основных типов кристаллических структур с атомарными дефектами

У
п
о
р
я
д
о
ч
е
н
н
о
с
т
ь

Тип	Характерные дефекты	Решетка (подрешетки)	Группы симметрии	Отлич. особенности дифр. картин
I	$\frac{0}{\infty}$	Статистическая 3 ^x -мерная	G_3^3	нет
II	$\frac{3}{\infty}$	Не менее двух 3 ^x -мерных	G_3^3 или G_{3+d}^{3+d}	Появление доп. отражений
III	$\frac{2}{\infty}, \frac{1}{\infty}$	Не менее двух 2 ^x /1-мерных	G_2^3 , G_1^3	Уширение и асимметрия базальных отражений