

Sett 4:

Tema: Kulepakninger og enkle strukturtyper

Symmetribeskrivelser av de tettpakkede strukturerne hcp og ccp er gitt i kompendiet. Dette bør repeteres ved at man gjennomarbeider eksemplene i kompendiet. Man vil da få forståelse for begreper som tettpakkede retninger, tettpakkede plan, enhetscelle, atomkoordinater, Bravaisgitter, punktsymmetrioperasjoner, skruakse og romgruppe (symbol). For metallstrukturer utgjør metallatomene pakkeatomet. I noen tilfeller finnes faser hvor små atomer fyller opp hulrom mellom de tetteste pakkede lagene, f.eks. er Ti-gruppen (Ti, Zr, Hf) kjent fra tidligere kurs å løse relativt store mengder av hydrogen, karbon, nitrogen og oksygen interstitielt, dvs. Statistisk fordelt over et større antall av tetraeder og/eller oktaederhull. Disse hulrommene er størst for de store d-elementene og opptrer for hcp og ccp faser (ikke i samme grad for bcc!). Fra hcp og ccp pakking av anionkuler (som vil være de store pakkekulene) utledes de enkle NaCl-, NiAs-, würtzitt-, sinkblende-, og antiferromagnet type strukturerne ved at kationer inntar 100% av oktaederhullene eller 50% av tetraederhullene. For CdI_2 og CdCl_2 type strukturerne er 50% av oktaederhullene fylt opp – på en systematisk måte.

Oppgave 1:

De enkleste strukturerne som utledes fra kulepakkingsmodellen (se over) baseres på at alle pakkekulene er av samme slag (ideelt sett like store, ikke-kompressible og uten vekselvirkninger). I denne oppgaven skal vi betrakte en mer komplisert strukturtype. Den betegnes som perovskitt type og er avledet fra kulepakkingsmodellen ved at man har to ulike typer av pakkekuler (X og Y).

- 1.1. Mengdeforholdet mellom X og Y kuler er 1:3. Kulene er like store og danner tilsammen en tettest mulig kulepakking innen et to-dimensjonalt sjikt. Fordelingen av X og Y kuler er systematisk. Den to-dimensjonale enhetscellen har relasjonene $a = b$, $\gamma = 120^\circ$. Koordinatene for X-kula er (0,0), for Y kulene (0,1/2) og (1/2,0) og (1/2,1/2). Tegn opp et slikt XY_3 lag og marker enhetscellen.
- 1.2. Du skal nå lage en tre-dimensjonal tetteste kulepakking ut fra XY_3 lagene. Når XY_3 lag stables over hverandre, enten i form av ...AB... eller ...ABC... pakking, dannes hulrom; bl.a. oktaederhull. Hvor mange oktaederhull finnes det i en tre-dimensjonal struktur pr. XY_3 enhet? (Hint: betrakt en ...AB... pakking av like kuler.)
- 1.3. I og med at 2D-sjiktene ikke inneholder identiske kuler, må valg gjøres ved stablingen av lag. Plasser neste lag slik at en X-kule kommer i fordypningen mellom tre Y-kuler i laget under. Vurder nå hva slags omgivelser (mhp. X og Y) som oktaederhullene har (vurder alle oktaederhullene for XY_3 , jfr. 1.2.).
- 1.4. La så X kulene være å forstå som kationer og Y kulene likeledes som anioner. I oktaederhullene vil man nå plassere andre kationer, M. Imidlertid er kun noen av oktaederhullene egnet (av elektrostatiske årsaker). Hvilke hull er fylt og hvor mange finnes pr. Y (anion) kule?
- 1.5. Betrakt så en ...ABC... pakking av XY_3 lag med M i de egnede oktaederhullene. Angi koordinatene (x,y,z) for de tre M atomene innen en ...ABC... stablesekvens (Lag en enhetscelle basert på den to-dimensjonale med c-akse fra ett A-lag.).
- 1.6. Anta at X og Y atomene har diameter 2.70 Å. Beregn størrelsen av oktaederhullet. Hva er forholdstallet mellom diameter for oktaederhull og diameter for en pakkekule?
- 1.7. Betrakt ionene Na^+ , Nb^{5+} og O^{2-} med ioneradier på hhv. 1.30, 0.78 og 1.40 Å. Hvorledes vil du tilordne disse ionene til kulene X, Y og M?

