

**STOICHIOMETRY:
DEFECTS IN CRYSTALS
AND HOMOLOGOUS
SERIES OF MIXED
OXIDES**

L. M. KOVBA

The definition of stoichiometric composition of inorganic compounds, which is the different types of defects in crystals and processes of their arrangement with the formation of homologous series, is discussed in this paper. Another way of forming these rows is the inter-growth of combined fragments together with different structures.

В статье рассмотрены понятия стехиометрического состава твердого химического соединения, различные типы точечных дефектов в кристаллах и процессы их упорядочения, приводящие к образованию гомологических рядов соединений. Иной способ образования таких рядов – когерентное срастание совместимых фрагментов различных структур.

© Ковба Л.М., 1996

**СТЕХИОМЕТРИЯ, ДЕФЕКТЫ
В КРИСТАЛЛАХ И СТРУКТУРНАЯ
ГОМОЛОГИЯ**

Л. М. КОВБА

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В конце XVIII века работами А.Л. Лавуазье была обоснована кислородная теория горения и экспериментально доказан закон сохранения веса веществ в химических реакциях. Несмотря на то, что работы А.Л. Лавуазье окончательно опровергли теорию флогистона, в его учебнике наряду с истинными химическими элементами фигурировали “теплота” и “свет”. Следующим важным этапом в развитии химии было признание большинством химиков закона постоянства состава, сформулированного Т.Л. Прустом: “Состав химических веществ не зависит от способа их получения”. Этот вывод был сделан после его оживленной дискуссии со знаменитым французским ученым К. Бертолле, сторонником концепции постепенного изменения состава химических соединений. Т.Л. Пруст показал, что предполагавшиеся К. Бертолле изменения состава связаны либо с присутствием примесей (или смесей веществ), либо с неточностью результатов анализа [1, 2].

Наряду с другими законами, такими, как закон эквивалентов И.Р. Рихтера, который ввел понятие стехиометрии, закон кратных весовых отношений Дж. Дальтона и кратных объемных соотношений Ж.Л. Гей-Люссака, закон постоянства состава являлся основой для обоснования атомистических представлений в химии. Важное значение в утверждении атомно-молекулярного учения имеет гипотеза А. Авогадро, согласно которой в равных объемах всех газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул (1811 год). Предположение о том, что химические вещества состоят из молекул определенного состава, обосновывало справедливость стехиометрических законов. Однако работа А. Авогадро не сразу получила всеобщее признание и лишь после обстоятельных исследований С. Канниццаро (1858 год), разграничившего понятия “атом”, “молекула”, “эквивалент”, была принята большинством химиков. В 1876 году В. Гиббс ввел понятие фазы, под которым имеется в виду совокупность частиц одинакового состава и строения, отделенных от других поверхностями раздела. Состав фазы может изменяться, и первоначально это рассматривалось как образование растворов одного вещества в другом (растворителе).

Области растворов в газообразном и жидком состояниях могут распространяться от одного чистого компонента до другого. Еще Д.И. Менделеев рассматривал растворы “как жидкие, непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации” [3]. Для жидких фаз возможна не смешиваемость, то есть расслоение. Для твердых веществ образование непрерывного ряда растворов двух компонентов друг в друге возможно только в том случае, если компоненты имеют одинаковую кристаллическую структуру.

Итоги многолетних работ Н.С. Курнакова и его учеников, посвященные физико-химическому анализу систем, были обобщены Н.С. Курнаковым в докладе “Соединение и химический индивид” (1914 год), в котором он разграничил понятия “химическое соединение”, “химический индивид” и “фаза” [4]: “Понятие фазы является более общим, чем современный химический индивид, соответствующий... только веществам постоянного состава, или определенным соединениям; оно обнимает также и громадный класс однородных тел переменного состава или растворов. И далее, — продолжал Н.С. Курнаков, — количественные измерения химической диаграммы состав—свойство открывают существование особых видов фаз, дающих исследователю важные критерии для суждения о природе соединения и химического индивида. Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы”. Затем Н.С. Курнаков делает вывод, что “не состав фазы характеризует определенное соединение, так как он является вообще переменным, а состав сингулярной, или дальтоновской точки на диаграммах свойств фаз”. Наряду с этим, при исследовании ряда диаграмм Н.С. Курнаковым и сотрудниками были обнаружены фазы переменного состава, не отвечающие рациональному атомному соотношению компонентов. Такие соединения Н.С. Курнаков предложил называть бертоллидами, в честь К. Бертолле, который, как считал Н.С. Курнаков, предвидел существование таких соединений: “Класс соединений бертоллидного типа уже теперь является очень обширным и имеет полное право на наше внимание... Существование индивидов переменного состава расширяет горизонт представлений о химическом соединении” [4].

Следует подчеркнуть, что эти работы Н.С. Курнакова и его школы выполнены до создания рентгеноструктурного анализа. В результате уже первых исследований структур неорганических соединений было показано, что в них, как правило, отсутствуют молекулы, то есть в большинстве случаев происходит существенное изменение строения при переходе из газообразного в твердое состояние. Если бы молекулы сохранялись в процессе конденса-

ции или взаимодействие между ними ограничивалось слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, то в этом случае постоянство состава не вызывало бы сомнений. В противном случае концепция постоянства состава требует дополнительных доказательств, поэтому работы Н.С. Курнакова и его школы имели в этом отношении принципиальное значение, хотя в них изучались почти исключительно макросвойства: зависимость от состава температур плавления и затвердевания, фазовых превращений, плотности и т.д.

