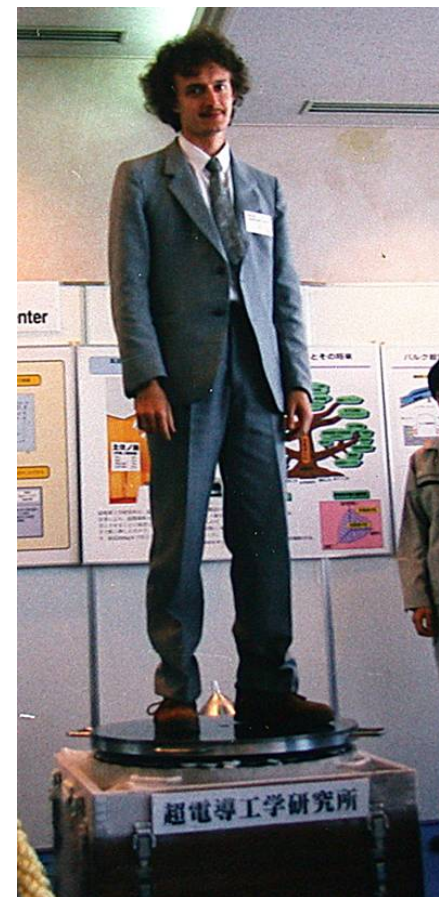


«Химия твердого тела»

Кафедра
неорганической химии

Евгений Алексеевич ГУДИЛИН
д.х.н., к.548

goodilin@inorg.chem.msu.ru
939-47-29



Г Е Р Б Е Р Т
У Э Л Л С

избранные

научно-

фантастические

произведения

L

Лениздат. 1959

“Кейворит”

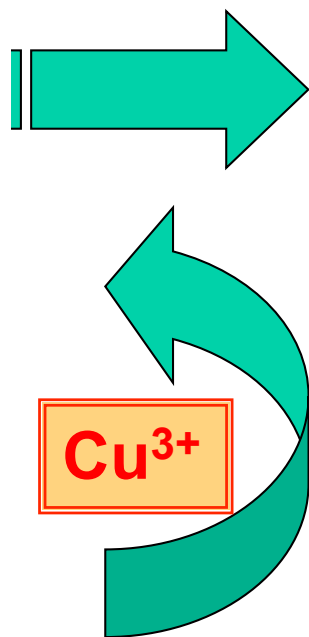
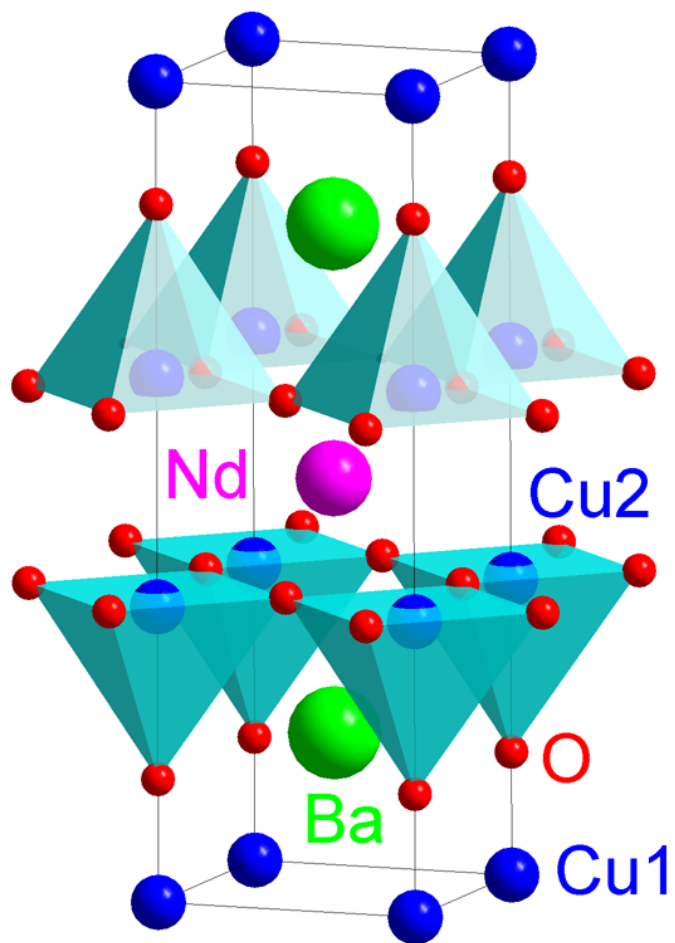
Шар
антигравитации



«Первые люди
На Луне»



РЗЭ-бариевые купраты

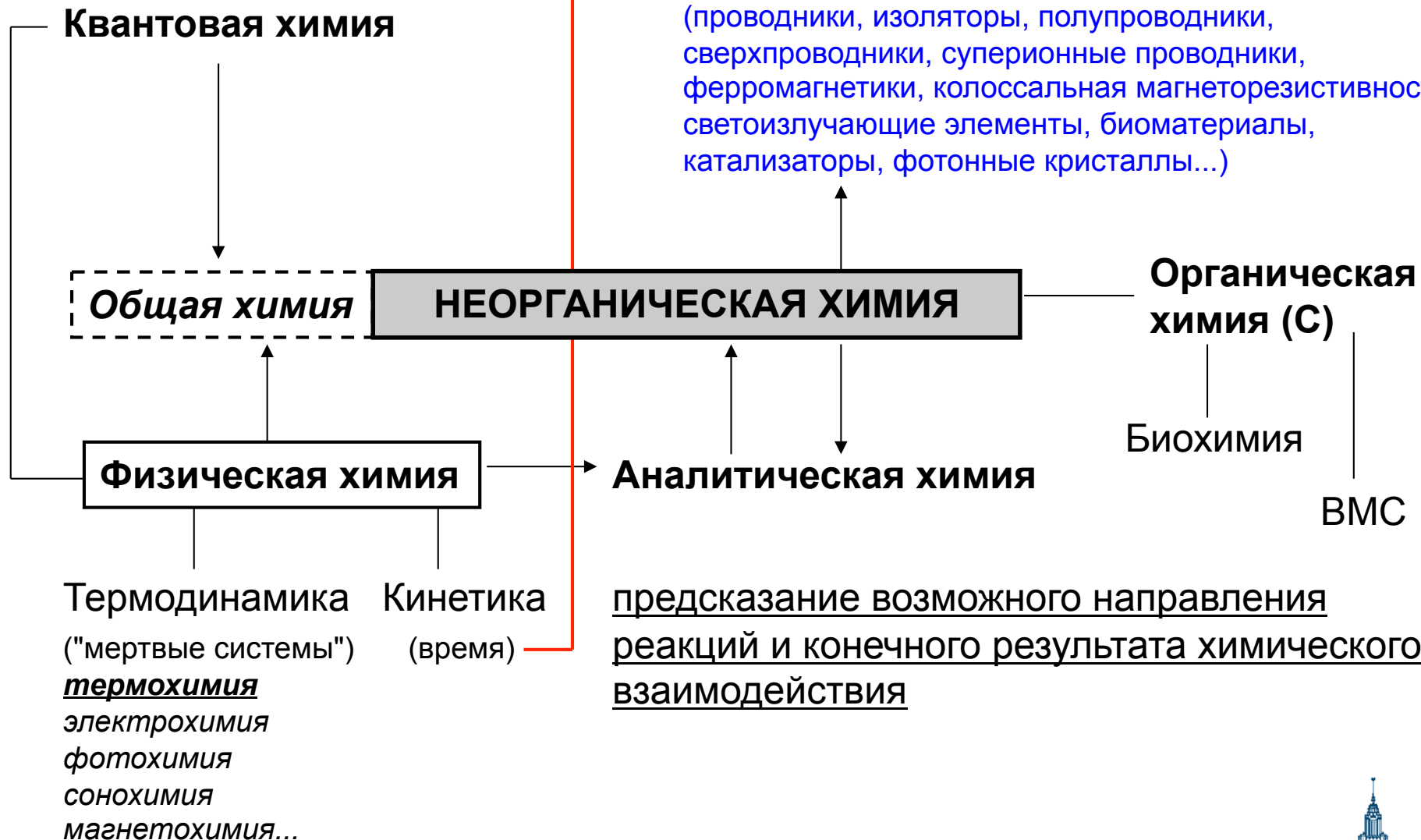


O_2

Магнитная левитация (ISTEC)

Химия твердого тела

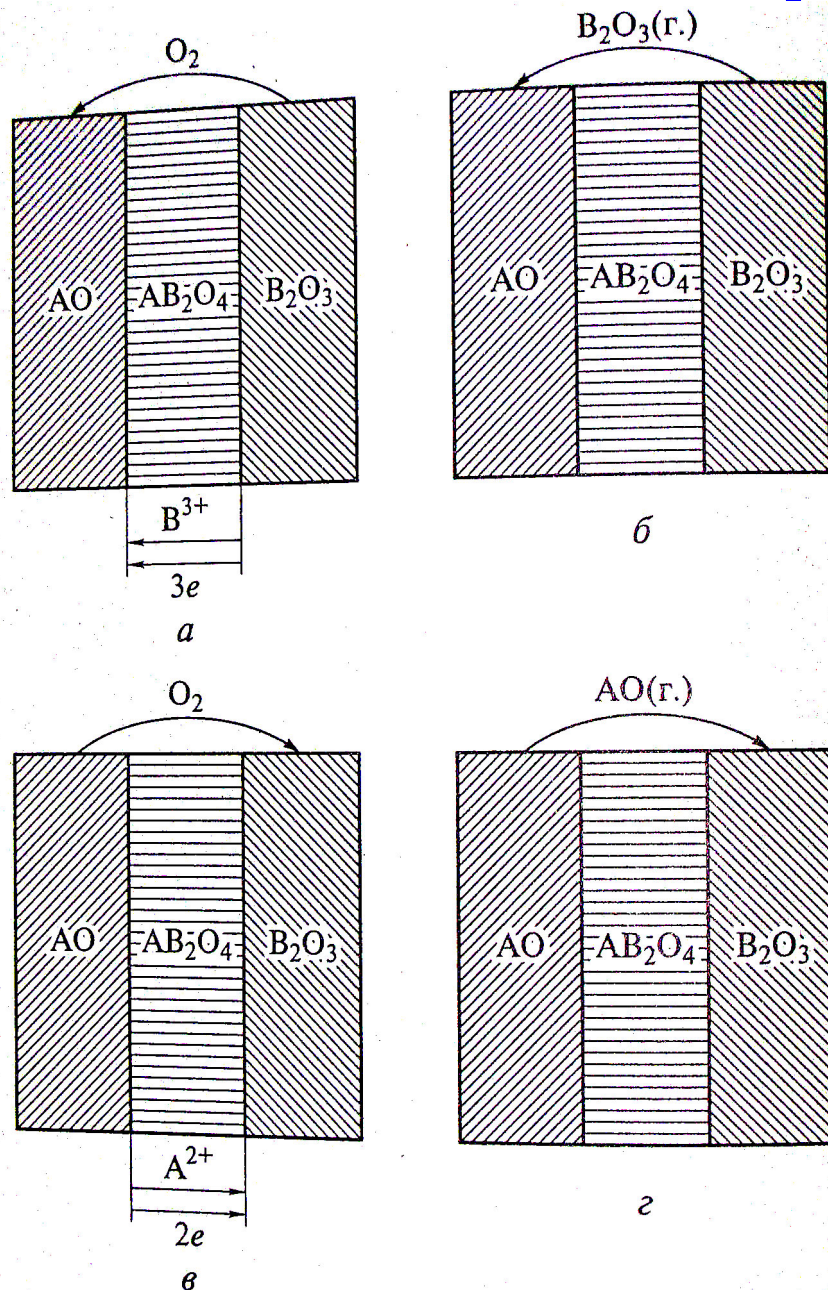
- структуры, дефекты
- реакции, фазовые переходы
- состав-структура-микроструктура-свойства
- конструкционные, функциональные материалы
(проводники, изоляторы, полупроводники, сверхпроводники, суперионные проводники, ферромагнетики, колоссальная магнеторезистивность, светоизлучающие элементы, биоматериалы,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



Т/д т/ф процессов



Кинетика твердофазных реакций



Скорость ~ площадь

поверхности
контакта (τ)

×

форма

поверхности

×

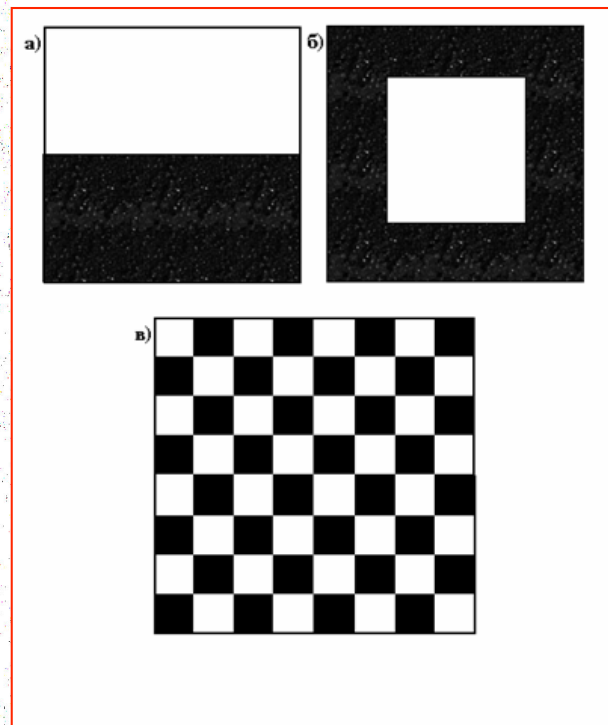
активность
реагентов

×

соотношение

диффузии и

кинетики



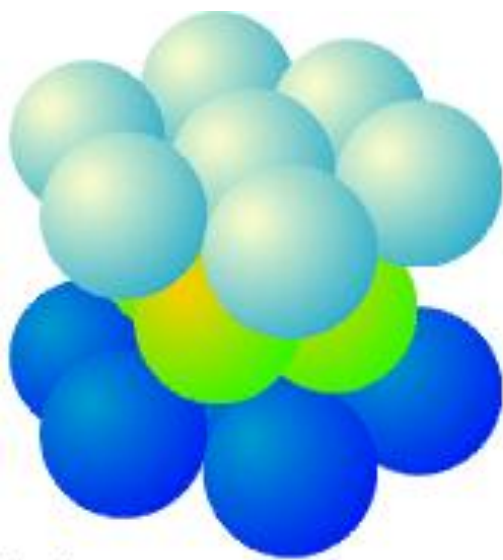
-Т, τ

-УЗ, сонохимия

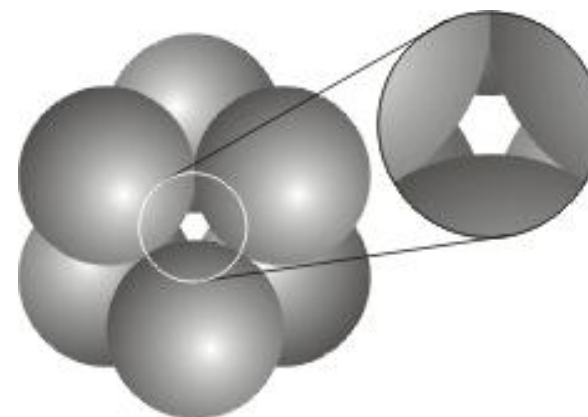
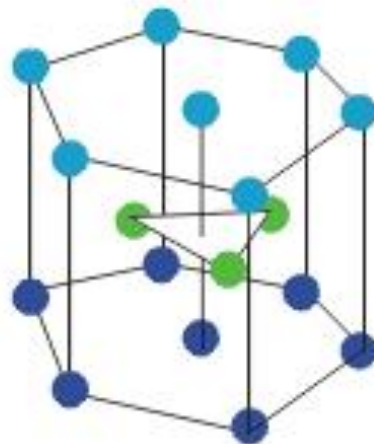
-микроволны

-механохимия

Структуры



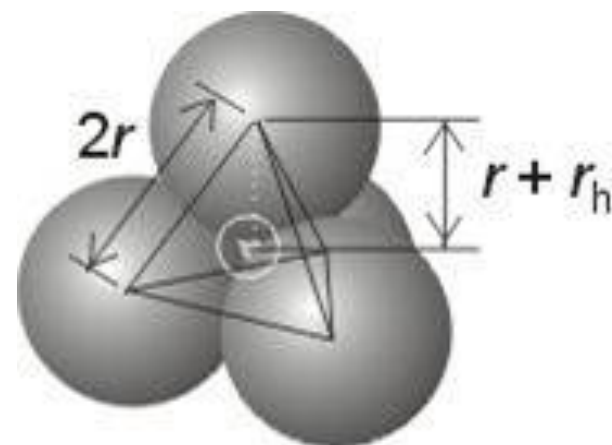
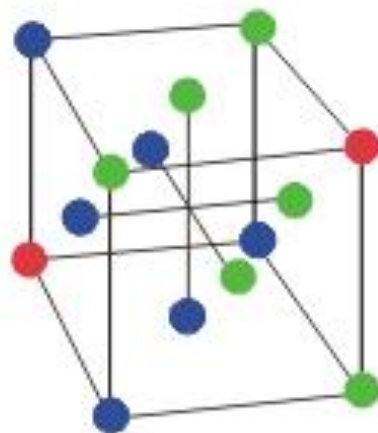
(a)



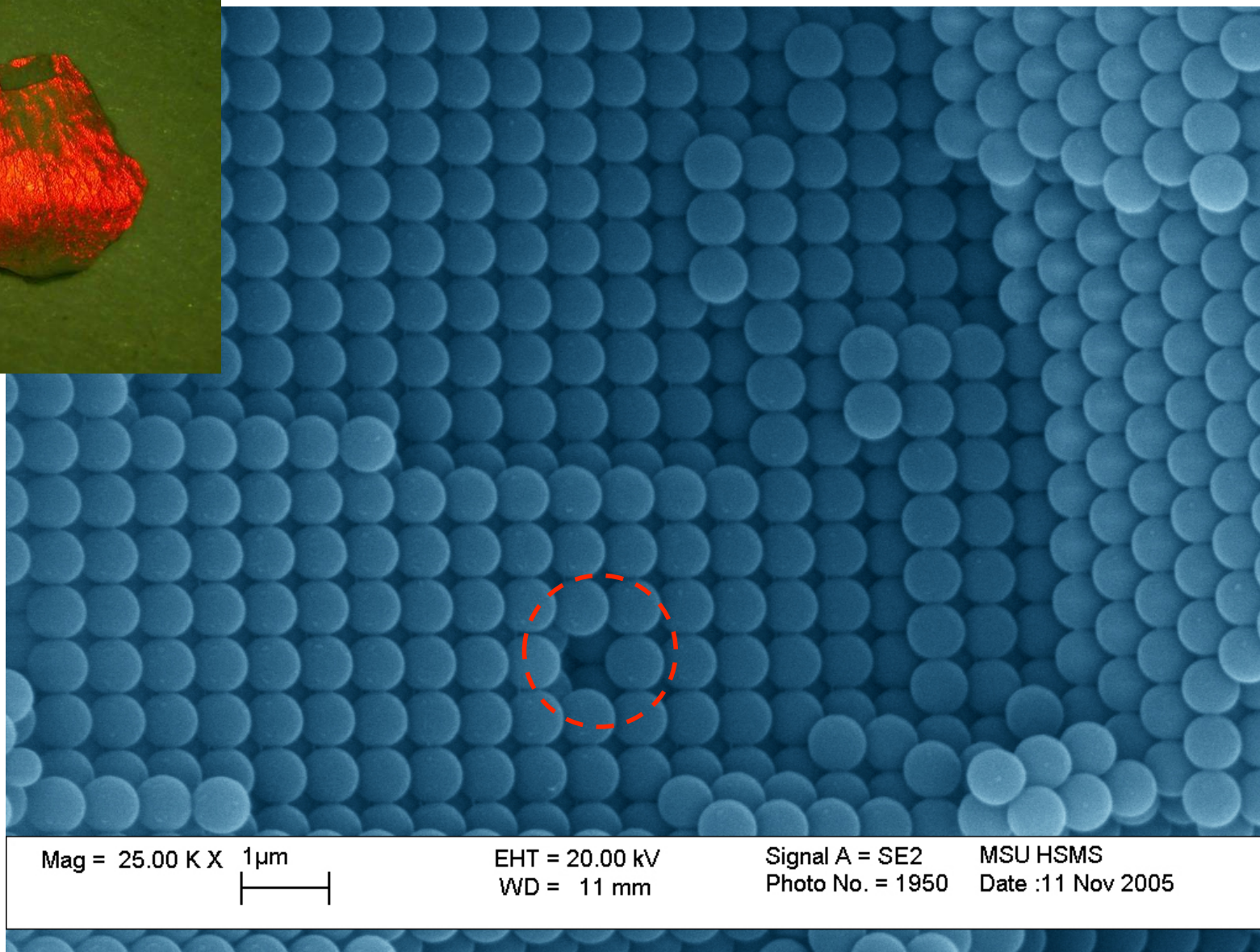
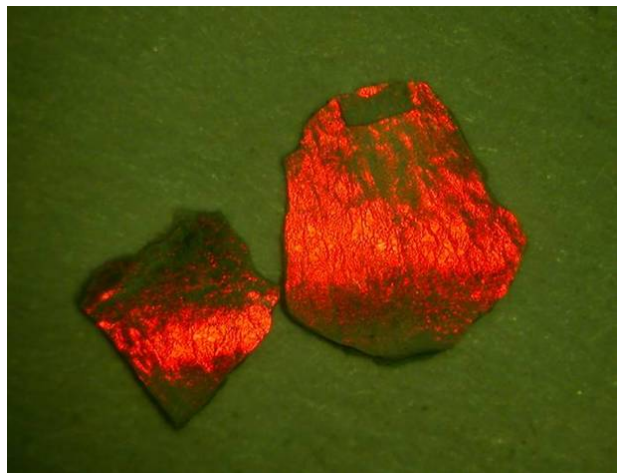
2 Octahedral hole



(b)

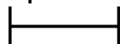


Искусственные опалы / фотоника



Mag = 25.00 K X

1 μ m



EHT = 20.00 kV

WD = 11 mm

Signal A = SE2

Photo No. = 1950

MSU HSMS

Date :11 Nov 2005

Бертоллиды.