- 1.8. Strukturtypen man nå har funnet frem til betegnes som perovskitt type. Du har over vurdert enhetscellen ut fra en heksagonal celle. Strukturen kan imidlertid beskrives i det kubiske krystallsystemet med M i $(1/2, 1/2, 1/2)$, X I $(0, 0, 0)$ og Y I $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$ og $(1/2, 0, 1/2)$. Tegn opp enhetscellen. Hvor mange formelenheter inneholder enhetscellen? Er det tilhørende Bravais-gitteret primitivt eller sentrert?
- 1.9. ReO_3 type strukturen er sterkt beslektet til perovskitt typen, imidlertid mangler X atomene. Beskriv ReO_3 strukturen ut i fra sammenknytting av koordinasjonspolyedra (Hint: tegn opp mange enhetsceller i projeksjon på f.eks. ab-planet).
- 1.10. Ut fra kjennskapet til koordinasjonsforholdene til kationene i perovskitt type strukturen (X inngår i tettpakkede lag av anioner, M i oktaederhull), beregn koordinasjonstallet for oksygen.

Perovskitt type faser har viktige fysikalske og kjemiske egenskaper. De kan være ioneledende, ferroelastiske, permanent magneter, superledene, inngå i brenselceller eller være heterogene katalysatorer.

Oppgave 2:

I denne oppgaven skal vi betrakte hvilke hull som opptrer i tettste kulepakninger og betrakte enkle strukturtyper avledet av kulepakkingsmodellen.

Betrakt først en hcp kulepakking (...AB...) av like kuler (X).

- 2.1. Hvilke typer av hull opptrer heksagonale kulepakninger? Skisser de tilhørende koordinasjonspolyedra. Hvilke hull kan tenkes fyllt opp samtidig?
- 2.2. Hvorledes betegnes strukturtypene der (a) alle oktaederhull er oppfylt (b) halvparten av tetraederhullene er oppfylt?
- 2.3. Hvilken strukturtype fås dersom kun annet hvert "lag" (langs c-aksen) av oktaederhull mellom A og B pakkelaag systematisk er fyllt opp med atomer? Hvilken sammensetning vil en forbindelse med denne strukturtypen ha? Beskriv bindingsforholdene for denne strukturtypen.
- 2.4. Strukturen til ScCl_3 er relatert til CdCl_2 type strukturen. Dette skjer ved at innen hvert sjikt med fyllte oktaederhull i CdCl_2 type strukturen er $1/3$ av hullene systematisk tomme. Skisser et slikt sjikt med $1/3$ tomme og $2/3$ fulle oktaederhull.
- 2.5. Beskriv strukturen til Cs_2O i lys av CdI_2 type struktur.
- 2.6. Betrakt NiAs-type strukturen. Hva vil sammensetningen endres til dersom alle trigonale bipyramidale hull fylles i tillegg til oktaederhullene?
- 2.7. Hva slags punktsymmetri følger (a) Ni og (b) As dersom man kun betrakter nærmeste nabo atomer i NiAs type strukturen? (Hint: tegn opp koordinasjonspolyedrene, gjerne i projeksjon på ab-planet.)
- 2.8. For hcp baserte strukturtyper observeres iblant avvik fra ideell c/a verdi ($\sqrt{8/3} = 1.631$). Hvorfor er disse avvikene mye større for NiAs-type faser enn for rene metaller og würtzitt-type faser som alle har hcp pakking.