Лишь после широкого внедрения дифракционных методов исследования — рентгенографии, а затем электронографии и нейтронографии были выяснены причины изменения состава твердых фаз, отклонения их структуры от идеальной, соответствующей кристаллу без дефектов, обладающему идеальной трансляционной симметрией. Для определения состава, соответствующего такой структуре, необходимо знать параметры элементарной ячейки и плотность. Тогда, используя приближенное равенство

$$V\rho_{\text{пикн.}} = 1,66 \cdot 10^{-3}MZ,$$

где $\rho_{\text{пикн.}}$ — пикнометрическая плотность, M — формульный вес (аналог молекулярного веса), Z — число формульных единиц на элементарную ячейку, а V — ее объем в нм^3 , можно проверить справедливость предполагаемого стехиометрического состава. Отклонения от этого равенства могут быть связаны либо с неточностью данных в определении плотности ($\rho_{\text{пикн.}}$), либо в неверно заданном стехиометрическом составе (M), либо в наличии значительного числа дефектов структуры, либо в ошибочных значениях параметров элементарной ячейки. Множитель $1,66 \cdot 10^{-3}$ вводится потому, что M выражается в углеродных единицах, объем ячейки в нм^3 , а плотность в г/см^3 . Он равен $10^{21}/N_A$, где N_A — число Авогадро, равное $6,023 \cdot 10^{23}$ (это в том случае, если в соответствии с системой СИ параметры элементарной ячейки выражаются в нанометрах, в справочниках по кристаллографии и рентгенофазовому анализу параметры элементарных ячеек чаще выражаются в ангстремах, тогда этот коэффициент равен 1,66).

В дальнейшем выяснилось, что некоторые фазы с широкими областями гомогенности при более низкой температуре превращаются в серию фаз с близкой структурой и узкими областями гомогенности, что и следовало ожидать, так как наличие широких областей гомогенности возможно только при высокой температуре (или в качестве метастабильных фаз при закалке от высоких температур).

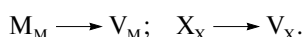
Это можно понять, если учесть, что в выражение для свободной энергии Гиббса G входит энтропия S и энтальпия H : $G = H - TS$. Образование несовершенств структуры приводит к росту энтальпии и энтропии, а наиболее стабильной является фаза, которой отвечает минимум свободной энергии. Поэтому идеальная структура может образоваться только

при 0°K, но это вряд ли возможно, учитывая резкое уменьшение скорости преобразования структуры при понижении температуры.

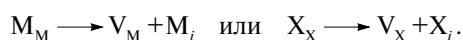
В дальнейшем нами будут рассмотрены, в основном, типы дефектов в кристаллах, процессы их упорядочения с образованием серии фаз, обладающих близкой структурой – гомологических рядов соединений.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Наиболее распространенные типы точечных дефектов – это дефекты по Шоттки и по Френкелю. В первом случае атом из своей позиции смещается на поверхность кристалла, при этом образуется вакансия. Во втором случае образование вакансии происходит вследствие смещения атома из узла решетки в междоузлие. При этом образуется два дефекта – лишний атом в междоузлии и вакансия. Так, для простого бинарного соединения стехиометрического состава M_nX_m образование дефектов по Шоттки можно выразить уравнением



Образование дефектов по Френкелю

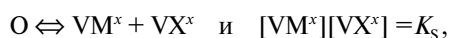


Здесь через M_M и X_X обозначены атомы, занимающие свои позиции; V_M и V_X – вакансии в этих позициях; M_i и X_i – атомы в междоузлиях. Значительно реже встречаются дефекты, когда атомы M занимают позиции атомов X и наоборот, то есть M_X и X_M .

Образование дефектов по Шоттки можно описать квазихимической реакцией (с сохранением стехиометрического состава):



(значок x отмечает образование незаряженных вакансий). Для простейшего случая соединения стехиометрического состава MX :



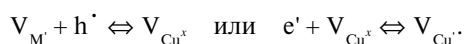
то есть произведение концентраций нейтральных вакансий двух типов постоянно.

Аналогично для ионизированных вакансий:



Например, в случае $NaCl$: $V_{M'} \equiv V_{Na'}$, $V_{X'} \equiv V_{Cl'}$ – вакансии ионов.

Кроме атомных и ионных дефектов нужно рассмотреть еще избыточные электроны и “дырки”: e' и h' . Тогда равновесие между ионным и атомным дефектами в окиси или сульфиде меди можно представить как