Как контролировать свойства?

Бертоллиды

Физико-химический анализ



Клод Луи Бертолле (1748 - 1822)



Николай Семенович Курнаков (1860-1941)

Дальтонидаы



Жозеф-Луи Пруст (1754 - 1826)



Джон Дальтон (1766-1844)

Закон кратных соотношений.

непрерывный состав

смеси, а не индивиды

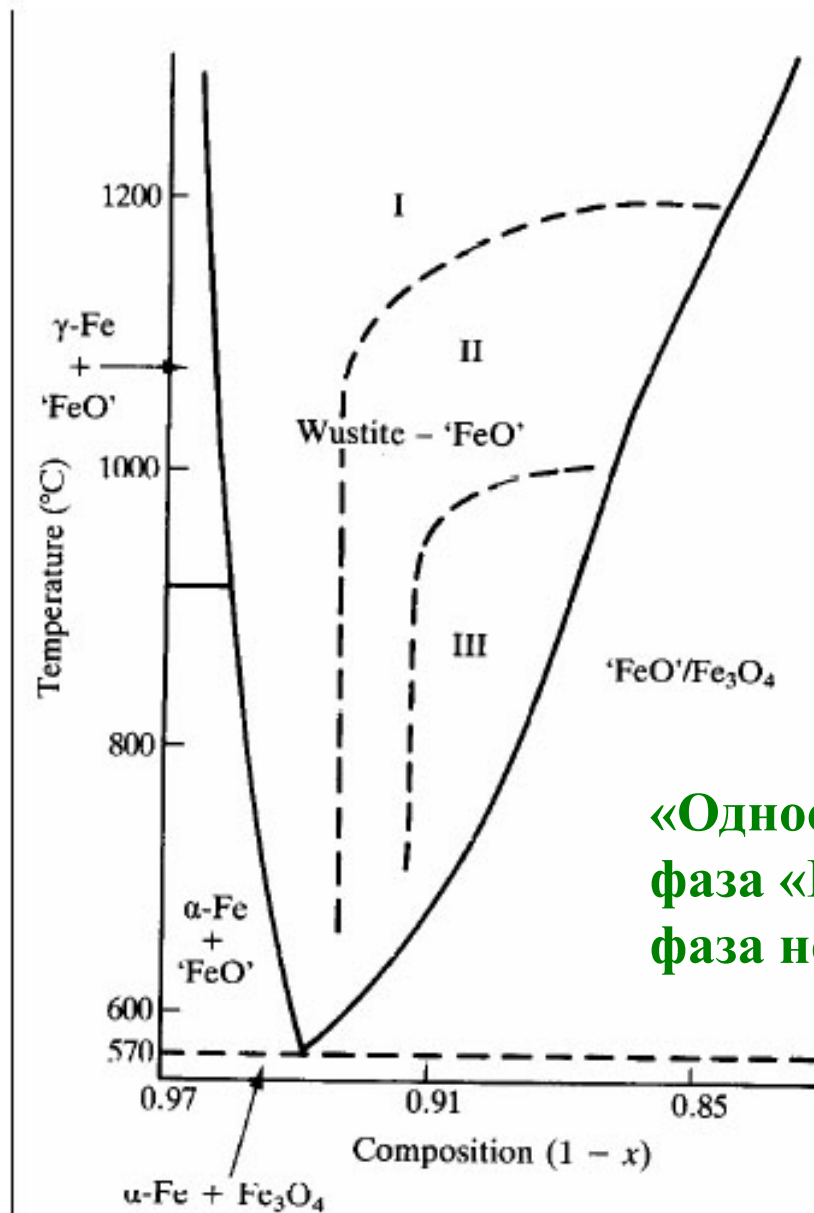
Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения

Направление химических реакций определяется массой, свойствами реагентов и условиями реакции. Состав продуктов должен изменяться непрерывно, т. е. быть переменным.

1801 - 1808 г.г.

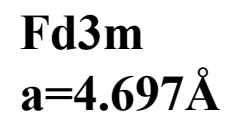
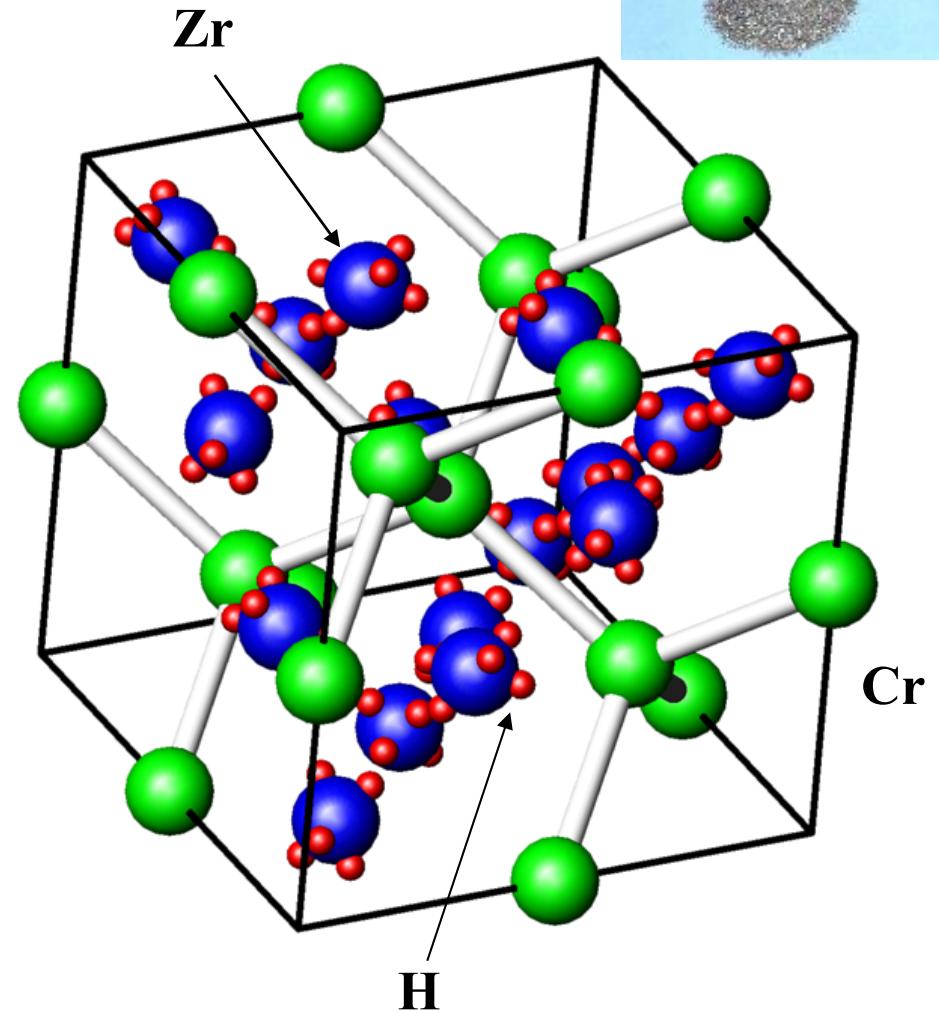
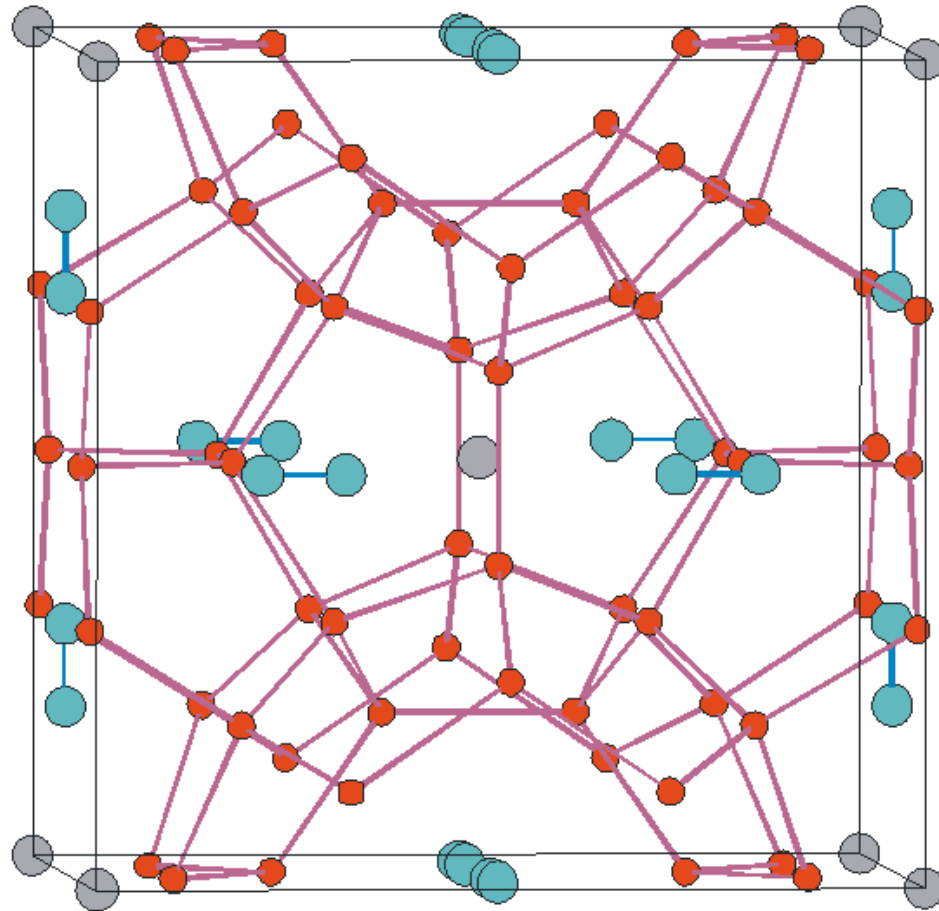


Вюстит

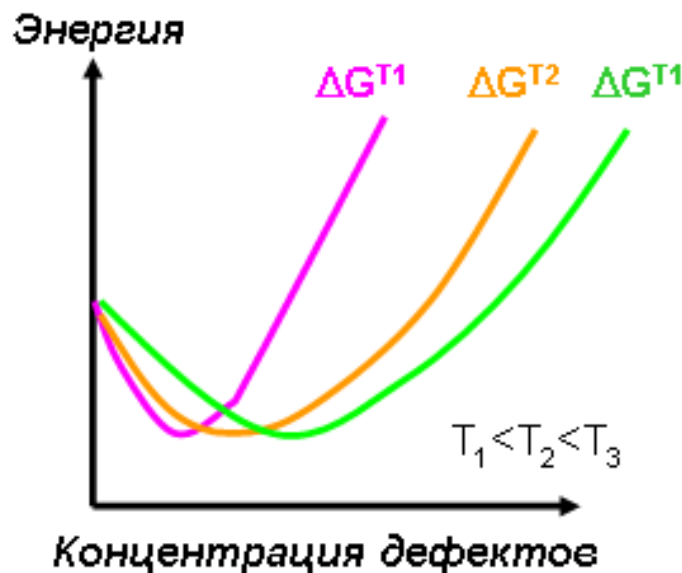
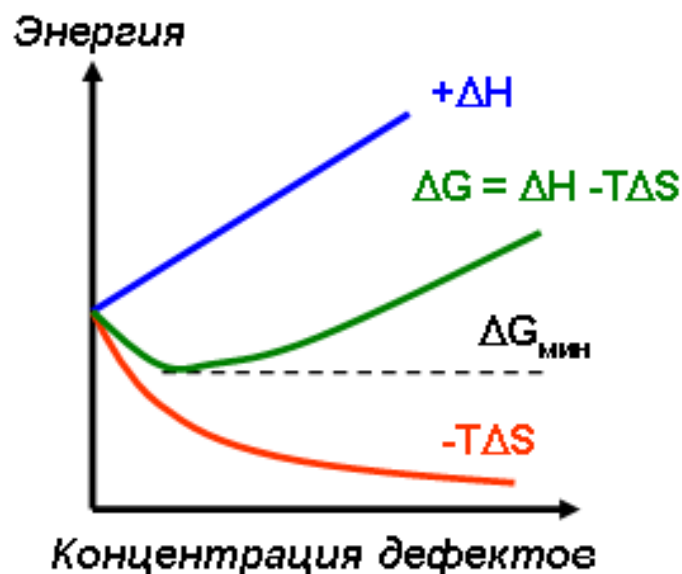


«Односторонняя», «высокотемпературная» фаза «FeO» (идеального состава не существует, фаза неустойчива при комнатной температуре)

Интеркаляты



Дефектность

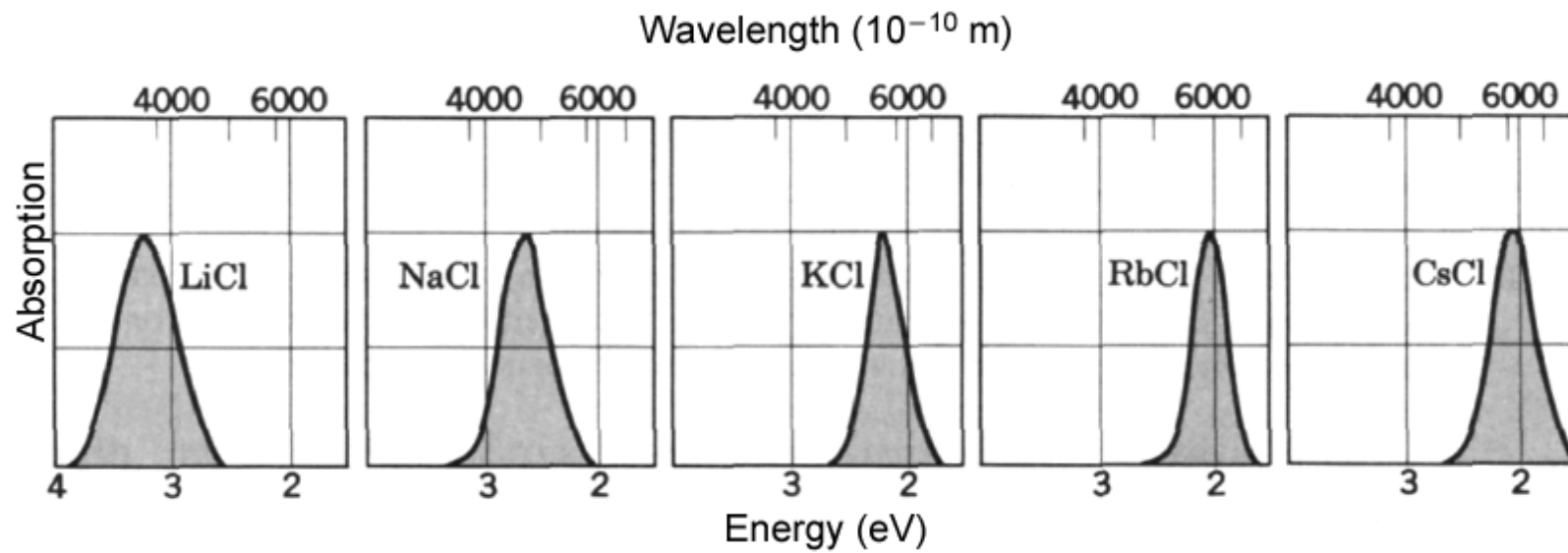
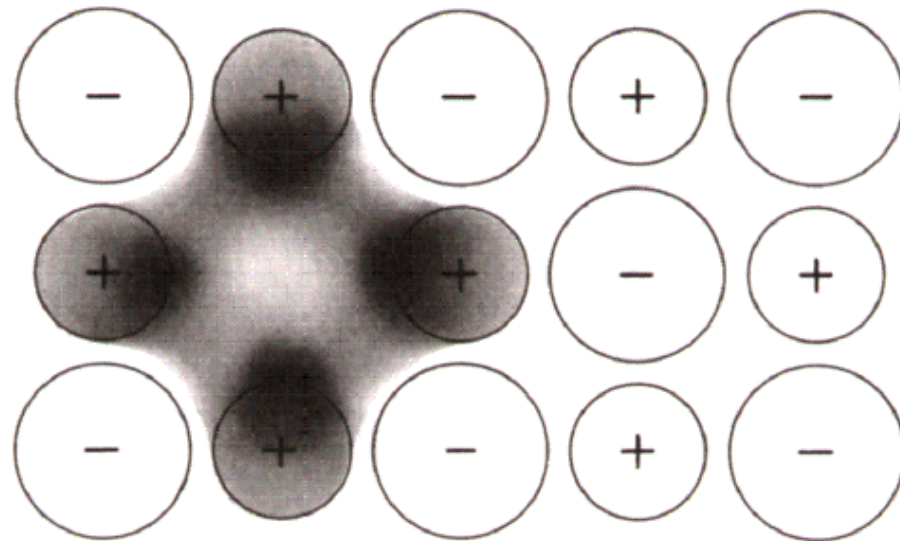


$$S = k \ln W$$

Идеальных кристаллов не существует. “Кристаллы как люди: именно несовершенства делают их интересными” (Colin Humphreys).