Образование ассоциатов дефектов подробно изучено на примере галогенидов щелочных металлов, поскольку в этом случае возможно образование кристаллов как с избытком катионов (при отжиге кристалла в парах щелочного металла), так и анионов. Наиболее распространенный тип дефектов в первом случае – анионные вакансии, так называемые F-центры; во втором – катионные вакансии, приводящие к образованию ассоциата из дырки и двух ионов хлора. Дефекты первого типа, F-центры, могут быть обнаружены по появлению окраски, которая зависит от типа галогенида металла и практически не зависит от того, в парах какого щелочного металла прокаливался кристалл. Образование дефектов второго типа (V_K -центры) и доказательства их строения – два иона смещаются к заряженной катионной вакансии – дырке, могут быть получены на базе изучения этих дефектов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который позволяет обнаружить, например, группировку Cl_2 по тонкой структуре спектра ЭПР; под влиянием двух ядерных спинов $\pm 3/2$ сигнал ЭПР расщепляется на 7 линий. В галогенидах обнаружены и другие ассоциации дефектов. Концентрации дефектов обычно не очень значительны, и область гомогенности не слишком смещается по сравнению со стехиометрическим составом. Во многих случаях дефекты образуются под действием рентгеновских лучей. Реже встречаются случаи с так называемым односторонним отклонением от стехиометрического состава: у оксидов и сульфидов элементов подгруппы железа. Это области гомогенности с недостатком катионов по сравнению со стехиометрическим составом MX , а у оксида цинка с их избытком: $Zn_{1+x}O$. Наиболее интересны фазы с большими областями гомогенности, как, например, в монооксиде железа и диоксиде урана. Так, вюстит $Fe_{1-x}O$ содержит вакансии железа. Идеализированный состав его соответствует структуре $NaCl$ (или MgO). При высоких температурах (около 1400°С) область гомогенности вюстита простирается от $Fe_{0,95}O$ (на границе с твердым раствором кислорода в γ -Fe) до $Fe_{0,85}O$ (на границе с магнетитом Fe_3O_4). Этот оксид устойчив только при температуре выше 570°С, а при более низкой температуре равновесной является смесь твердого раствора кислорода в α -Fe и магнетита. При 570°С состав вюстита близок к формуле $Fe_{0,94}O$ (рис. 1). Стехиометрический состав у этого оксида достигается только при прокаливании смеси $Fe_{1-x}O$ и железа при 770°С и давлении 36 – 53 кбар. Получающийся при этом оксид стехиометрического состава имеет параметр решетки $a = 0,4323$ нм, то есть несколько больший, чем у закаленного образца оксида $Fe_{0,94}O$ ($a = 0,4303$ нм). Поскольку распад вюстита на железо и магнетит требует значительной энергии активации, такая закалка при резком охлаждении происходит довольно легко.

Значительное отклонение от стехиометрического состава наводит на мысль о существовании ближнего

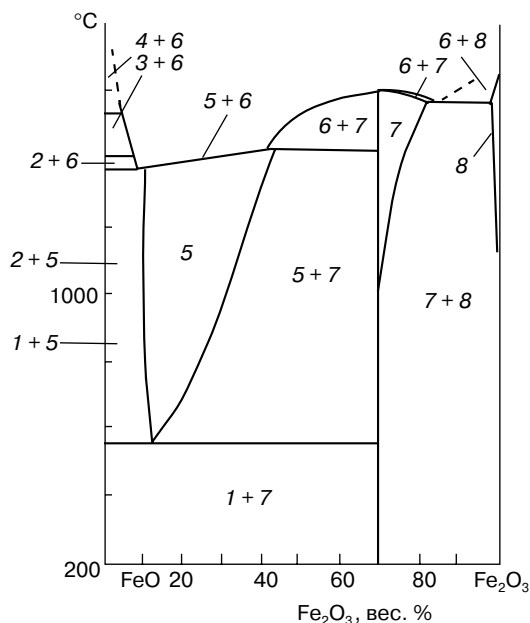


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы железо–кислород: 1 – α -Fe; 2 – γ -Fe; 3 – δ -Fe; 4 – Fe (жидк.); 5 – вюстит, Fe_{1-x}O ; 6 – расплавленная окись; 7 – магнетит, Fe_3O_4 ; 8 – гематит, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

порядка, что было подтверждено нейтронографическими исследованиями, которые показали, что в Fe_{1-x}O , помимо вакансий, существуют дефекты по Френкелю: вблизи вакансии один из атомов железа смещается из октаэдрической позиции в тетраэдрическую (с образованием второй вакансии в октаэдре). В результате дефекты в Fe_{1-x}O образуют локальную конфигурацию $V_{\text{Fe}}\text{Fe}_iV_{\text{Fe}}$, которая напоминает существующую в магнетите [6]. В дальнейшем было выдвинуто предположение об образовании кластеров, содержащих 4 катиона в тетраэдрах и 13 катионов в соседних октаэдрах.

Моноксиды соседних элементов – марганца, кобальта и никеля – имеют значительно более узкие области гомогенности, достигающие стехиометрического состава при высоких температурах, так что их состав соответствует формулам M_{1-x}O , где $x \geq 0$ и зависит как от температуры, так и от парциального давления кислорода. Кроме того, закаленный Fe_{1-x}O и остальные моноксиды этой группы при более низкой температуре испытывают фазовое превращение в антиферромагнитные модификации с тем или иным искажением кубической решетки.

Иной тип дефектов преобладает в оксиде цинка; это дополнительные, по сравнению со стехиометрическим составом, атомы цинка, в соответствии с чем область гомогенности оксида цинка Zn_{1+x}O ($x \leq 0,5 \cdot 10^{-2}$ для оксида, обработанного парами цинка), и состав зависит от парциальных давлений кислорода и паров цинка, а также от температуры [6]. Оксид цинка имеет структуру вюрцитита (гексаго-

нального ZnS), и в нестехиометрическом оксиде атомы цинка занимают не только тетраэдрические позиции в плотнейшей гексагональной упаковке атомов кислорода, но и часть октаэдрических, то есть находятся в междоузлиях.

Если в рассмотренных случаях расположение атомов (ионов) кислорода было практически неизменным и менялась концентрация и расположение атомов металла, то в оксидах церия, празеодима, тербия и урана, напротив, при почти постоянном относительном расположении атомов металла в больших группах оксидов различного состава происходят существенные изменения в расположении атомов кислорода. Это касается, например, диоксида урана, имеющего при высоких температурах большую область гомогенности (от $\text{UO}_{1,61}$ до $\text{UO}_{2,26}$), а при низкой температуре состав его практически совпадает со стехиометрическим. Ниже 1125°C происходит образование оксида $\text{U}_4\text{O}_{9\pm x}$ с узкой областью гомогенности и постепенным уменьшением области гомогенности фазы UO_{2+x} от $x = 0,24$ при 1125°C практически до $x = 0$ при комнатной температуре. Нейтронографическое исследование образца состава $\text{UO}_{2,12}$ при 800°C показало, что в нем образуются кластеры из четырех атомов кислорода в междоузлиях и двух кислородных вакансий. В U_4O_9 наблюдается дальний порядок, и параметр элементарной ячейки увеличивается в четыре раза, хотя расположение атомов урана практически не изменяется, на что указывает расположение ярких линий на рентгенограмме, то есть субъячейка изменяется не очень сильно (табл. 1).