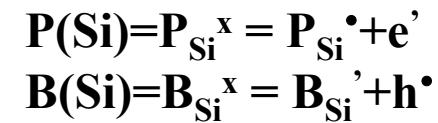
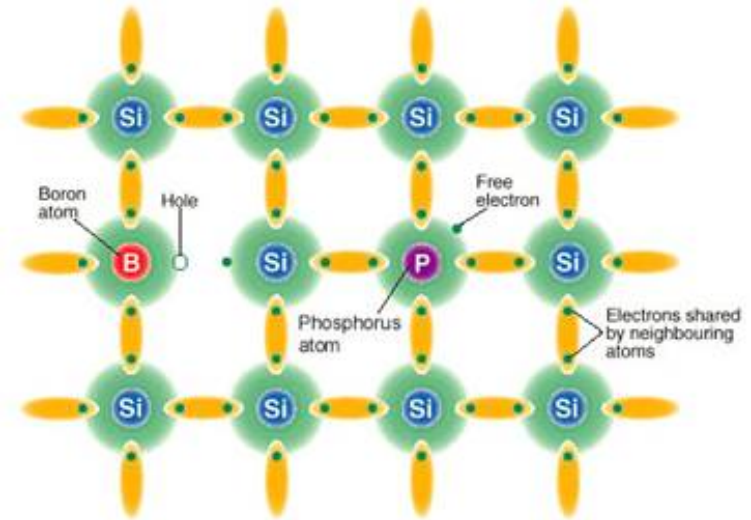
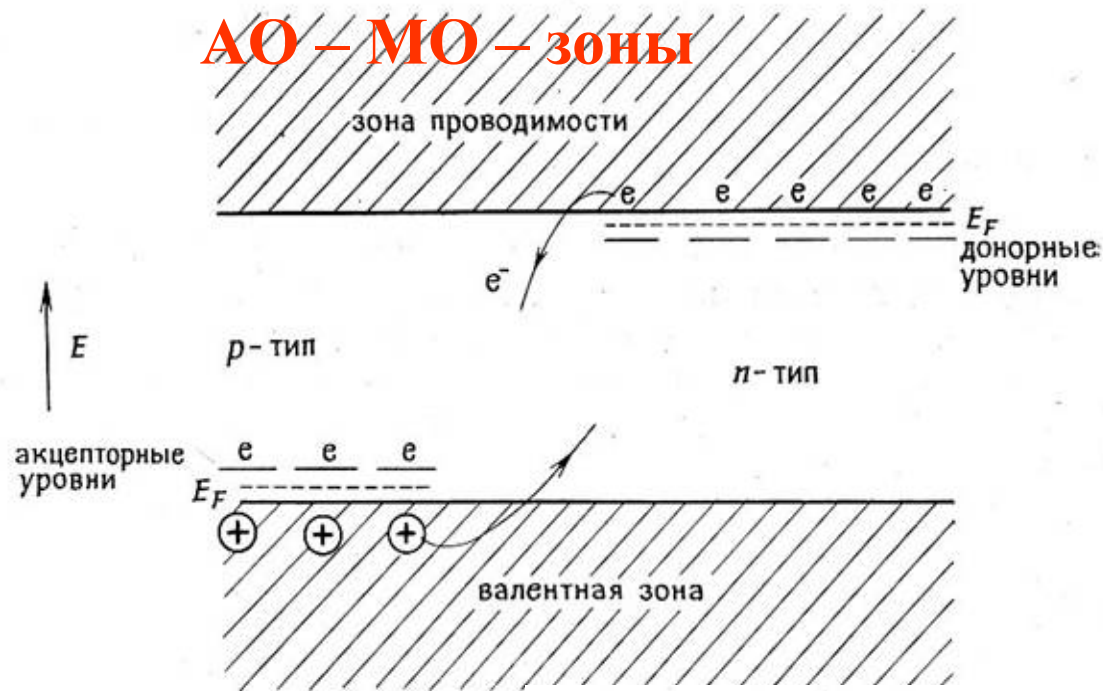
Большинство свойств материалов определяются дефектами (часто-искусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСП).

F (Faber) - центры

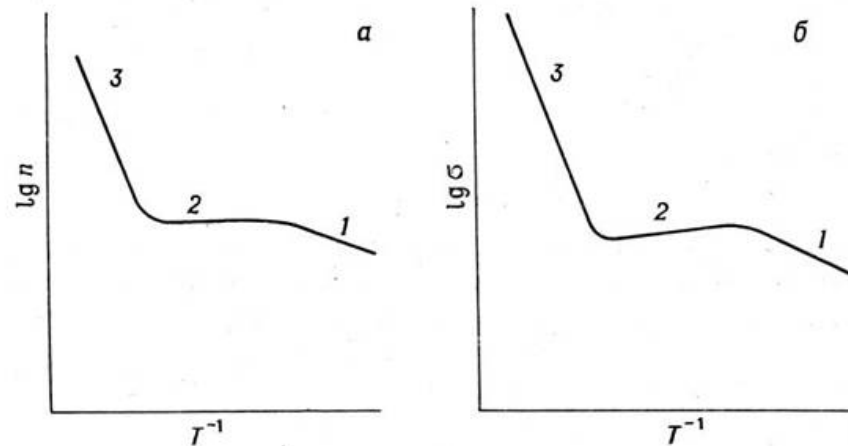


«разрыхляющие» Зонная теория

АО – МО – зоны

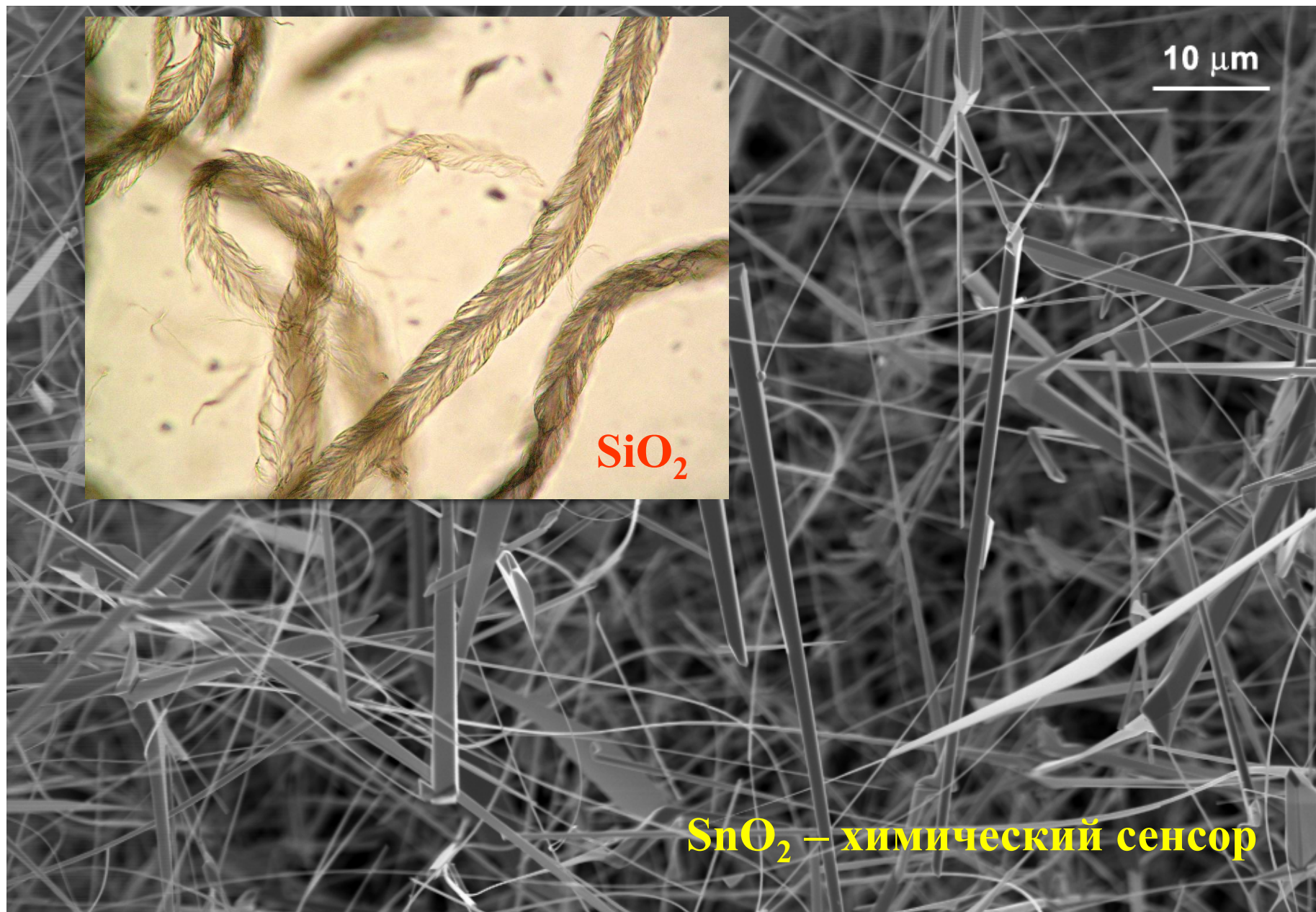


«СВЯЗЫВАЮЩИЕ»



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

Вискеры SnO₂



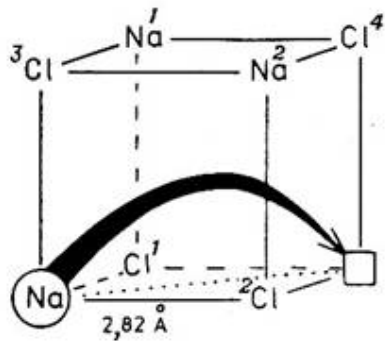


Рис. 13.3. Путь миграции иона Na^+ в NaCl .

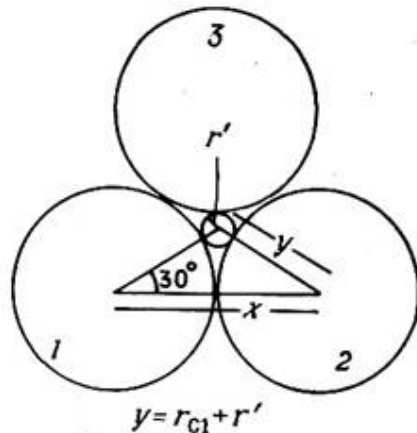
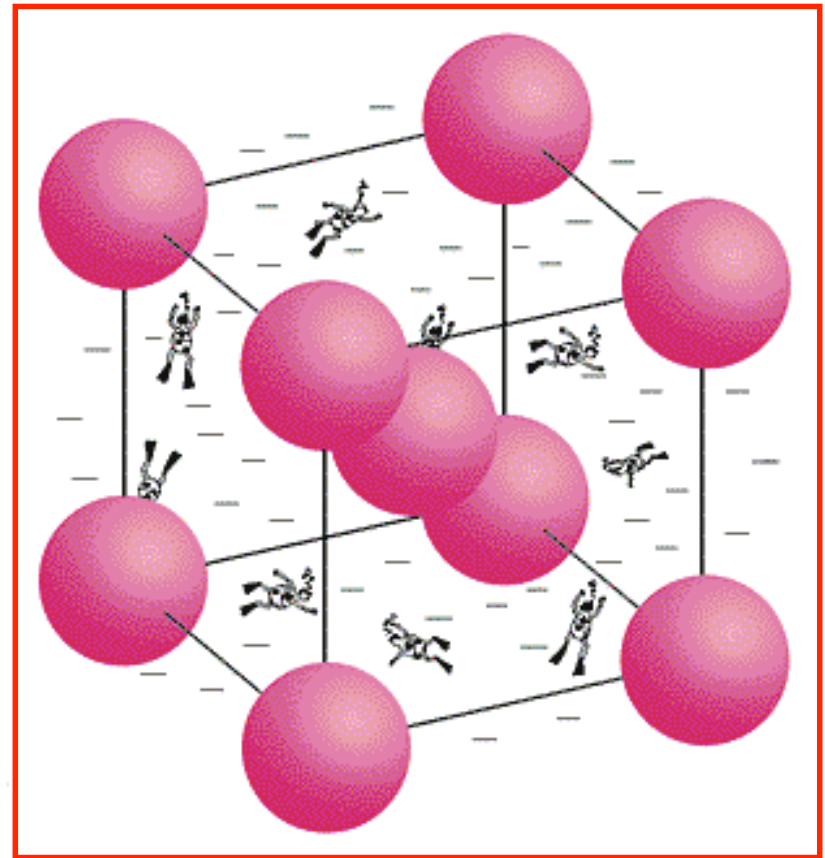
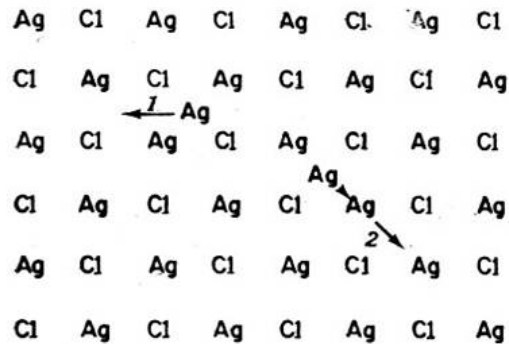


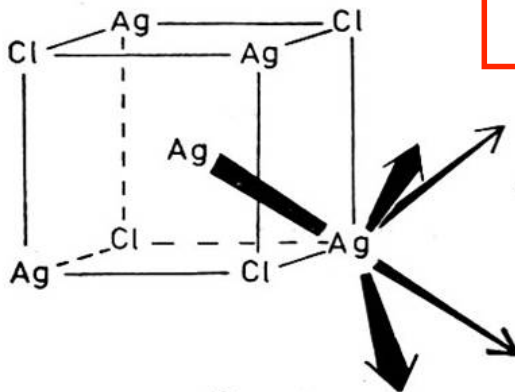
Рис. 13.4. Треугольное междузие, через которое должен проходить перемещающийся ион Na^+ в NaCl . r' — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы Cl^- с радиусом $x/2$.



NaCl , дефекты по Шоттки



а



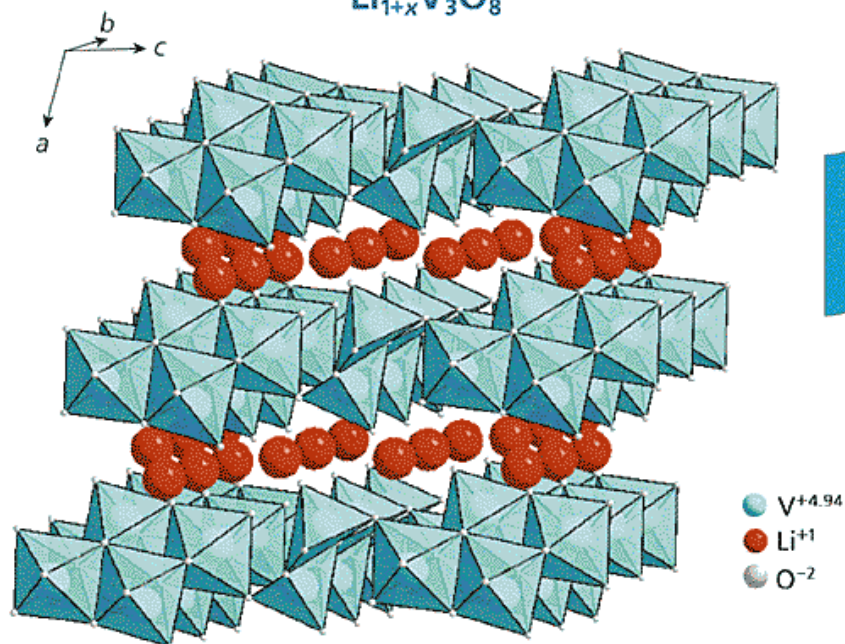
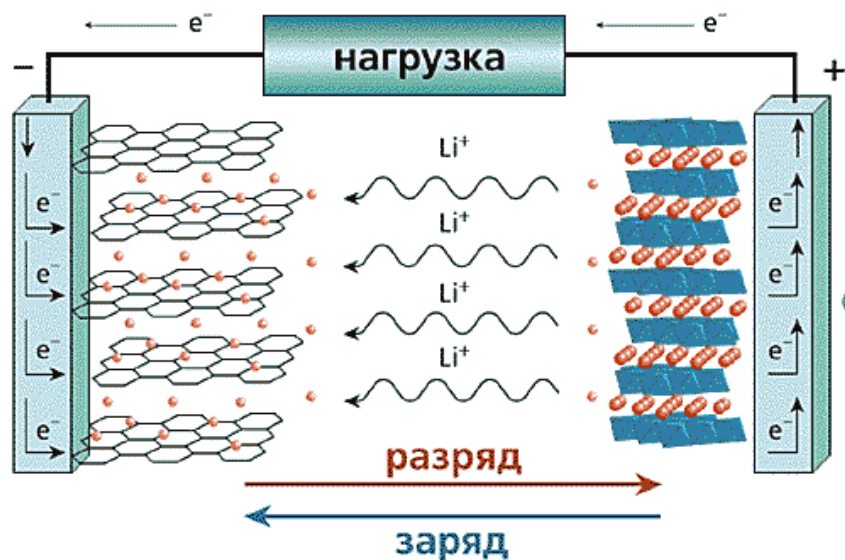
б

Рис. 13.6. Миграция междузельного иона Ag^+ : а — путем прямого перескока из одного междузелья в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междузелье (2); б — возможные направления междузельной миграции иона Ag^+ в AgCl .

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

Диффузия,
миграция...

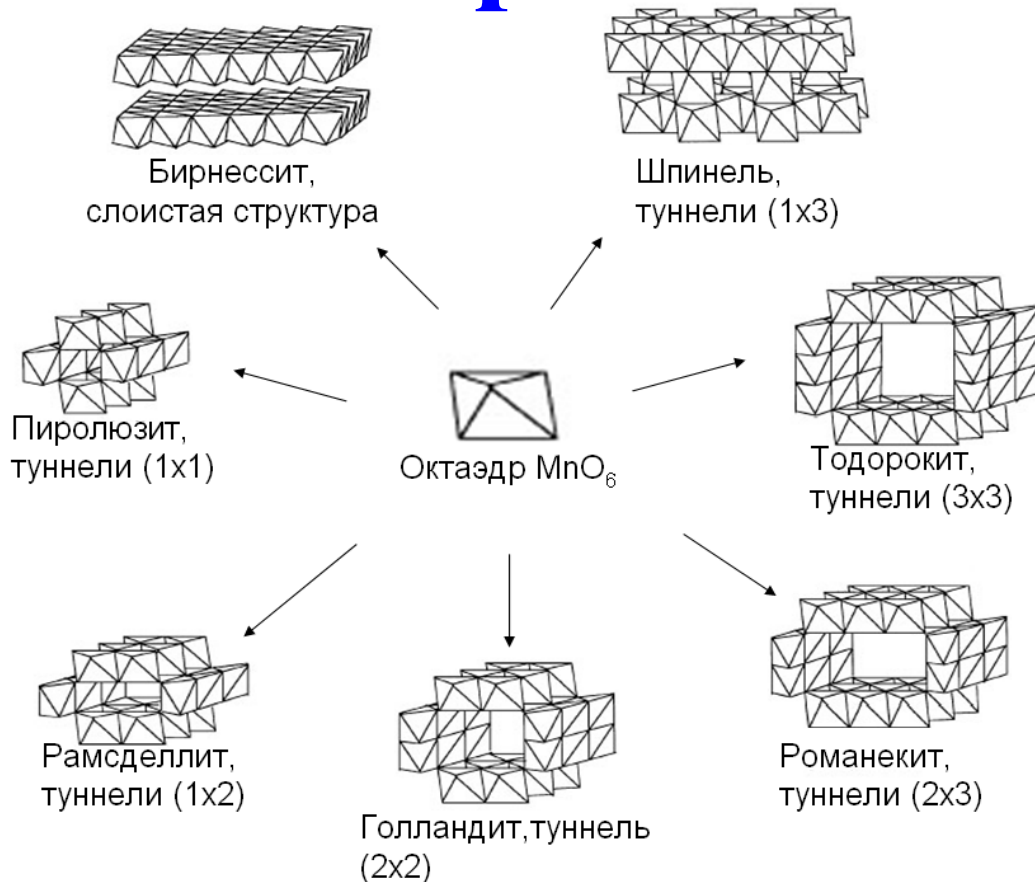
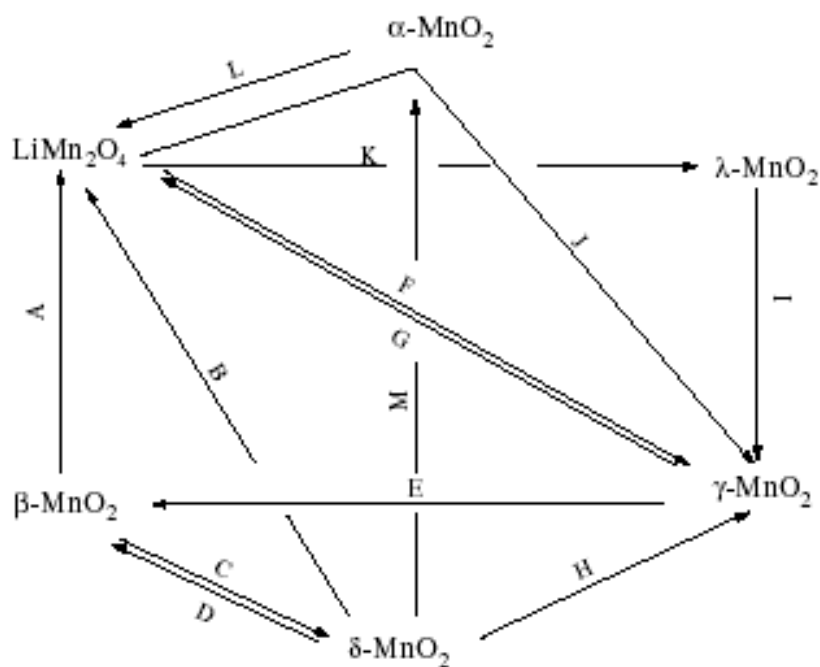
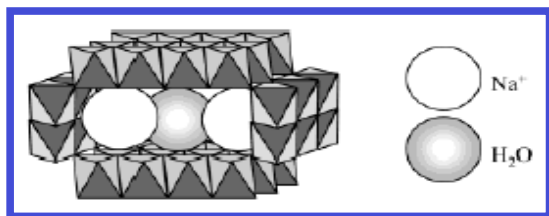
NaCl , дефекты по Френкелю



+

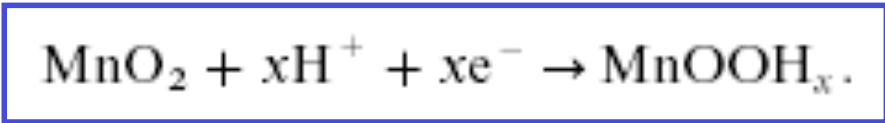
-На аккумуляторы
 -кислородные сенсоры
 -топливные ячейки
 (кислород- и протон-
 проводящие твердые
 электролиты для
 водородной энергетики)

Туннельные оксиды марганца

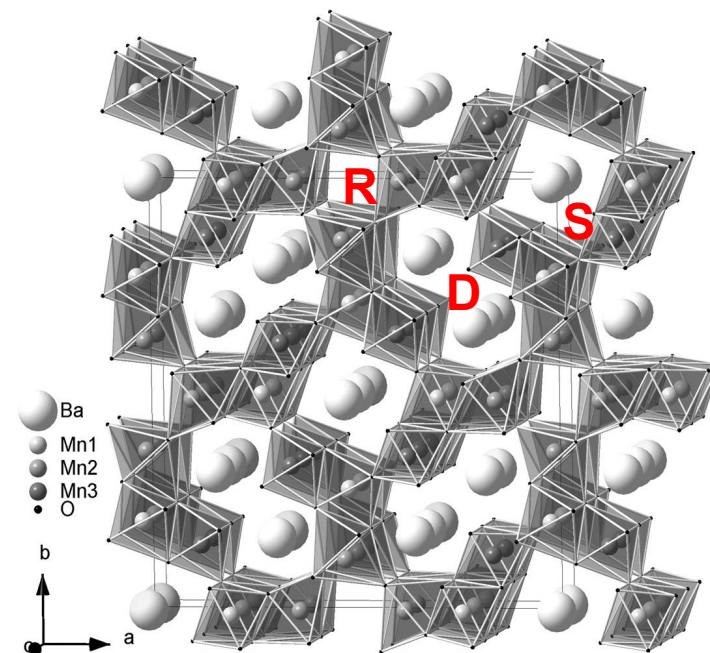
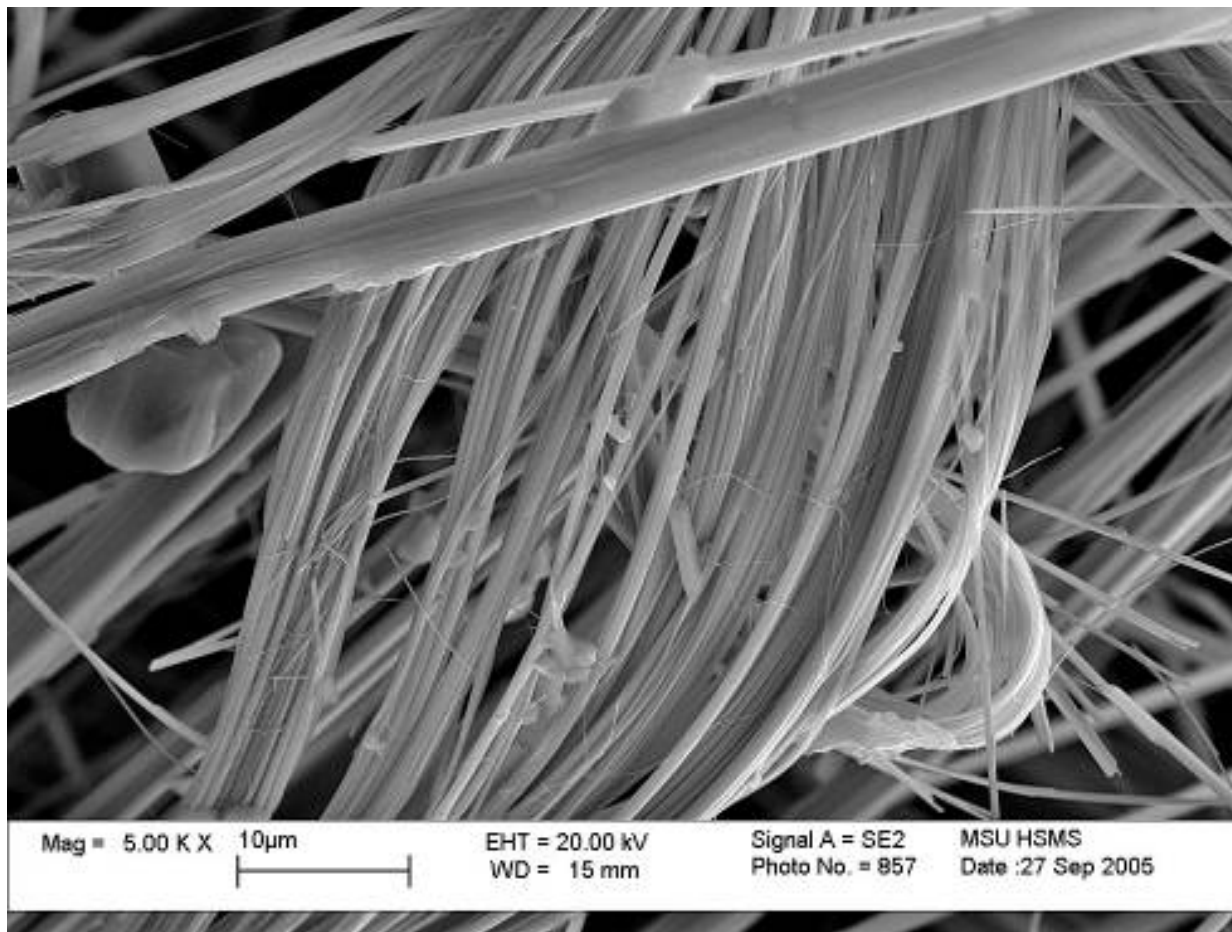


Катодные материалы
Сорбенты
Катализ

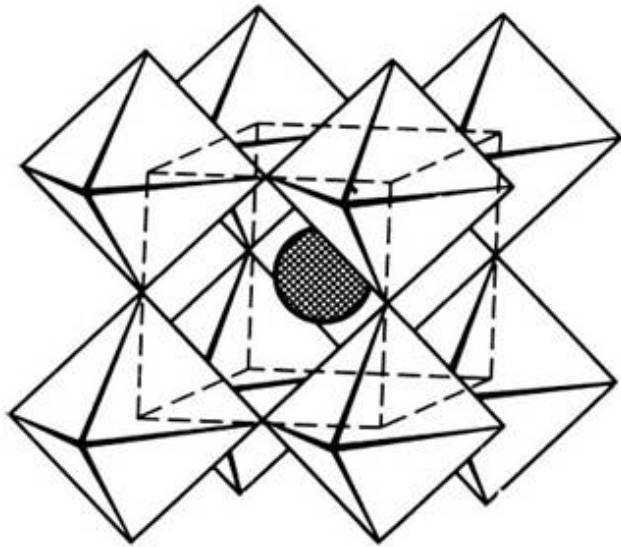
Воздействие кислот или щелочей
 Гидротермальная обработка
 Электрохимический синтез



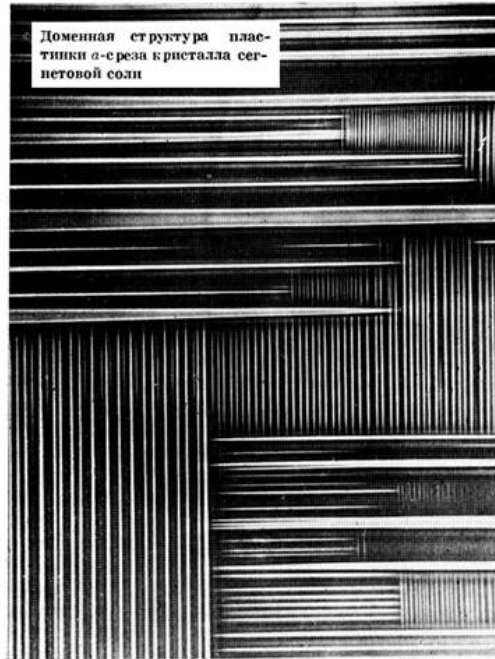
Туннельные структуры



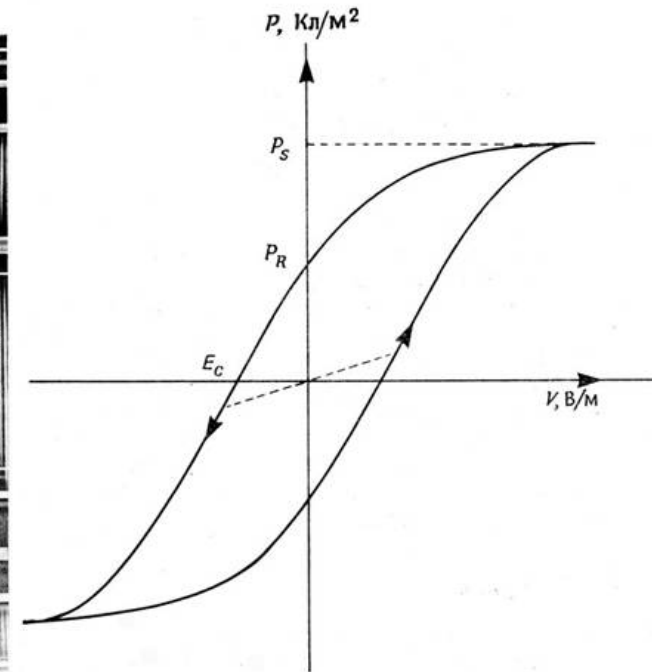
Двойники в сегнетоэлектриках



Идеальная структура типа перовскита ABO_3
 Атомы В находятся в центрах октаэдров, атомы О — в вершинах октаэдров, атом А защирихован



Доменная структура пластинки α -среза кристалла сегнетовой соли



Петля гистерезиса для типичного сегнетоэлектрика. Штриховая линия, проходящая через начало координат, показывает поведение обычного диэлектрика.

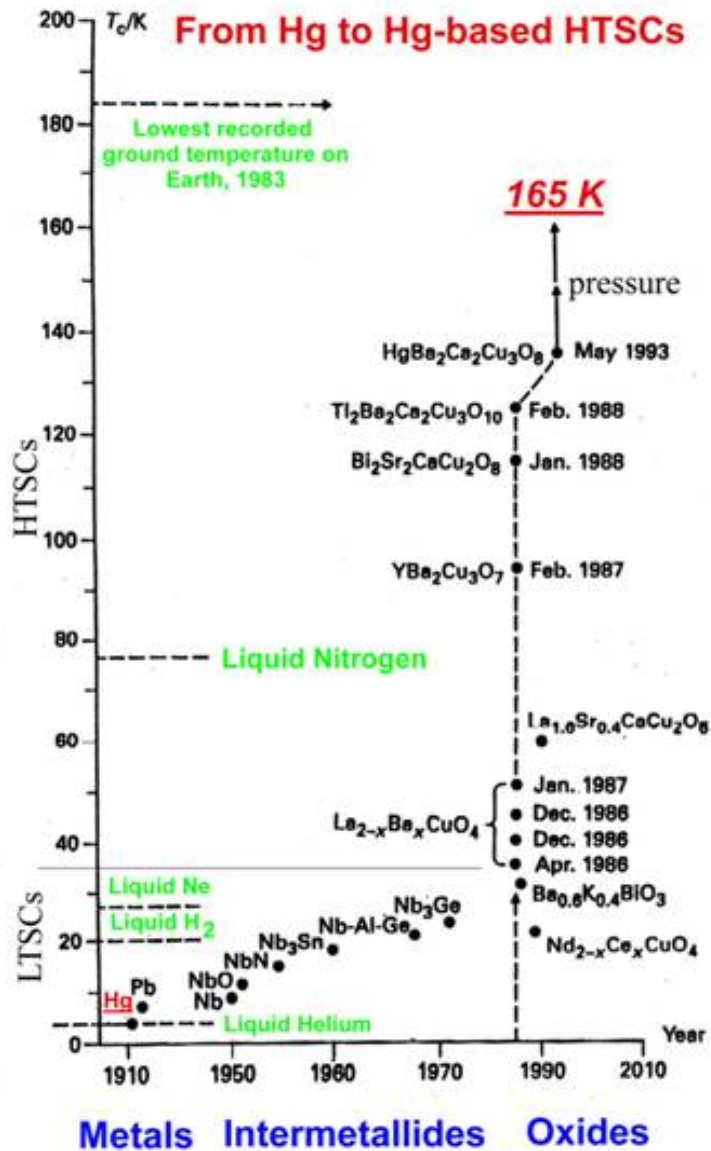
крупные ионы в А-позиции (K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , но не Ca^{2+}), расширяющие решетку, небольшие ионы в В-позиции (Ti^{4+} , Nb^{5+}) внутри кислородных октаэдров — есть свобода смещения внутри октаэдров.

Fe(rromagnetic)
R(andom)
A(ccess)
M(emory)

Тетрагональная модификация:

смещение Ti на $0.13A$, угол $171^{\circ}28'$ — поляризация вдоль оси 4 порядка

Открытие ВТСП



E.V. Антипов, С.Н. Путилин и др.:

Hg-ВТСП

$T_c \sim 4 + 130 \text{ K}$



J.G. Bednorz, K.A. Muller
Nobel Prize 1987

“химическая”

ЭВОЛЮЦИЯ

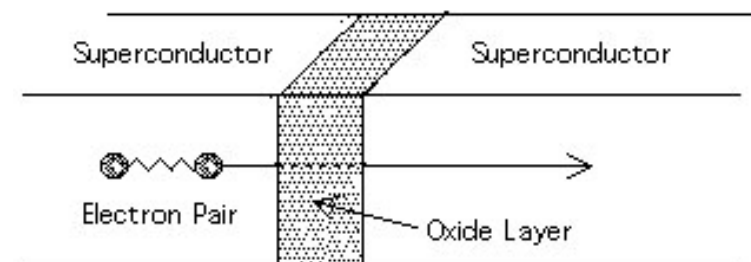
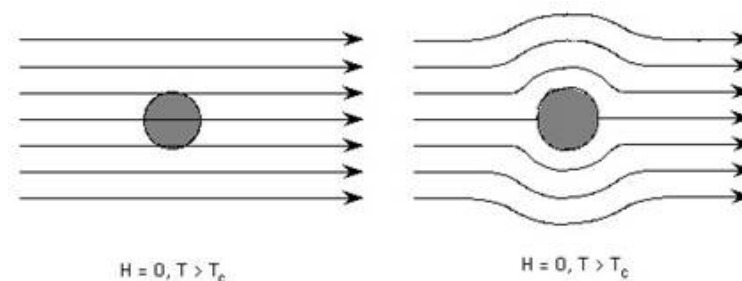
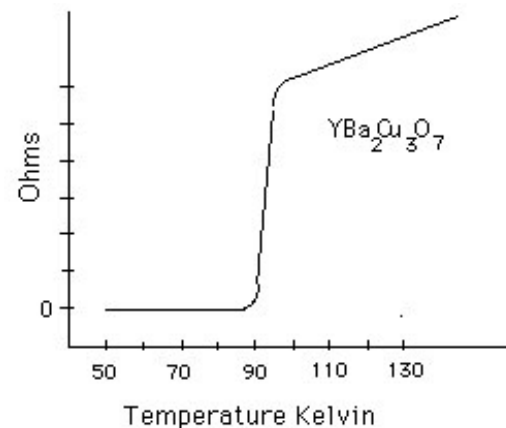
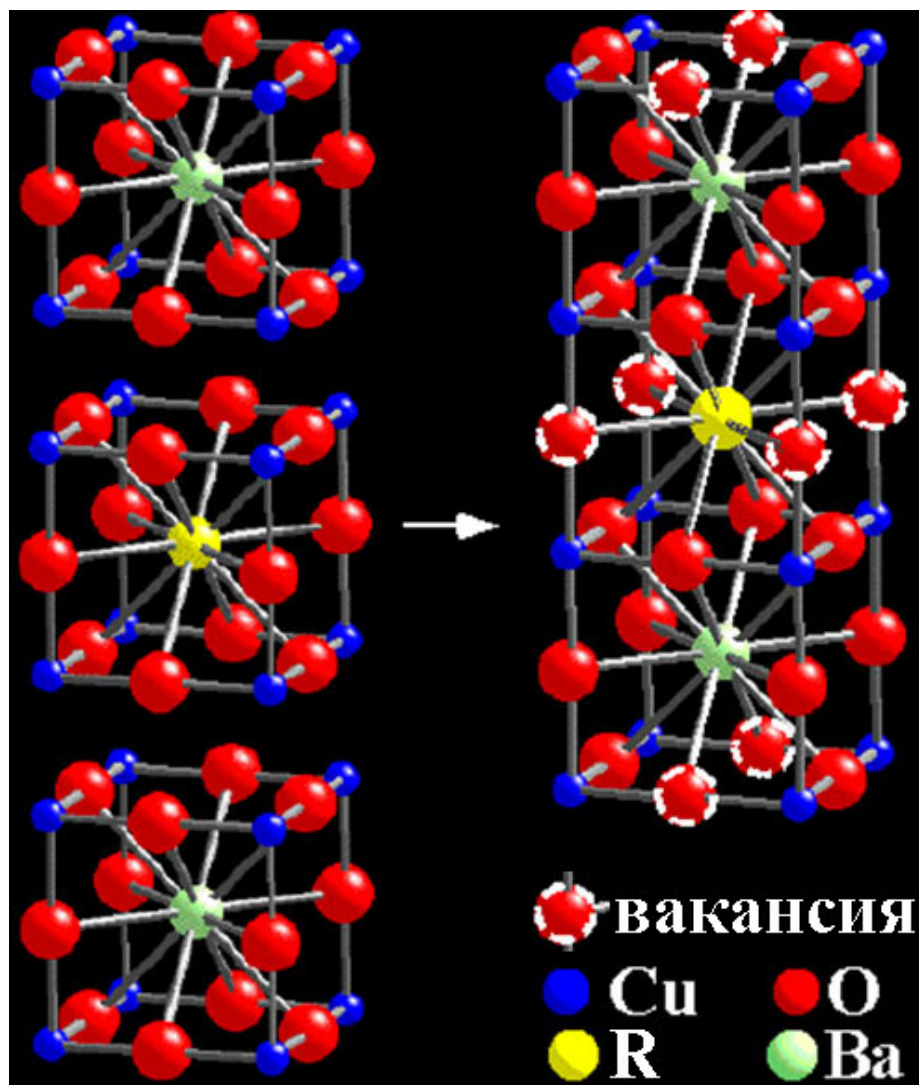


Kamerling Onnes:

Жидкий He, “плохой металл” Hg

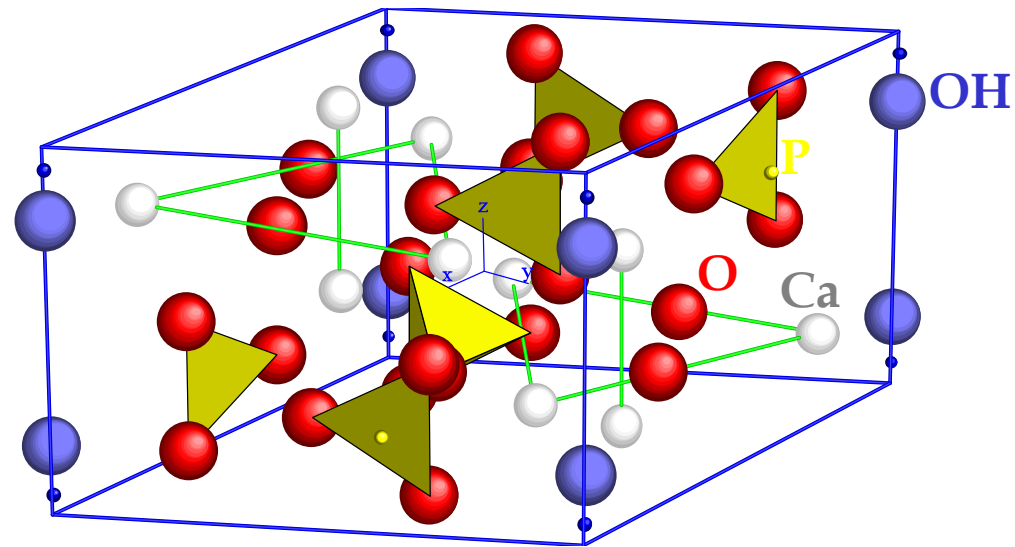
$T_c \sim 4 \text{ K}$

Сверхпроводники (ВТСП)