При сравнительно низких температурах ($200 - 300^\circ\text{C}$) диоксид урана окисляется с образованием двух метастабильных фаз (раньше они обозначались как γ_1 и γ_2) с составами $\text{UO}_{2,33-2,34}$. Эти же фазы, вероятно, образуются при высоком давлении ($60 - 87$ кбар и температуре $800 - 1000^\circ\text{C}$) из UO_2 и U_3O_8 наряду с другими фазами, структуры которых производны от флюорита. Стехиометрические составы большинства этих фаз достоверно не установлены, так как они получены в поликристаллическом состоянии, и для большинства из них определены только параметры субъячеек (табл. 1). На основании косвенных данных (последовательность образования фаз в процессе окисления, ориентировочные составы) можно предполагать для этих оксидов гомологический ряд $\text{U}_{16}\text{O}_{36+n}$. Несмотря на отклонения от идеального флюоритного состава, во всех оксидах позиции атомов урана, по-видимому, полностью заняты, а избыточный кислород располагается в пустотах флюоритной структуры с одновременным образованием в ней вакансий. При атмосферном давлении большинство этих фаз метастабильно.

Таблица 1. Гомологический ряд оксидов $U_{16}O_{36+n}$

Состав	n	a , нм	b , нм	c , нм	γ°	c/a	Пространственная группа (или сингония)
U_4O_9	0	$4 \cdot 0,59425$	—	—	—	—	Кубическая
$U_{16}O_{37}$	1	0,5407	—	0,5486	—	1,015	Тетрагональная
$\gamma-U_{16}O_{38}$	2	0,5378	—	0,5552	—	1,032	Тетрагональная
$\gamma'-U_{16}O_{38}$	2	0,763	0,757	0,5554	—	—	Ромбическая
$U_{16}O_{39}$	3	0,3852	0,3824	0,5496	—	—	Ромбическая
$\gamma-U_{16}O_{40} (\gamma-U_4O_5)$	4	0,3814	0,3853	0,5486	—	—	Ромбическая
$\alpha-U_{16}O_{40} (\alpha-U_2O_5)$	4	1,241	0,5074	0,5675	99,20	—	Cc

ФАЗЫ С БОЛЬШОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ВАКАНСИЙ

Примером подобных фаз могут служить монооксиды титана и ванадия, содержащие до 15% вакансий при стехиометрическом составе, и монооксид ниобия, у которого (по сравнению с идеальной структурой типа NaCl) присутствует 25% вакансий и ниобия, и кислорода. У титана и ванадия область гомогенности монооксидов значительно расширяется при высокой температуре. Так, у “монооксида” титана область гомогенности достигает при высоких температурах интервала $TiO_{0,637} - TiO_{1,275}$, а у ванадия — от $VO_{0,855}$ до $VO_{1,280}$, а при понижении температуры происходит образование серий фаз с упорядочением (или частичным упорядочением) вакансий. В TiO стехиометрического состава упорядочение начинается с $1250^\circ C$. При этом сохраняется кубическая симметрия, но период a увеличивается в три раза. В результате следующего этапа упорядочения образуется моноклинная фаза (частично упорядоченная) с $a = 0,9355 \text{ нм} \approx a_k \sqrt{5}$; $b = 0,5868 \text{ нм} \approx a_k \sqrt{2}$; $c = 0,4135 \text{ нм} = a_k$; $\gamma = 107^\circ 32'$. При $820^\circ C$ происходит процесс частичного упорядочения с образованием ромбического Ti_5O_6 (неполностью упорядоченного), а при $720^\circ C$ — тетрагонального Ti_4O_5 с $a_T = 3/2a_k - 1/2b_k$; $b_T = 1/2a_k + 3/2b_k$; $c_T = c_k$ с упорядочением катионных вакансий. В области TiO_{1-x} образуется фаза $\delta-TiO_x$ ($x \approx 0,65$) с параметрами гексагональной решетки $a = 0,49915 \text{ нм}$; $c = 0,28794 \text{ нм}$; в этой фазе атомы кислорода заполняют около $2/3$ искаженных октаэдрических пустот. Иначе происходят фазовые превращения у VO_x : при $800^\circ C$ область гомогенности сужается до $VO_{0,89} - VO_{1,20}$ и наряду с этим образуется тетрагональная фаза с $a_T \approx 4a_k$; $c_T \approx c_k$ и составом $V_{51}O_{64}$, то есть присутствуют практически только вакансии ванадия.

Оксид ниобия имеет состав, близкий к стехиометрическому с полным упорядочением вакансий: в структуре типа NaCl не занята позиция ниобия с координатами 000 и кислорода с координатами $1/2 \ 1/2 \ 1/2$. В результате образуются группировки, напоминающие кластеры, содержащие по шесть атомов ниобия, но каждый атом ниобия входит в состав двух кластеров, а затраты энергии на образо-

вание дефектов компенсируются образованием более прочных связей между атомами ниобия. Поскольку структура NbO отличается от VO и TiO большей степенью упорядочения, область гомогенности этой фазы узка.

Мы старались выбрать наиболее характерные примеры фаз с различной концентрацией точечных дефектов. В других соединениях они присутствуют в других комбинациях, что и обуславливает разнообразие электропроводности, магнитных свойств и т.д.

ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Этот тип дефектов не относится к числу равновесных, они образуются в реальных кристаллах за счет смещения небольших участков кристалла с идеальной структурой друг относительно друга. Линейные дефекты на границах называются дислокациями. Обычно выделяют линейные и винтовые дислокации. Хотя дислокации и не являются равновесными дефектами, они часто присутствуют в реальных кристаллах и оказывают большое влияние на процессы роста кристаллов, их механические (пластичность) и электрические свойства, на процесс образования и исчезновения точечных дефектов, так как при этом нет необходимости диффузии к внешней поверхности кристалла (см. также [5, 6]). Частичное образование дислокаций происходит в процессе кристаллизации, поскольку начальным моментом зарождения дислокации может быть заполнение атомом позиции, аналогичной междоузельной. Это требует затраты энергии, но способствует дальнейшему росту ряда подобных смещенных атомов. Дислокации не только возникают в процессе деформации, но и облегчают деформацию, влияя на пластические свойства вещества. Легкость образования дислокации зависит и от модуля упругости. Большое влияние оказывают дислокации на скорость роста кристаллов из пара.

Винтовые дислокации могут быть причиной образования модификаций с более сложным чередованием слоев, чем в обычных стабильных фазах. Рассмотрение механизма роста некоторых из таких кристаллов (политипов) позволило увязать между

собой слойность упаковки и направление вектора дислокации, что приводит к образованию так называемых дефектов упаковки. Возможно образование упорядоченных и полностью неупорядоченных вариантов наложения слоев. По энергии эти варианты различаются не слишком сильно. Дислокации и дефекты упаковки возникают и при механической обработке, в частности, при измельчении веществ.

СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА

Этот вариант “дефектных” структур соответствует упорядочению дефектов с образованием новых фаз, структуру которых можно рассматривать как содержащую блоки идеальной структуры, соответствующей строению соединения-прототипа. Впервые они были описаны для оксидов молибдена и вольфрама состава промежуточного между диоксидами и триоксидами, а также оксидов титана и ванадия общей формулы M_nO_{2n-1} . В основе структур оксидов молибдена и вольфрама лежит триоксид рения с кубической структурой, и образование этих и других подобных фаз можно рассматривать как “кристаллографический сдвиг” блока структуры ReO_3 , приводящий к уничтожению точечных дефектов – вакансий кислорода или междоузельных атомов металла, которые занимают позиции, соответствующие центрам пустот в структуре-прототипе. В зависимости от направления кристаллографического сдвига и толщины блока структуры типа триоксида рения, происходит образование соединения того или иного состава. Схема преобразования структуры типа ReO_3 показана на рис. 2. Обычно говорят о плоскости и векторе сдвига. Наиболее часто встречаются структуры с плоскостями сдвига (100), (120) и (130). В первых двух случаях идеальный состав образующегося промежуточного оксида выражается формулой M_nO_{3n-1} , в третьем M_nO_{3n-2} (n – толщина блоков, то есть число октаэдров MO_6 между плоскостями сдвига). К группе оксидов с плоскостями сдвига (120) относятся оксиды молибдена состава Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} , при частичной замене молибдена вольфрамом можно получить оксиды $(Mo, W)_nO_{3n-1}$ с толщиной блоков до $n = 12$. Если плоскость кристаллографического сдвига (130), то общая формула оксидов M_nO_{3n-2} . Эти оксиды найдены в системе вольфрам–кислород и первая упорядоченная фаза имеет состав $W_{50}O_{148}$ ($WO_{2.96}$), но фазы с переменным размером блоков (дефекты Уодсли) обнаруживаются в WO_{3-x} при $x = 10^{-4}$.

В случае плоскости кристаллографического сдвига (100) также получают фазы M_nO_{3n-1} ($n = 2, V_2O_5$; $n = 3, Nb_3O_7F$). Более многочисленны соединения, содержащие блоки структуры, которые ограничены двумя плоскостями кристаллографического сдвига, например (100) и (010). Состав этих соединений отвечает формуле $M_{mn}O_{3mn-m-n}$. Так, соединению с $m = 3, n = 2$ отвечает состав V_6O_{13} ; $m = 3$

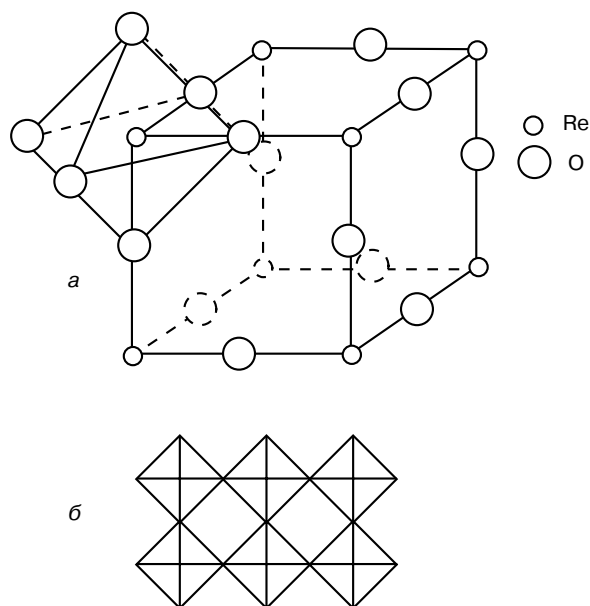


Рис. 2. Структура ReO_3 : а – расположение атомов, б – связь октаэдров.