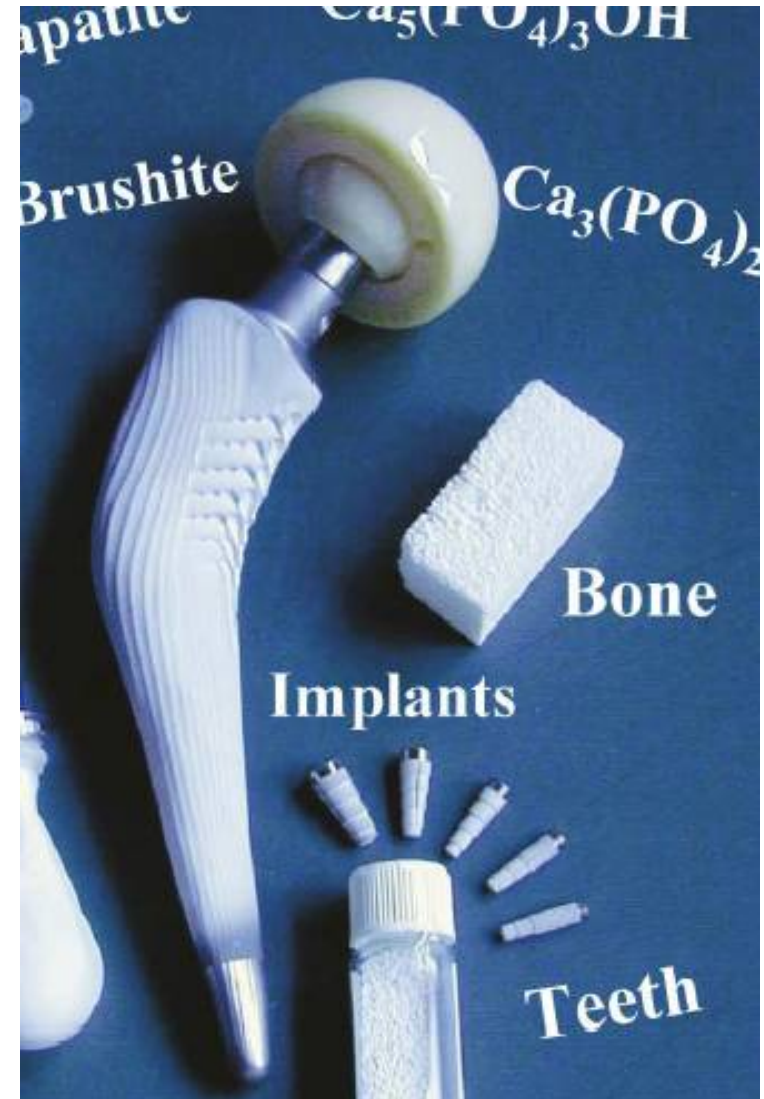
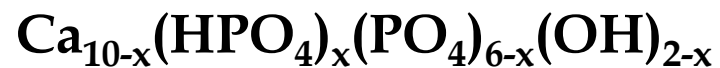


Кислород-дефицитные перовскитоподобные фазы с широкими областями катионной и анионной гомогенности и структурно-чувствительными свойствами

Гидроксилапатит

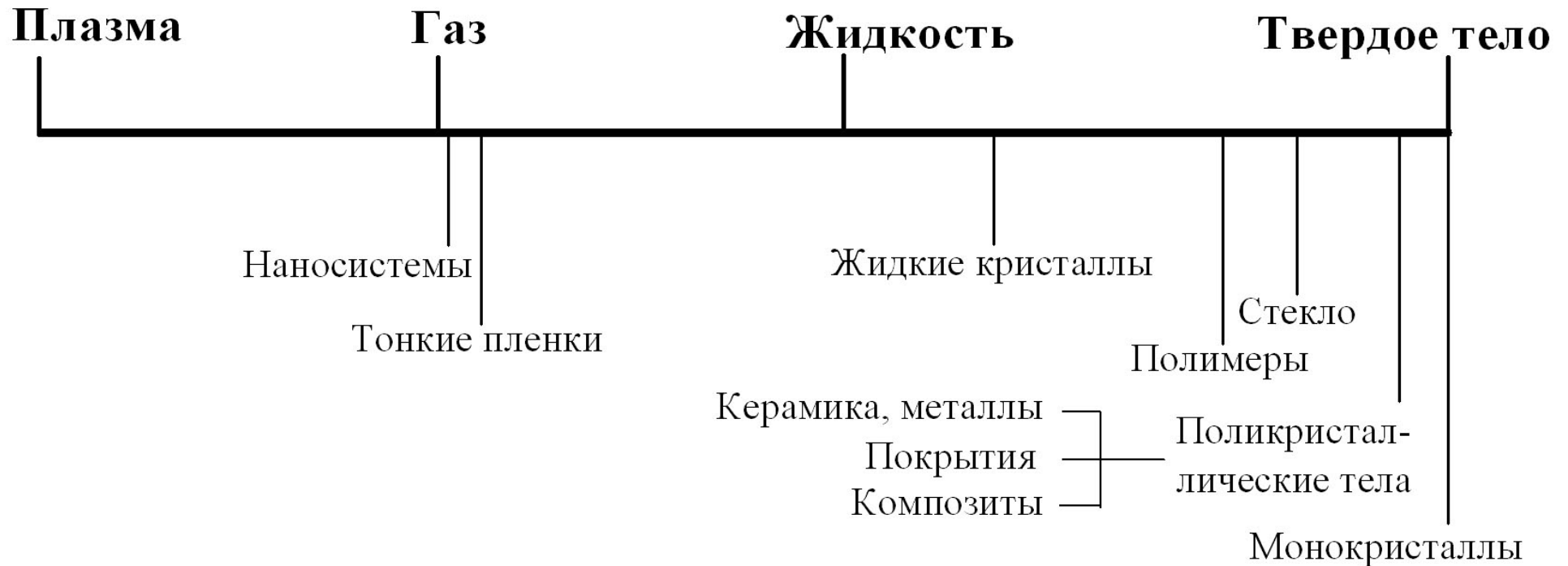


$$P6_3/m \quad a = 9.422 \text{ \AA} \\ c = 6.880 \text{ \AA}$$

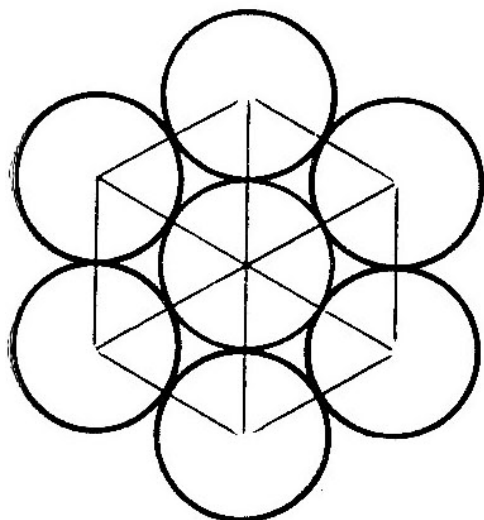


Изменение состава - биосовместимость

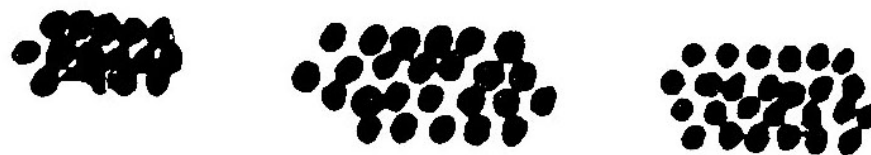
Формы материалов



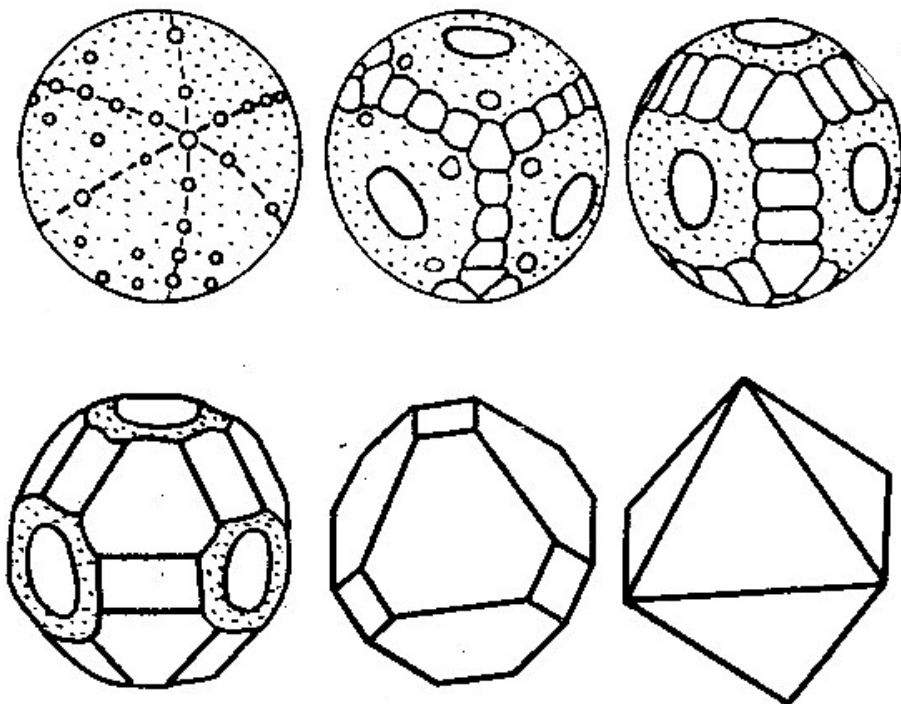
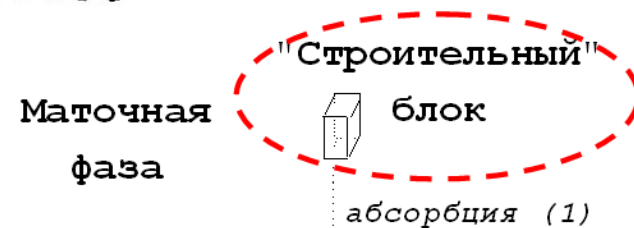
Кристаллы: первые представления



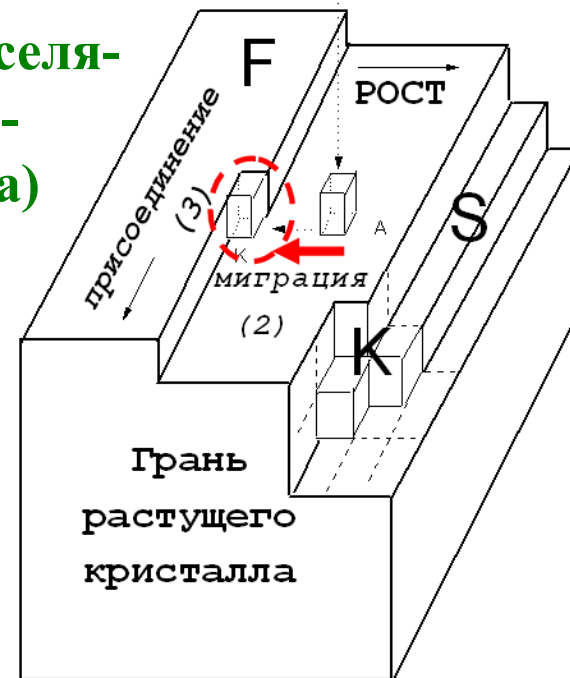
Строение кристаллов селитры из упорядоченно упакованных корпускул (М.В.Ломоносов, 1749)



Самоогранка кристаллов



Модель Косселя-Странского-Крастанова (1927), (0 К!)



Изумруды



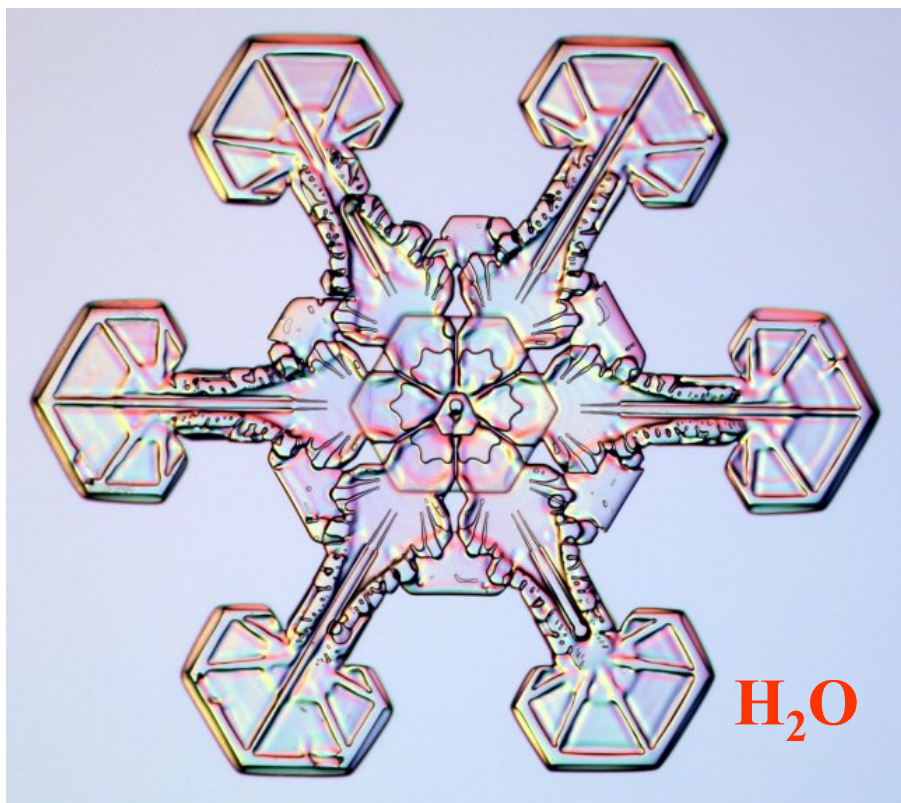
Fig. 17.9. Emerald crystals grown from $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ flux



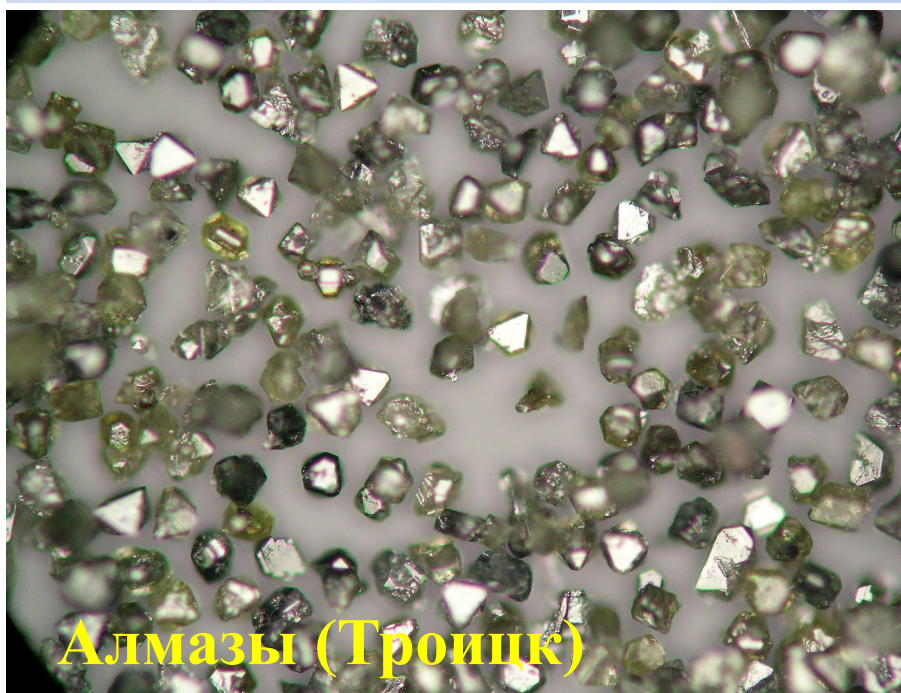
Кварц



Дигидрофосфат калия



H₂O



Алмазы (Троишк)

Метод Чохральского

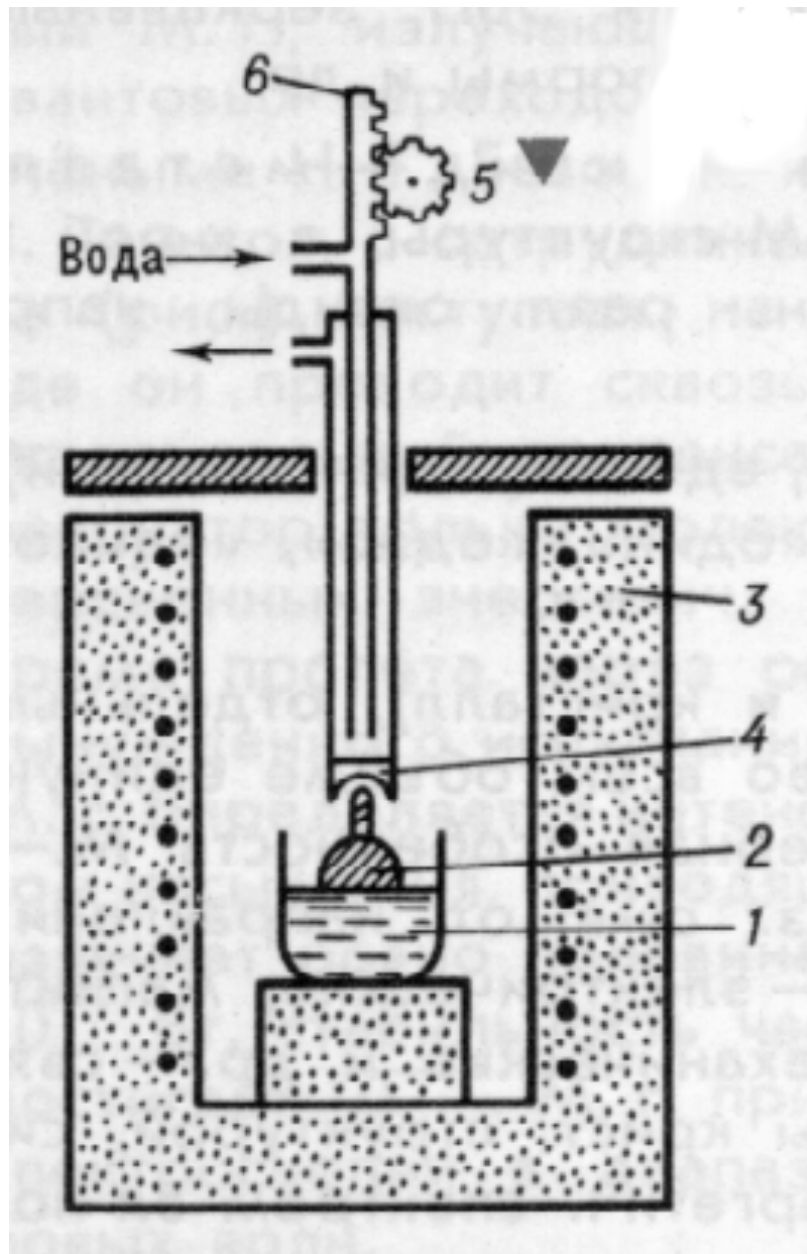


Схема установки для
выращивания
монокристаллов по
методу Чохральского:
1 - тигель с
расплавом,
2 - кристалл,
3 - печь,
4 - холодильник,
5,6 - механизм
вытягивания

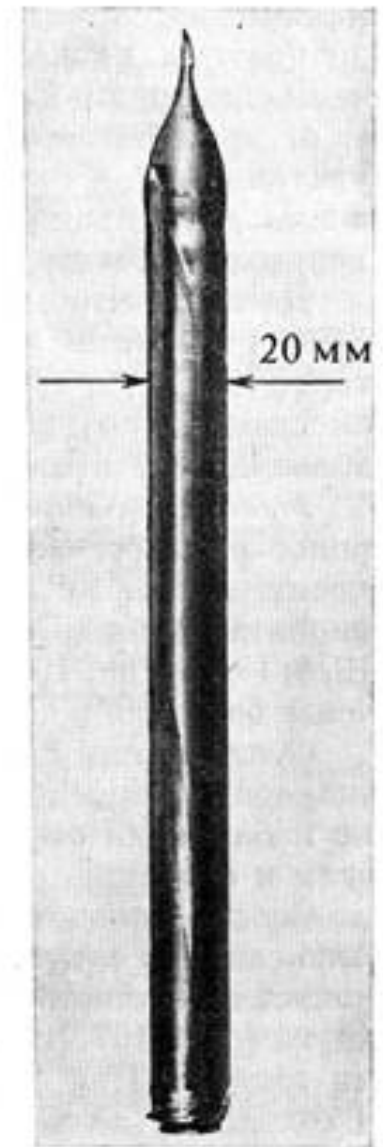
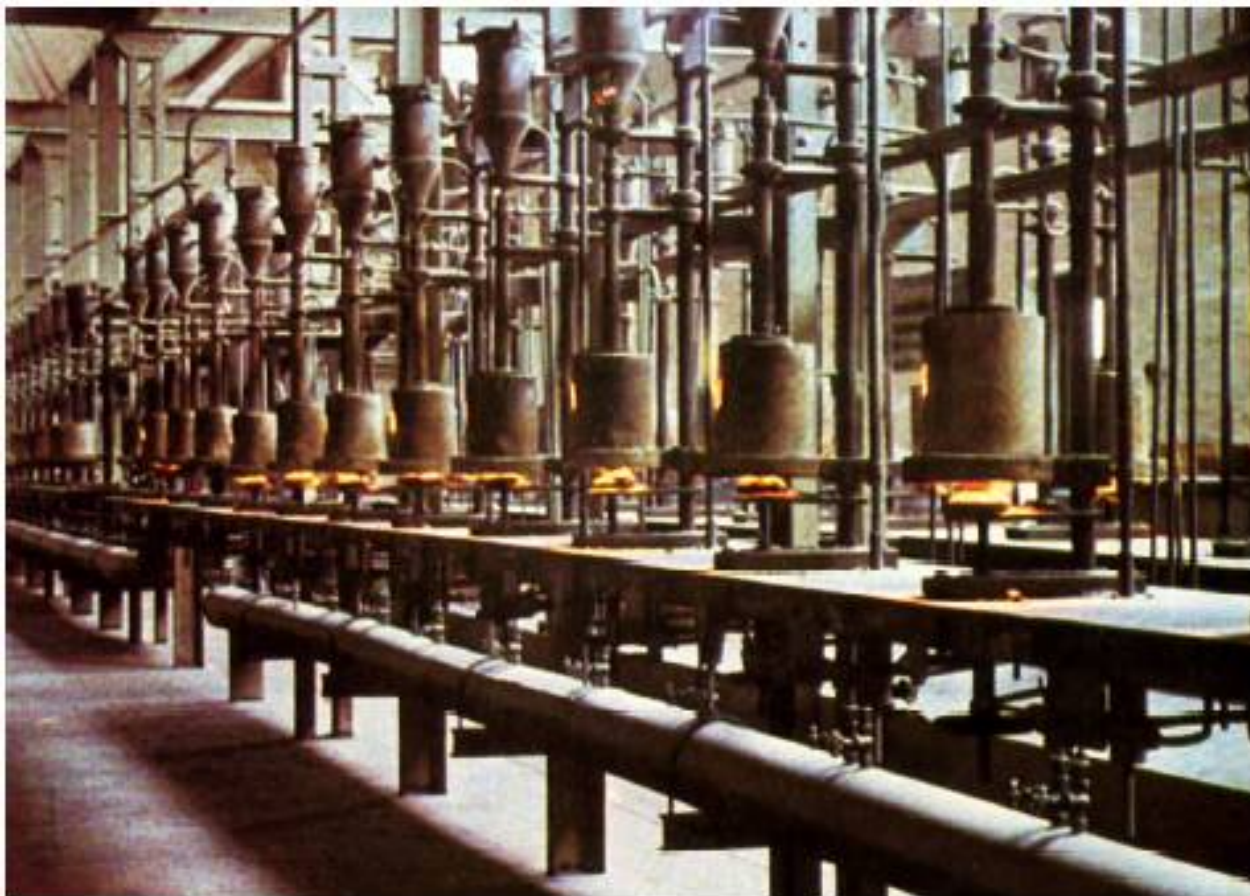


Рис. 196
Монокристалл кремния, вы-
ращенный методом Чохраль-
ского

Рубины (Вернейл)



Иглы для атомно-силовой микроскопии

Пар-жидкость-кристалл

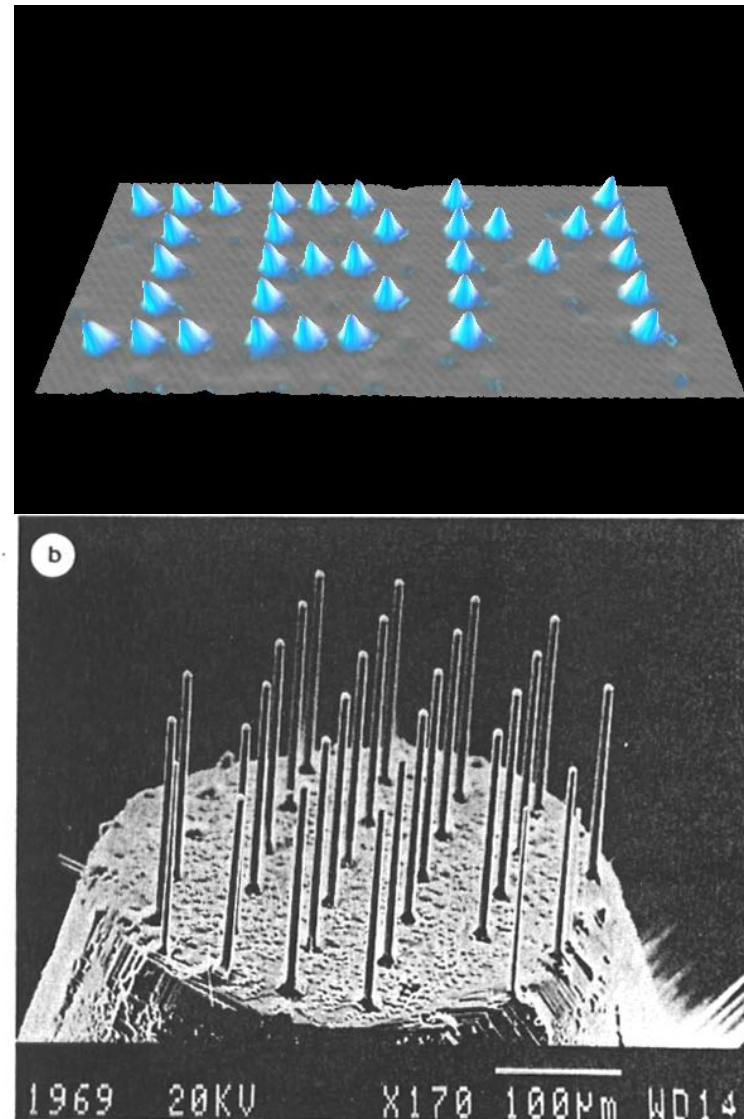
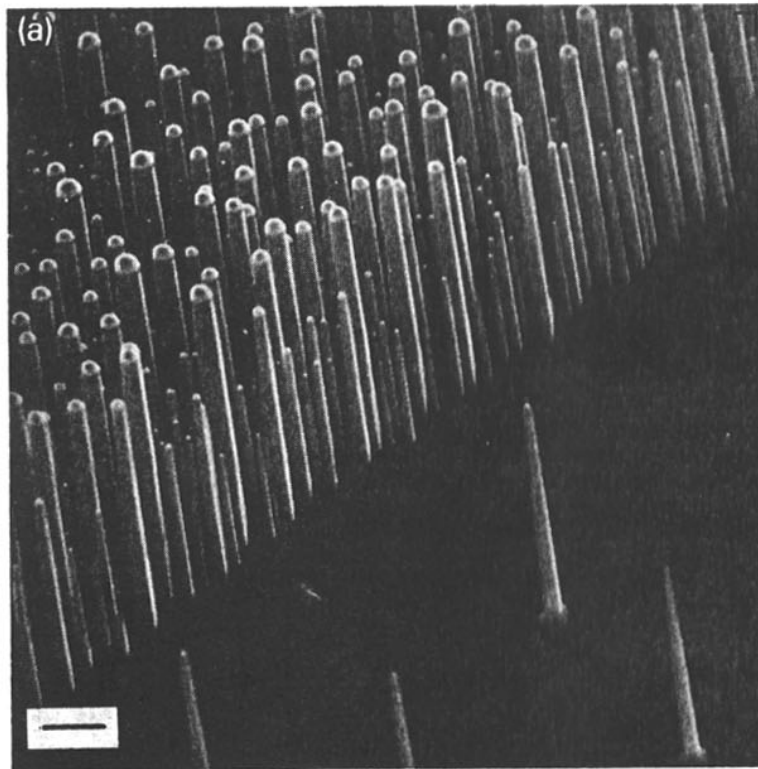
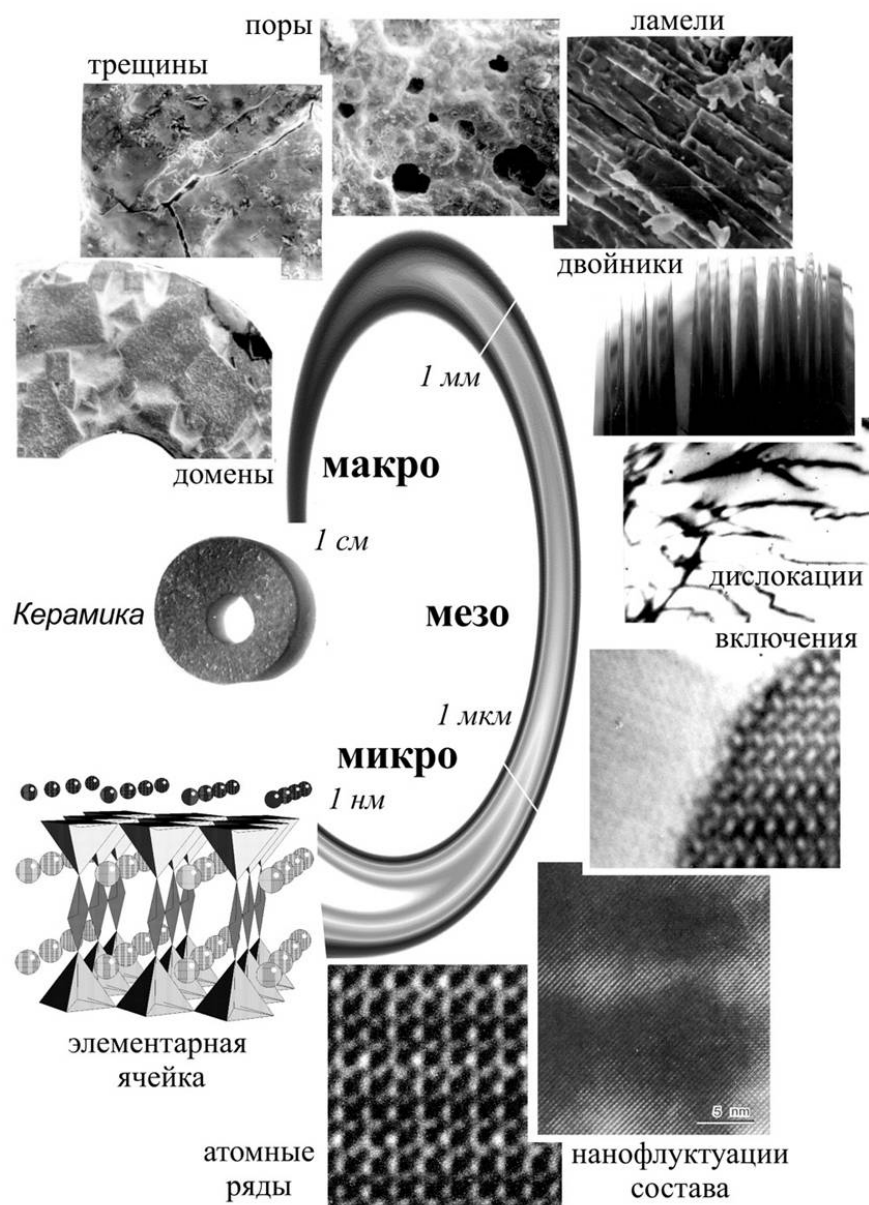


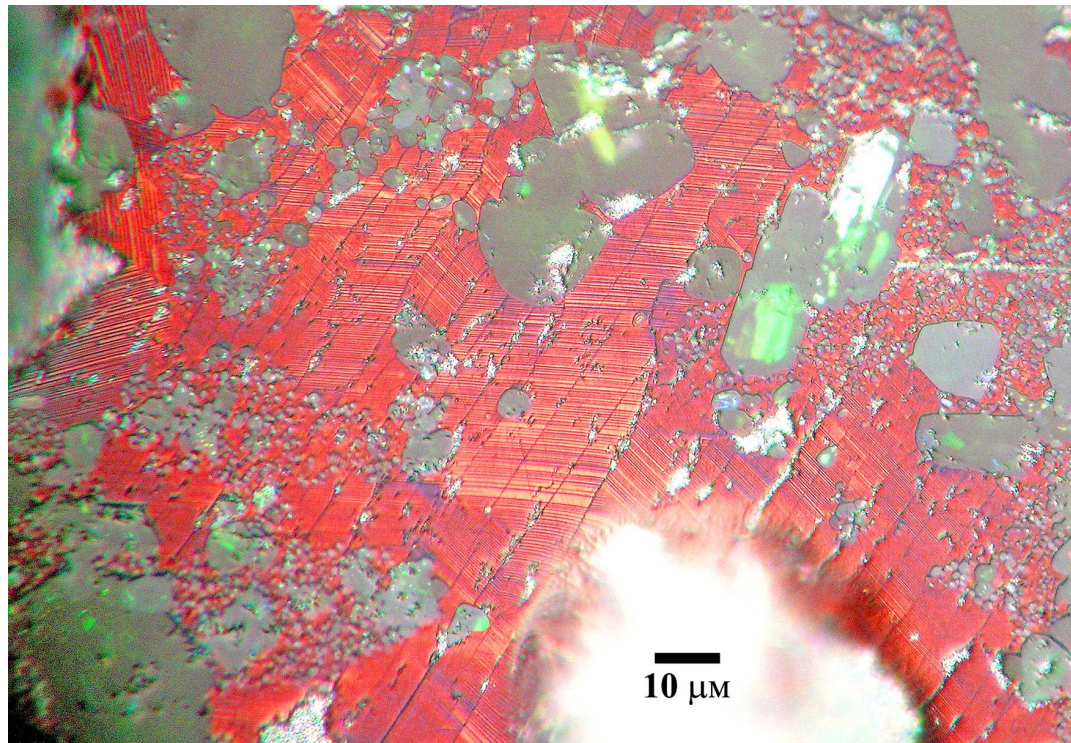
Fig. 1. Silicon whiskers grown by the VLS technique: (a) on a Si(111) wafer; the liquid-forming metal was deposited onto the substrate as a continuous film, the scale bar represents $2 \mu\text{m}$; (b) on a Si(111) rod; the metal was deposited as a regular set of spots by evaporation through a mask; accordingly, a regular array of whiskers was grown.

Крупнокристаллическая керамика



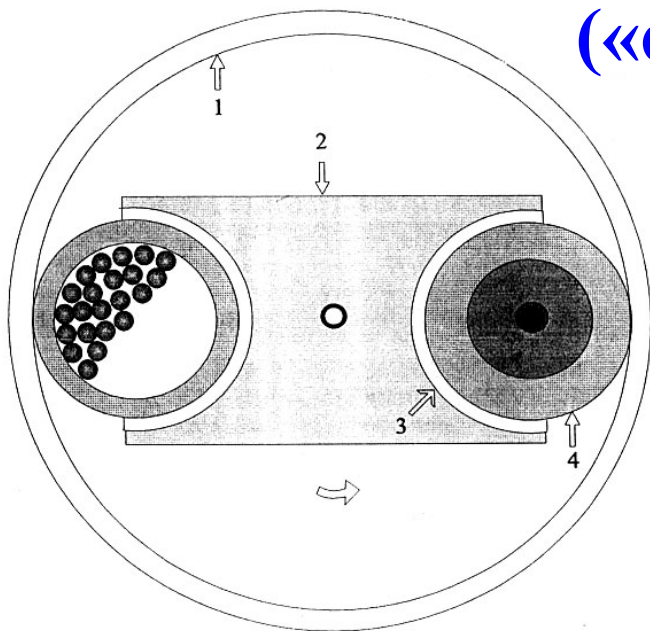
Кристалл: *состав+бездефектность (T_c)*
Керамика: *форма+дефекты ($J_c, J_c(B)$)*

- ✓ Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микро-трещины, нанофлуктуации состава)
- ✓ «Чистые» межзеренные границы
- ✓ Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)

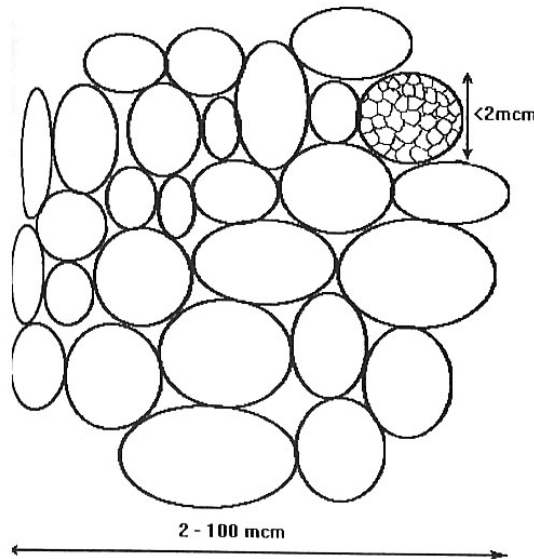


Помол-формование-спекание

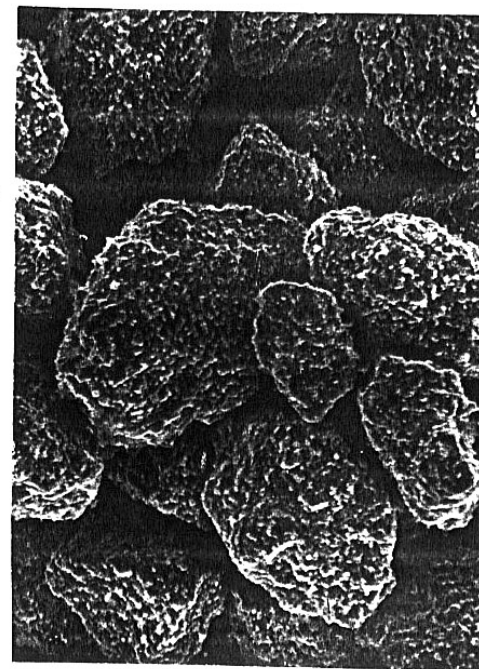
(«обычная» керамика)