и $n = 4 - Nb_{12}O_{29}$ и т.д. Особенно много таких фаз среди двойных и более сложных оксидов, которые можно рассматривать как продукты изоморфного замещения одних катионов другими ($Nb_{12}O_{29} - Ti_2Nb_{10}O_{29}$). При других способах сочленения блоков ReO_3 они связаны не только общими ребрами, но и за счет тетраэдров в каналах блочной структуры, например, в PNb_9O_{25} (общая формула соединений такого ряда $M_{mn+1}O_{3mn-m-n+4}$) (рис. 3). Для идентификации членов того или иного ряда, кроме данных химического анализа, может быть использован метод рентгеноструктурного анализа, особенно когда речь идет об оксидах, содержащих блоки типа ReO_3 . Расположение линий на рентгенограмме

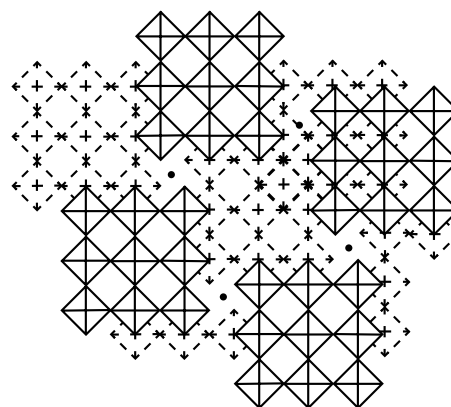


Рис. 3. Структура PNb_9O_{25} . Точками отмечены центры тетраэдров EO_4 .

фазы-прототипа соответствует примитивной кубической ячейке. Для фазы, относящейся, например, к ряду $M_{mn+1}O_{3mn-m-n+4}$, может быть сравнительно просто записана матрица перехода к элементарным ячейкам членов гомологического ряда. Наиболее яркие линии соответствуют линиям исходной кубической ячейки, и возможно определение типа сверхструктуры путем индирования рентгенограммы порошка, особенно при съемке в рентгеновских камерах с хорошей разрешающей способностью (типа камеры Гинье). Еще более легко эта задача решается при использовании метода ЭМВР (электронной микроскопии высокого разрешения).

СТРУКТУРЫ КОГЕРЕНТНОГО СРАСТАНИЯ

В структурах многих сложных оксидов можно условно выделить фрагменты с различным строением, например, блоки перовскита (CaTiO_3), хлористого натрия (NaCl) и флюорита (CaF_2) или отдельные слои, чередующиеся вдоль большего периода элементарной ячейки. Необходимым условием образования подобных структур является геометрическая соразмерность (в плоскости ab) чередующихся фрагментов. В качестве простейшего примера можно привести соединения, образующиеся в системе $\text{SrTiO}_3\text{--Sr}_2\text{TiO}_4$. Структуры обоих соединений можно условно представить как сочетание слоев SrO и TiO_2 ; SrO ; TiO_2 ; SrO ; TiO_2 ... в первом случае и SrO ; TiO_2 ; SrO ; TiO_2 ; SrO ... во втором. Первый случай — это хорошо известная структура перовскита, вторая — структура типа K_2NiF_4 . Однако оказывается, что помимо этих двух предельных вариантов возможно и образование упорядоченных фаз промежуточного состава: $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Они описываются общей формулой $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, а чередование слоев SrO и TiO_2 — как комбинации последовательностей, характерных для Sr_2TiO_4 ($n = 1$) до ($n = \infty$), то есть SrTiO_3 . Например, для $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($n = 2$): SrO ; TiO_2 ; SrO ; SrO ; TiO_2 ; SrO ; TiO_2 ; SrO ; TiO_2 ; SrO ... Следует отметить, что строение двух расположенных рядом слоев SrO в структуре $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ соответствует структурному фрагменту NaCl , поэтому структуру данного оксида можно рассматривать как состоящую из блоков “ NaCl ” и “ SrTiO_3 ”. Возможны и более сложные комбинации простейших структурных фрагментов, например, в структуре $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Eu}_{1,33}\text{Ce}_{0,67}\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ вдоль оси c чередуются блоки флюорита ($\text{Eu}_{1,33}\text{Ce}_{0,67}$), хлорида натрия (PbSrO_2) и слои (CuO_2). Подобный подход позволяет прогнозировать новые соединения с подобными структурами, что является особенно важным для создания новых материалов с уникальными физическими свойствами.

Можно рассматривать структуру перовскита как чередование слоев плотнейшей упаковки AX_3 вдоль оси третьего порядка. Обычный перовскит характеризуется трехслойной упаковкой. Полиморфизм перовскитов связан не только с различными вари-

антами искажения кубической ячейки, но и с нарушением порядка чередования слоев. Примером может служить титанат бария, у которого одна из модификаций характеризуется шестислойной упаковкой. Подобные фазы, аналогичные перовскиту по составу, образуются и в тех случаях, когда ион А имеет больший размер, чем это характерно для структуры перовскита: BaNiO_3 (двухслойная упаковка), BaMnO_3 (четырёхслойная упаковка). Другие примеры связаны с заполнением октаэдрических пустот катионами с разным зарядом, например, $\text{Ba}_4\text{Ta}_3\text{LiO}_{12}$ (восьмислойная упаковка) или $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{18}$ (десятислойная упаковка). В некоторых случаях структуры с октаэдрами, связанными общими гранями, стабилизируются за счет образования связей между атомами в октаэдрических позициях: BaRuO_3 , $\text{Ba}_4\text{MRu}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ni}, \text{Ta}$).

Возможно также образование новых фаз за счет пропуска части слоев плотнейшей упаковки. По такой схеме можно рассматривать образование соединений со структурой типа $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ (пропуск части слоев AX_3). Однако изменение чередования слоев может приводить к энергетической неравноценности положений в октаэдрах: часть из них оказывается связанной с остальными не только вершинами, но и гранями. Поэтому значительная часть двойных и тройных оксидов имеет иную стехиометрию, при которой заполнена только часть октаэдров, связанных гранями. Общая формула, описывающая этот гомологический ряд, $A_nB_{n-1}X_{3n}$, где каждая из позиций А и В может быть заполнена разными катионами [7].

ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ УРАНА И МОЛИБДЕНА КАК ПРИМЕР СТРУКТУР КОГЕРЕНТНОГО СРАСТАНИЯ С УПОРЯДОЧЕНИЕМ ДЕФЕКТОВ

Родоначальником этой серии структур является UMoO_3 (рис. 4а), где чередуются фрагменты из пентагональных бипирамид UO_5 , связанных ребрами и вершинами между собой и октаэдрами MoO_6 . Фрагмент из октаэдров MoO_6 может рассматриваться как слой октаэдров структуры типа ReO_3 ; в $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$ аналогичный фрагмент содержит уже два слоя структуры типа ReO_3 . При частичной замене молибдена на вольфрам возможно образование соединения с фрагментами из структуры типа ReO_3 в 4 и 5 октаэдров (рис. 4б).

Многочисленные варианты усложнения структуры $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$ получаются при частичной замене урана на молибден. При этом изменяется тип координации атомов урана и замещающих его атомов молибдена, что можно показать (рис. 4в) на примере соединений $\text{UMo}(\text{Mo}_2\text{O}_8)_2$, полученных в трех различных модификациях — α , β и γ . Синтез этих соединений проводился в различных термических условиях и они различаются относительным расположением атомов урана и молибдена по позициям урана в уранкислородных цепочках структуры прототипа, то есть $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$. Фрагмент Mo_2O_7 во всех

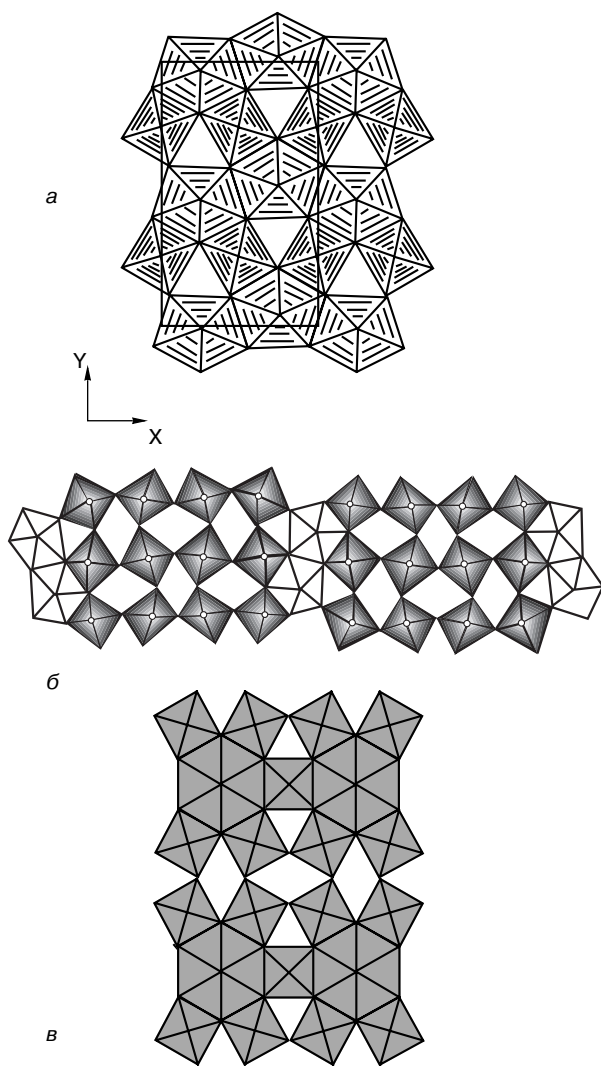


Рис. 4. Проекция кристаллических структур: а – UMoO_5 , б – $\text{U}(\text{Mo}, \text{W})_4\text{O}_{14}$, в – $\alpha\text{-UMo}_5\text{O}_{16}$.

модификациях практически идентичен, а пентагональные бипирамиды, присутствующие в $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$, превращаются в чередующиеся гексагональные пирамиды, в которых располагается уран, и октаэдры MoO_6 . Атомы урана и молибдена образуют бесконечные уран-кислородные и молибден-кислородные цепочки, причем в уран-кислородных цепочках все расстояния равны, а в молибден-кислородных чередуются короткие и длинные расстояния. Наиболее упорядоченной является α -модификация, в β -модификации атомы молибдена статистически смещены относительно экваториальной плоскости, а в γ -модификации молибден упорядоченно распределен по этим позициям, что приводит к удвоению одного из параметров решетки. Вероятно, при замене части урана на молибден происходит изме-

нение валентного состояния урана и молибдена, что и приводит к изменению типов координации, однако это предположение пока не доказано.

Баланс заряда сохраняется при замене трех атомов $\text{U}(\text{IV})$ на два $\text{Mo}(\text{VI})$ и вакансию. Состав получающегося при этом соединения отвечает формуле $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$. Вакансии возникают и в случае оксидов валового состава $\text{U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$, которые получены в виде трех различных форм. Во всех этих оксидах также образуются гексагональные каналы вдоль кратчайшего периода ячейки.