Мельница планетарного типа

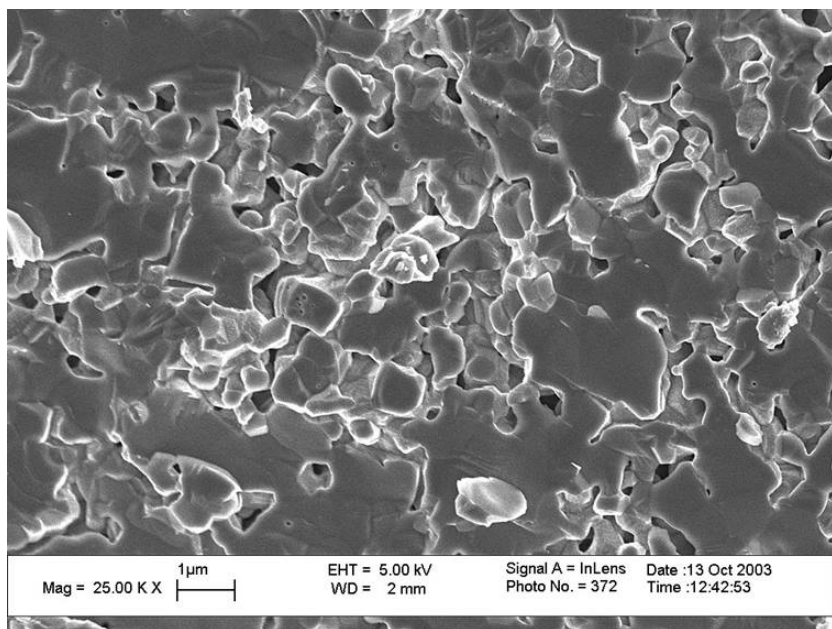


Агрегаты субмикронных частиц



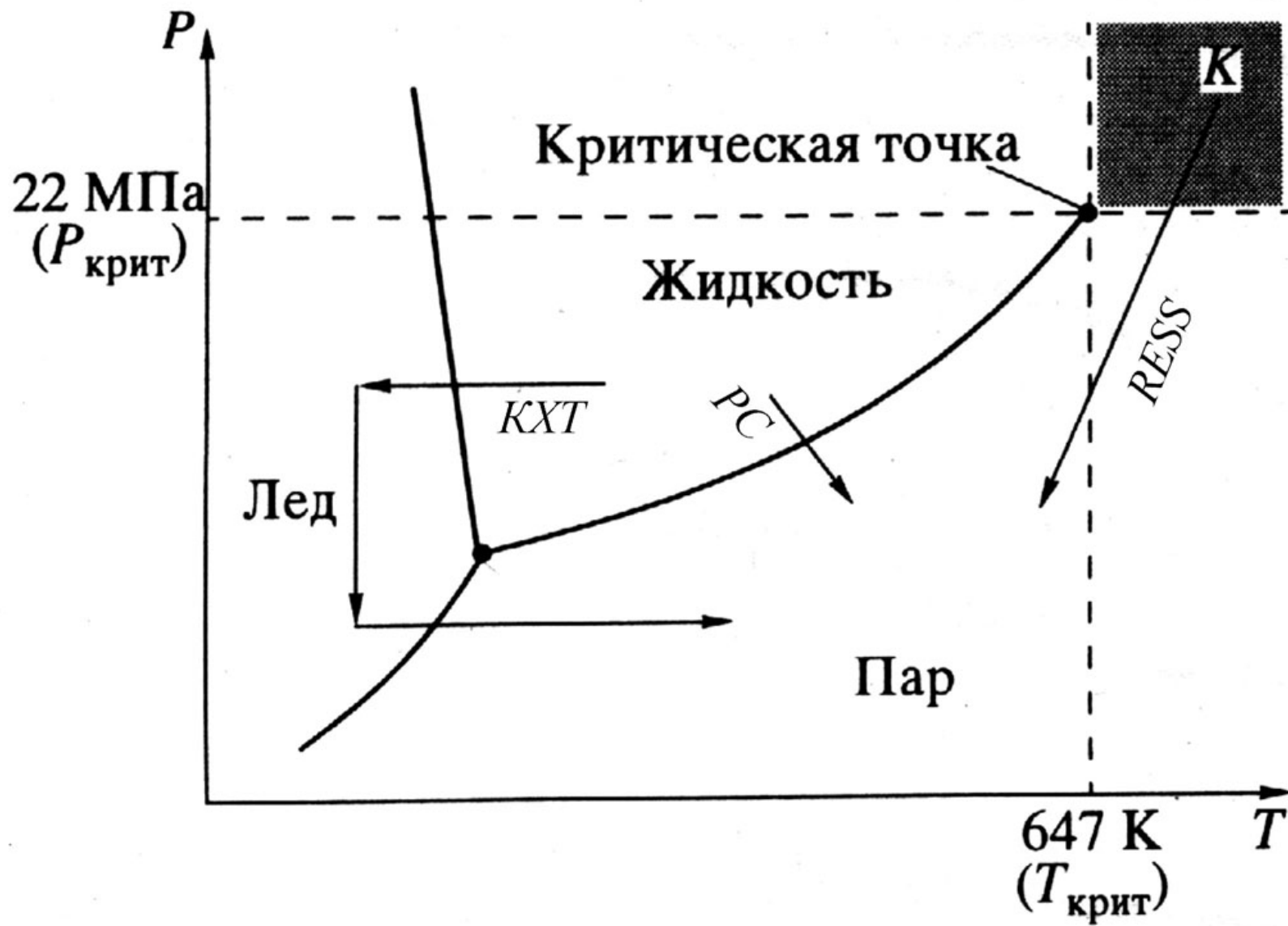
спекание

формование



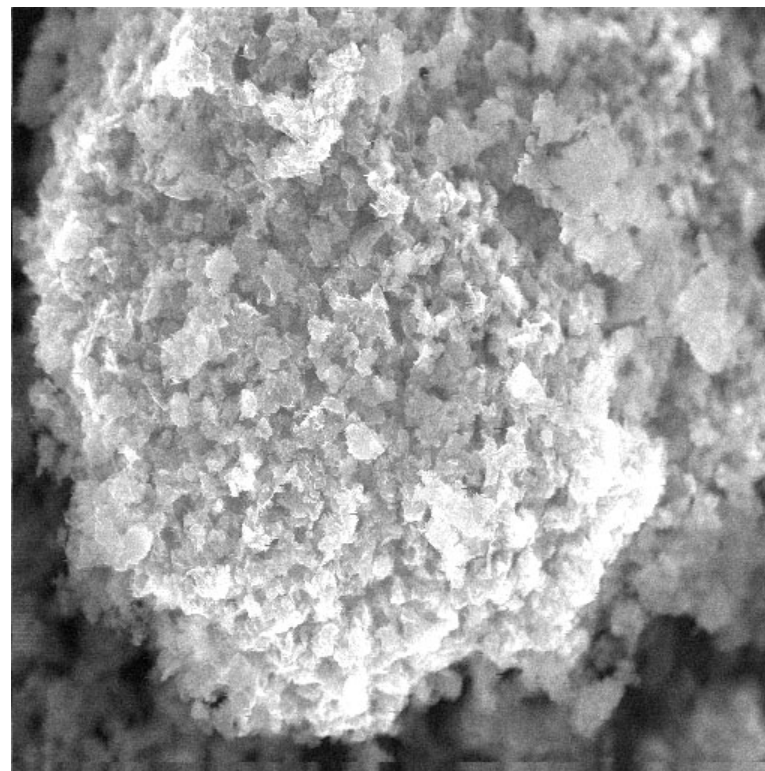
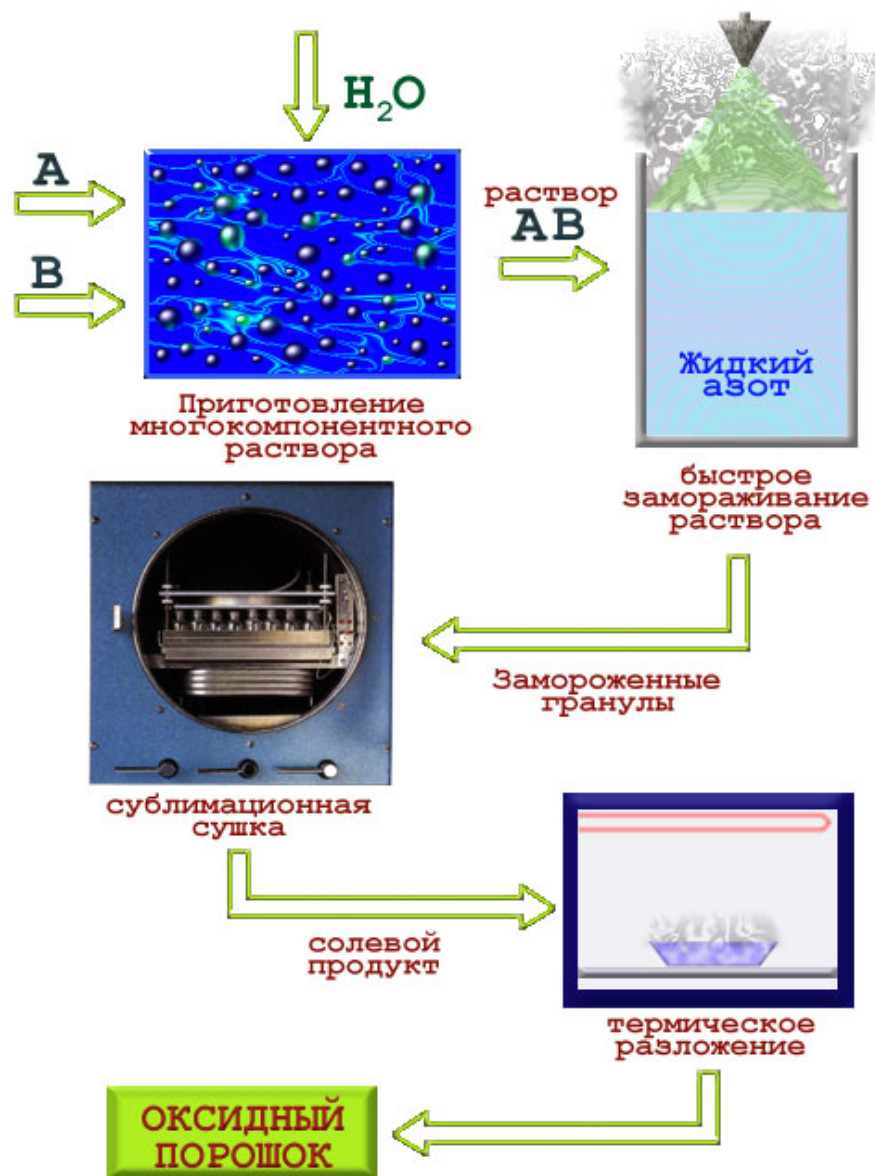
«зерна»+перешейки+поры

Методы химической гомогенизации



Сублимационная сушка

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



Золь-гель метод

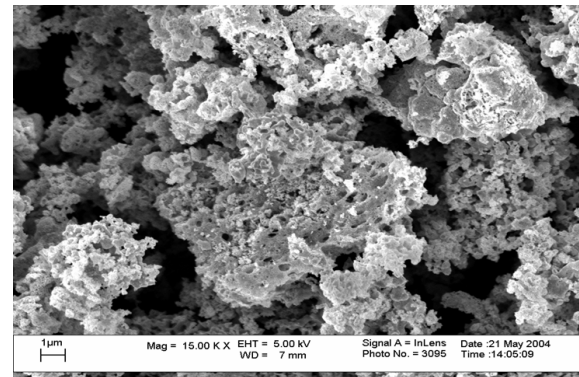
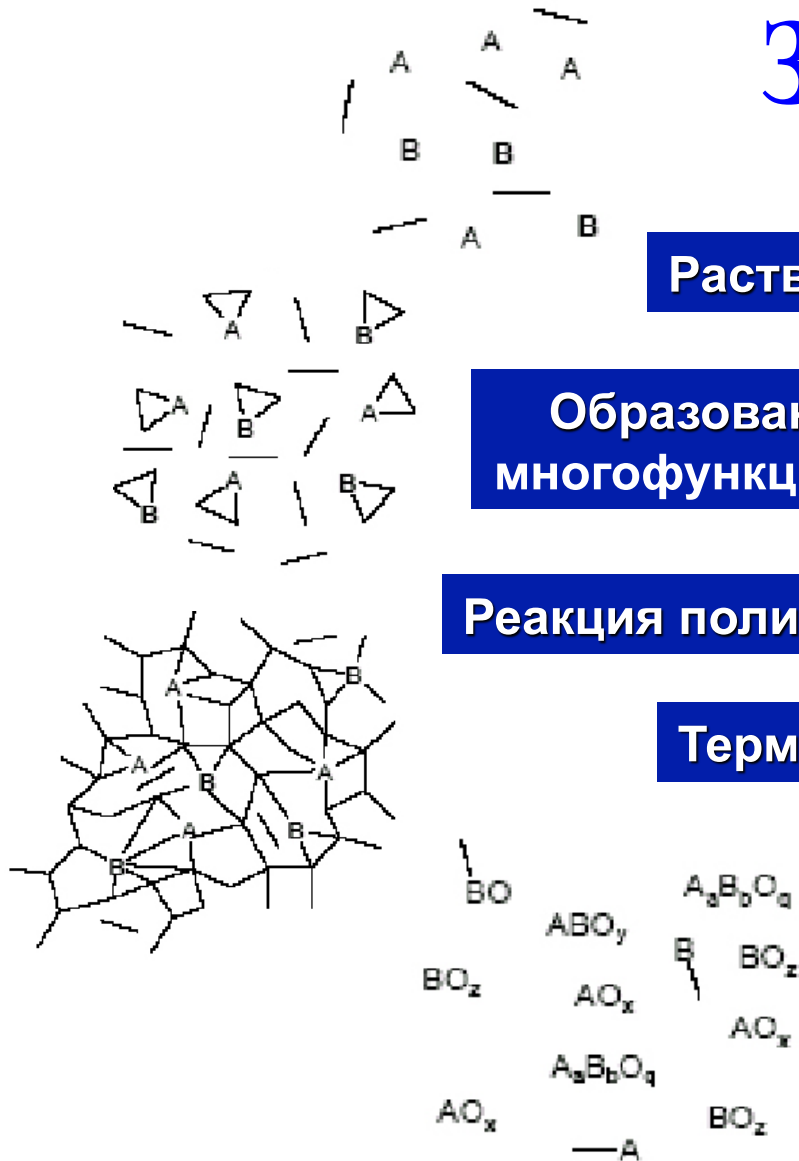
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

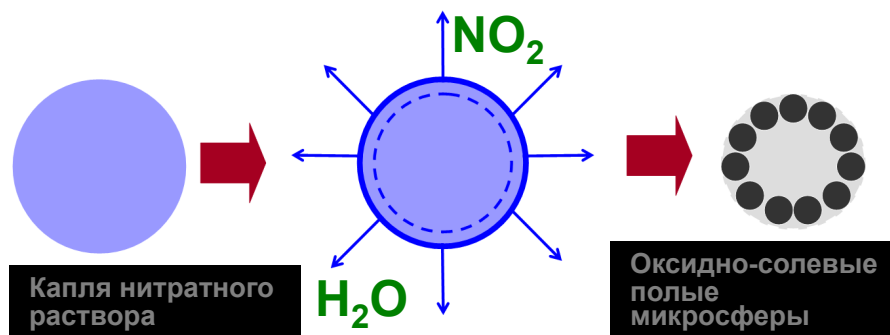
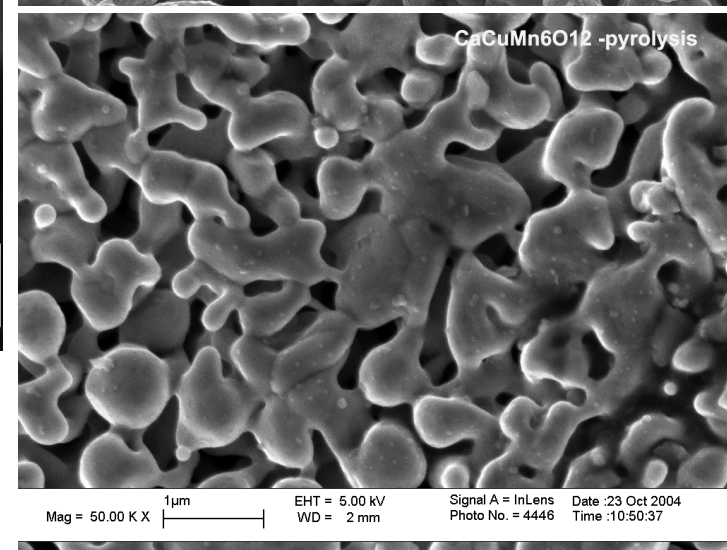
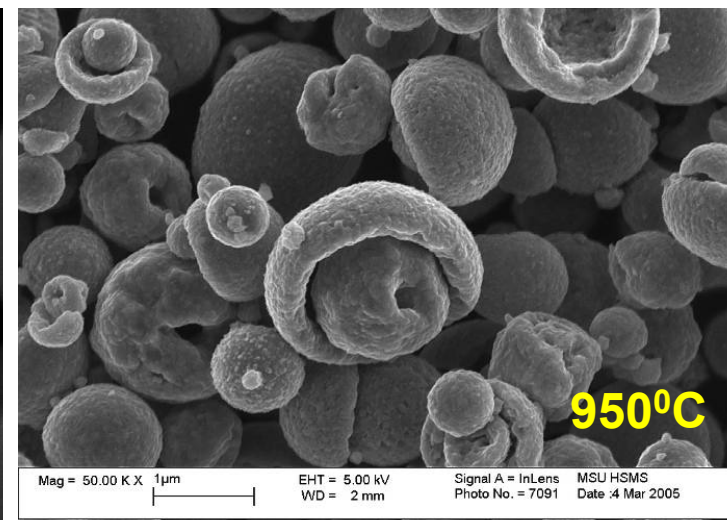
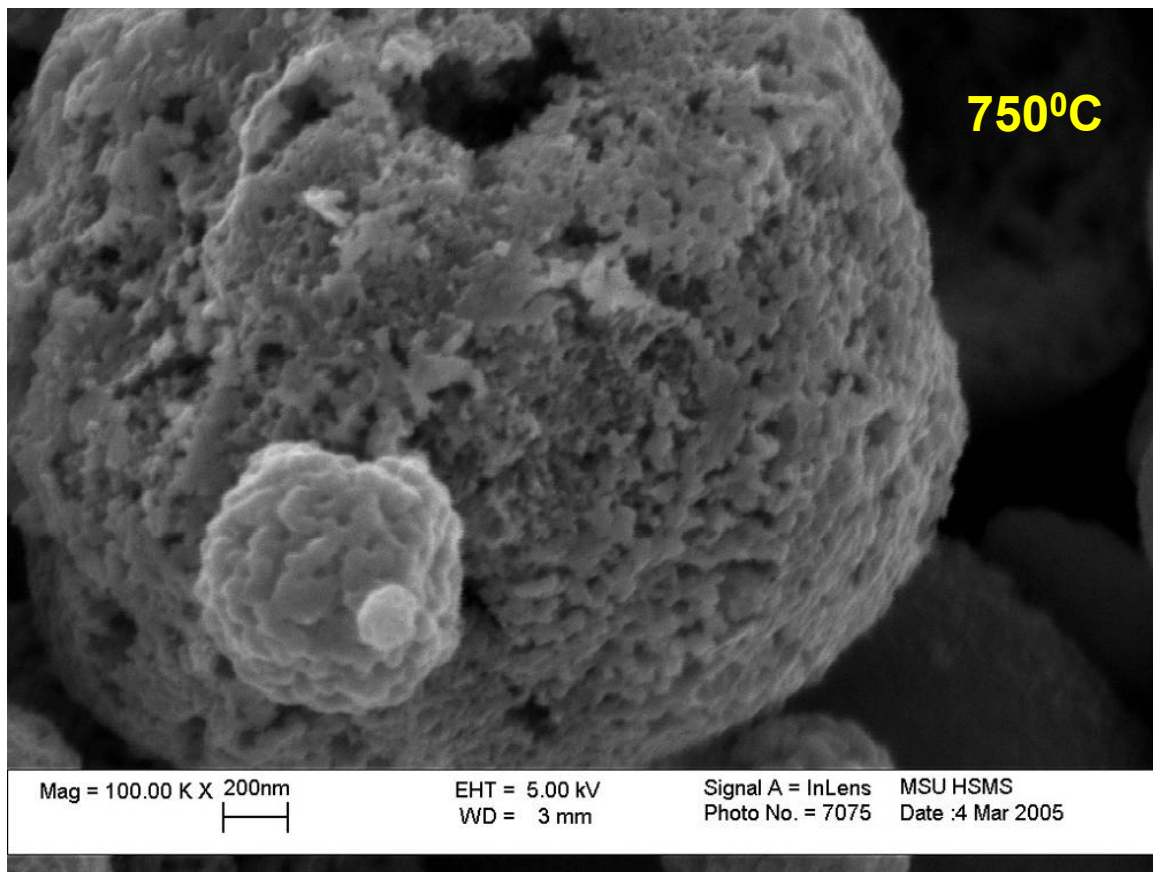
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