МЕТОДЫ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИСКРЕТНЫХ РЯДОВ СОЕДИНЕНИЙ

Классические методы, применявшиеся для изучения фазовых диаграмм, оказались не всегда удобными для идентификации соединений с близкой структурой, образующих гомологические ряды. Например, использование метода дифференциального термического анализа не позволило определить области существования и состав оксидов гомологического ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. На фазовой диаграмме системы титан–кислород, предложенной в свое время Эрлихом, вместо ряда близких по составу оксидов указаны фазы с широкими областями гомогенности, и лишь после улучшения методики рентгенофазового анализа широкие области гомогенности были разбиты на серии дискретных фаз (это же касается и применения методов химического анализа). Метод давал ошибочные результаты даже в случае соединений, которые, казалось бы, не могли вызывать сомнений, например, диоксид хрома, для которого была установлена структура типа рутила, в ряде работ предлагалось рассматривать как оксохромат хрома $(\text{CrO})_2\text{CrO}_4$. Основанием для этого являлись результаты химического анализа образцов диоксида хрома, растворенного в серной кислоте. Эти данные не противоречат друг другу, поскольку при растворении протекает реакция диспропорционирования с образованием $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Cr}(\text{VI})$.

Не следует, конечно, преувеличивать и надежность данных, полученных в результате рентгенографического изучения фазовых диаграмм, особенно при использовании только метода порошка. В этом случае трудно различить оксиды, имеющие близкие субъединицы. Это касается, например, ряда оксидов урана, описываемых формулой $\text{U}_{2m+3n}\text{O}_{5m+8n}$, которые соответствуют структурам когерентного сращения $\delta\text{-U}_2\text{O}_5$ и $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. Только в результате изучения монокристаллов фаз этого ряда, основываясь на результатах рентгеноструктурного анализа, было установлено, что оксид, которому первоначально приписывался состав $\text{UO}_{2.66}\text{-UO}_{2.63}$ (в зависимости от температуры), в действительности является гомологическим рядом с составами от U_3O_8 ($m = 0$) до $\delta\text{-U}_2\text{O}_5$ ($n = 0$) и промежуточными оксидами $\text{U}_{11}\text{O}_{29}$ ($n = 3, m = 1$), U_8O_{21} ($n = 2, m = 1$) и $\text{U}_{13}\text{O}_{34}$ ($n = 3, m = 2$). Из этих оксидов наиболее легко

Таблица 2. Гомологический ряд оксидов урана $U_{2m+3n}O_{5m+8n}$

Состав	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>z</i>	Пространственная группа (или сингония)
$U_8O_{20}(\delta-U_2O_5)$	1	0	0,6849	$8 \cdot 0,3957$	$2 \cdot 0,4137$	4	<i>Pnam</i>
U_2O_5	1	0	0,3943	—	0,4126	1/2	Гексагональная
$U_{13}O_{34}$	3	2	0,4137	5,7	0,6783	2	<i>Amm2</i>
U_8O_{21}	1	2	0,6797	$8 \cdot 0,3955$	$2 \cdot 0,4150$	4	<i>Pnam</i>
$U_{11}O_{29}$	1	3	0,6763	$11 \cdot 0,3956$	$2 \cdot 0,4141$	4	<i>Pnam</i>
$\alpha-U_3O_8$	0	1	0,6717	$3 \cdot 0,3989$	0,4148	2	<i>C2mm</i>
$\alpha'-U_3O_8$	0	1	0,6812	—	0,4142	1	—
							<i>PG2m</i>

идентифицируется $\alpha-U_3O_8$, имеющий полиморфное превращение при 400°C, а также $\delta-U_2O_5$ — метастабильный оксид, получающийся при низкотемпературном восстановлении монокристаллов $\alpha-U_3O_8$ (табл. 2).

Удобным методом идентификации представителей гомологических рядов является электронная микроскопия высокого разрешения. В некоторых случаях дополнительные сведения могут быть получены методом ЯГР, особенно при изучении катионного распределения в гомологических рядах, содержащих мёссбауэровские атомы, которые могут занимать, например, октаэдрические и тетраэдрические позиции, а также методом ЭПР, позволяющим иногда охарактеризовать точечные дефекты. Труднее однозначно интерпретировать данные, полученные методами спектроскопии, магнетохимии и т.д.

Мы не рассматриваем также образование фаз с несоизмеримой структурой, хотя это и имеет некоторое отношение к структурной гомологии. Некоторые примеры подобных фаз приведены в [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено изменение представлений о стехиометрии неорганических соединений. Показано, что твердые фазы имеют области гомогенности, интервал которых зависит от температуры, общего давления и парциальных давлений компонентов. Свободная энергия образования фазы из сосуществующей с ней может быть мала, что привело к ряду ошибочных заключений о природе фаз с широкой областью гомогенности. Только изучение структуры твердых неорганических соединений, включая исследование тонкой структуры, позволяющее идентифицировать

точечные дефекты, их ассоциации и протяженные дефекты (дефекты Уодсли), дает возможность сделать окончательный вывод о стехиометрии или нестехиометрии соединений и о причинах нестехиометрии. Обычно используемые химические формулы не всегда правильно отражают отклонения от стехиометрических законов, и в этих случаях их следует использовать с соответствующими пояснениями, рассматривая их как приближенные.

ЛИТЕРАТУРА¹

1. *Фигуровский Н.А.* История химии. М.: Просвещение, 1979.
2. *Соловьев Ю.И.* История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX века. М.: Просвещение, 1983.
3. *Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.: ОНТИ—Химтеорет, 1937. Т. 4. С. 460.
4. *Курнаков Н.С.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 13 — 24.
5. *Ковба Л.М.* Дефекты в кристаллах и структурная гомология. М.: Знание, 1988. № 9.
6. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
7. *Ковба Л.М.* В сб.: Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1988. С. 120 — 147.

* * *

Леонид Михайлович Ковба, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова. Автор 3 монографий и более 450 научных работ.

¹ Мы старались максимально ограничить число библиографических ссылок, учитывая более подробную библиографию в [7].