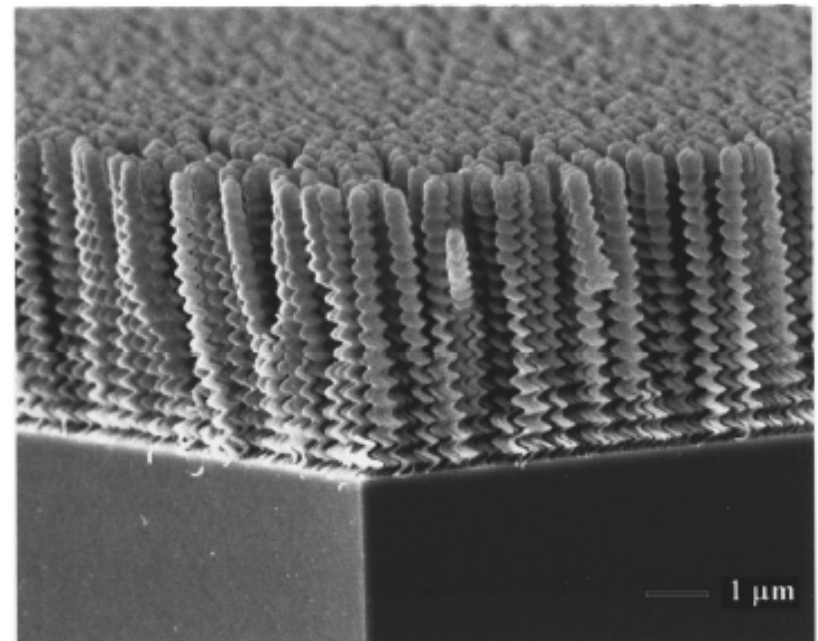
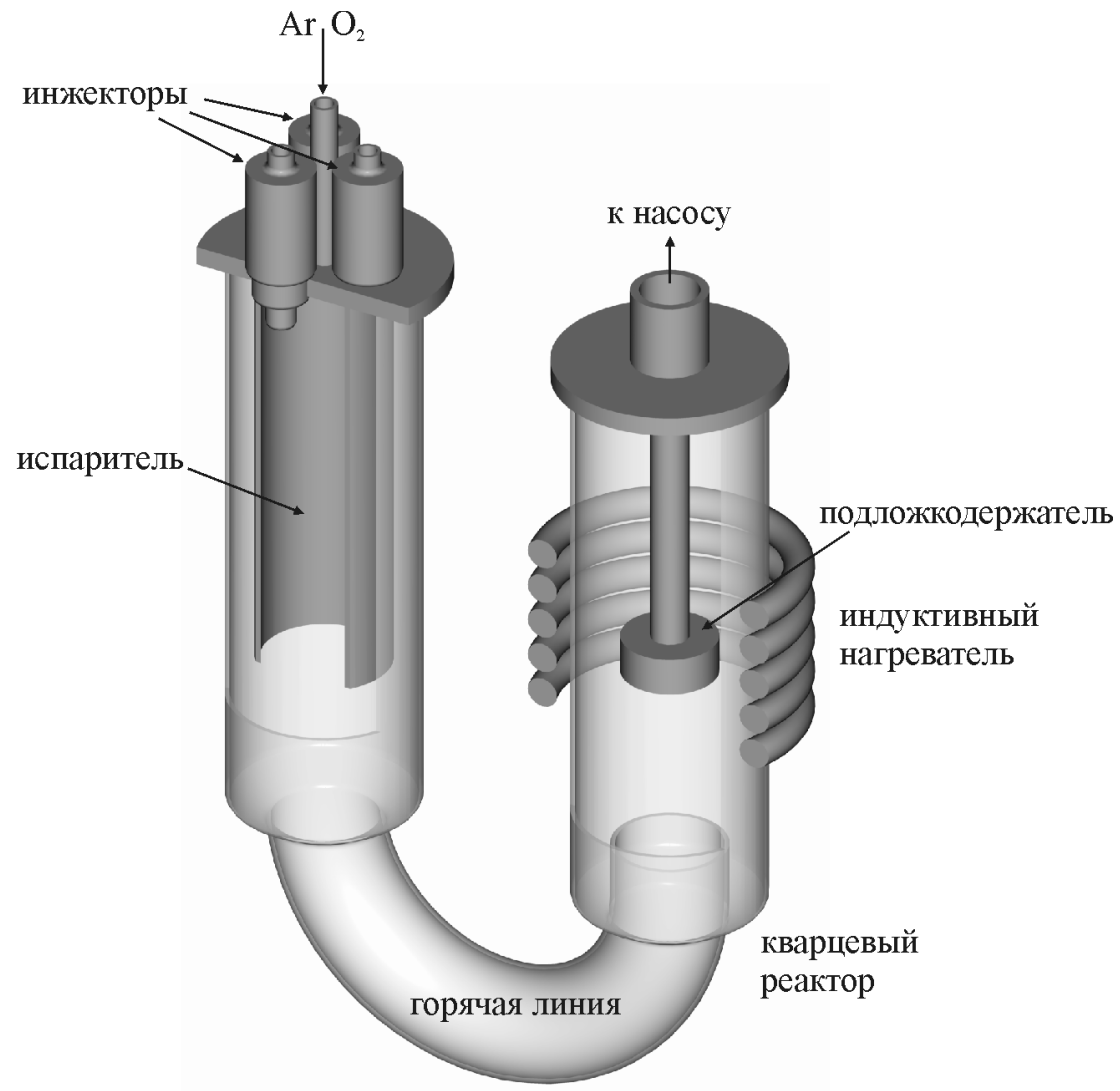
Получение материалов



Пиролиз аэрозолей



MOCVD

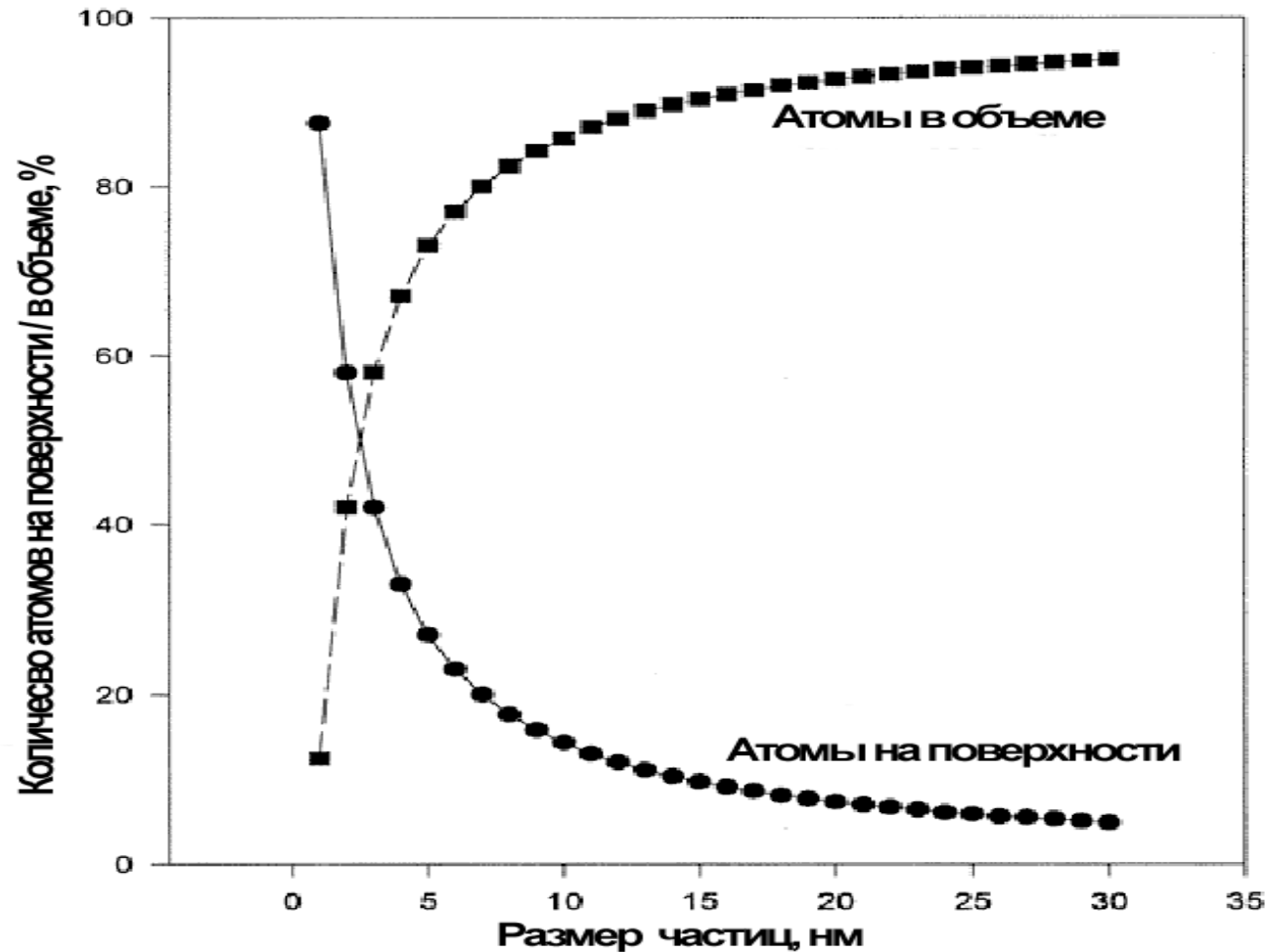


“Нано” – 10^{-9} (от греч. гном)

“Нано” - критерий

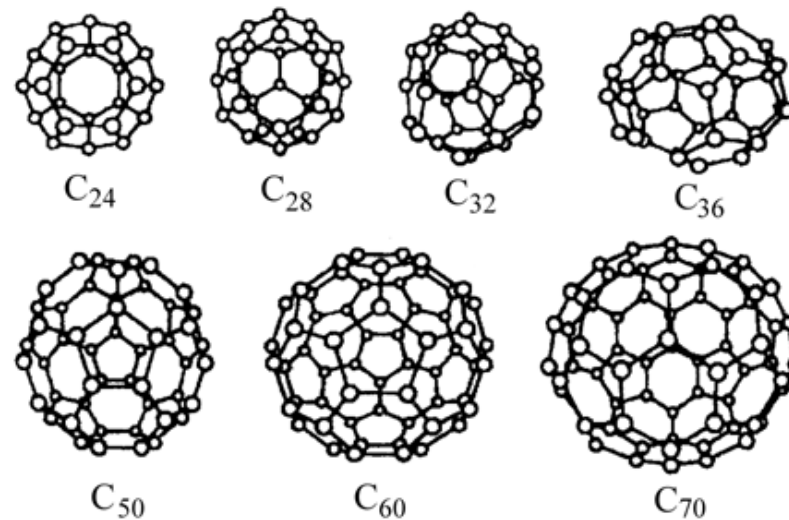
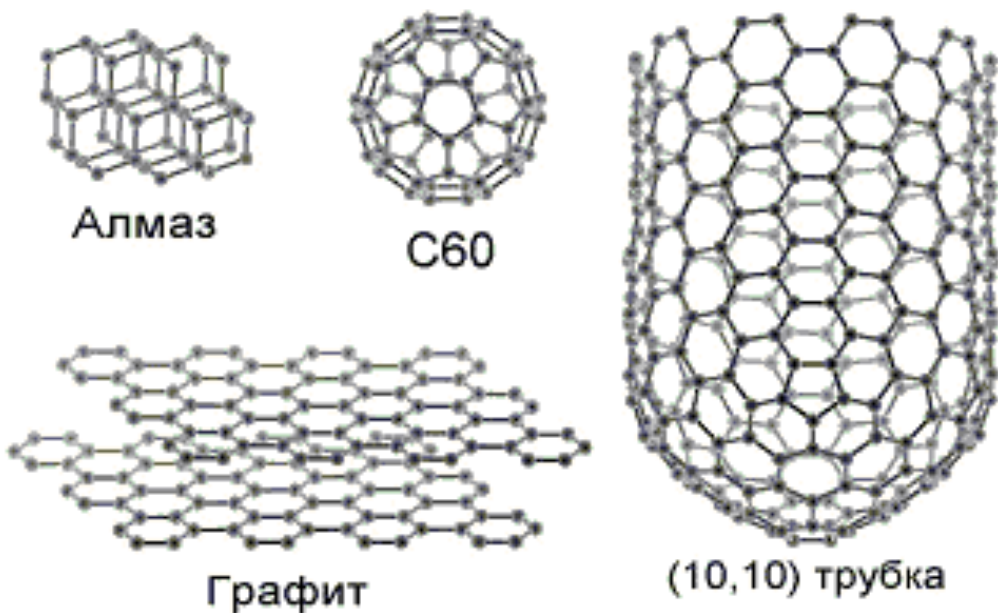
- Размер частиц меньше $R_{\text{критич}}$ (по разным источникам $R_{\text{критич}} = 10 \div 1000$ нм)
- Свойства *наночастиц*, отличны от свойств объемной фазы. Размер должен быть соизмерим (или меньше) с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.)
- По рекомендации IUPAC $R_{\text{критич}} = 100$ нм.

Вклад поверхности



Зависимость доли атомов, находящихся в объеме и на поверхности сферической частицы от размера этой частицы.

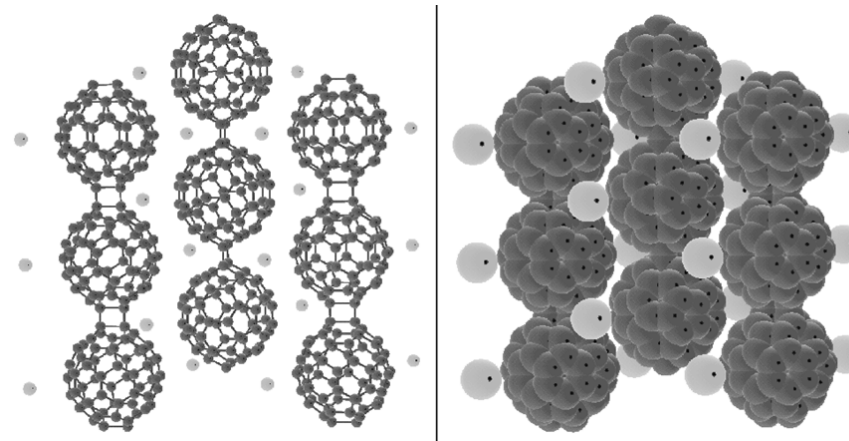
Углеродные материалы

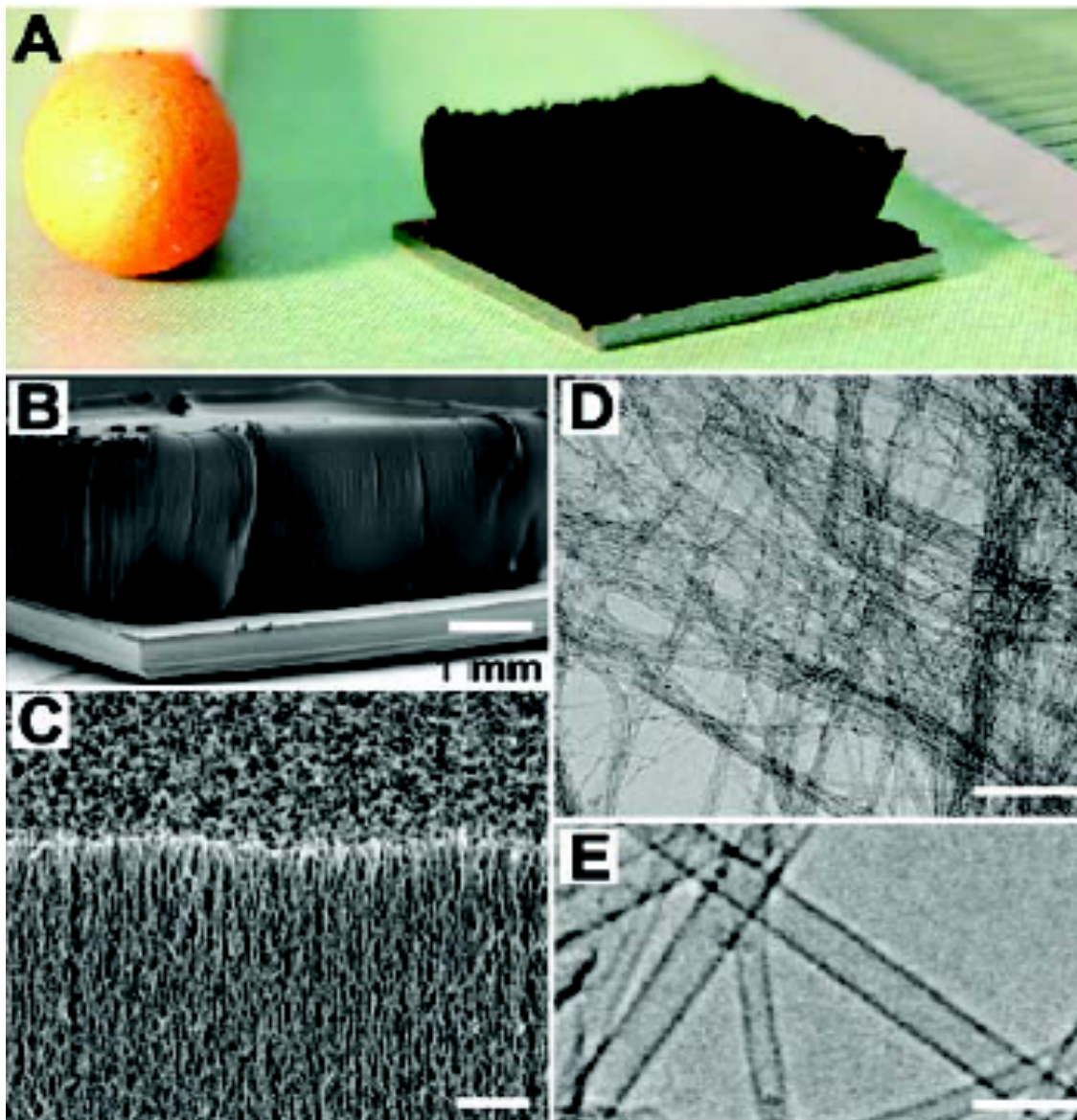


Фуллерены

Модификации углерода

Фуллериды





Одностенные углеродные нанотрубки (99.98%), «водно-ускоряемый» CVD.

(A) Вид ОСНТ на 7x7-мм SiO₂ пластине. Слева для сравнения головка спички.

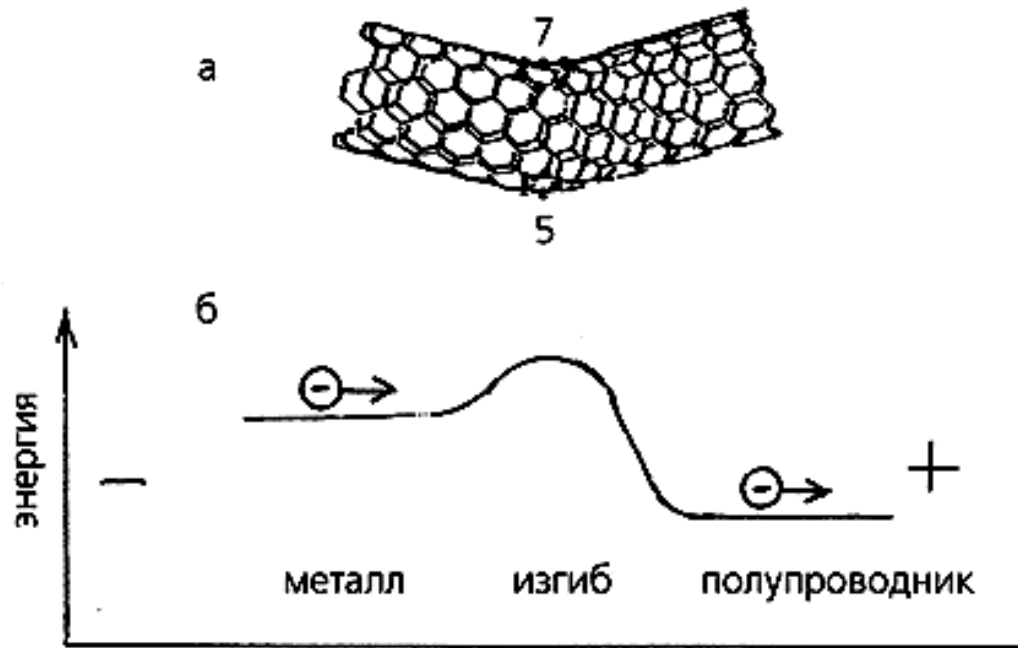
(B) СЕМ изображение того же леса. Масштаб, 1 mm.

(C) край ОСНТ леса Масштаб, 1 mm.

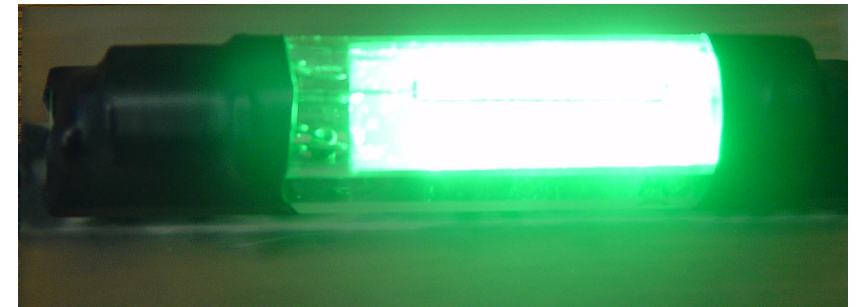
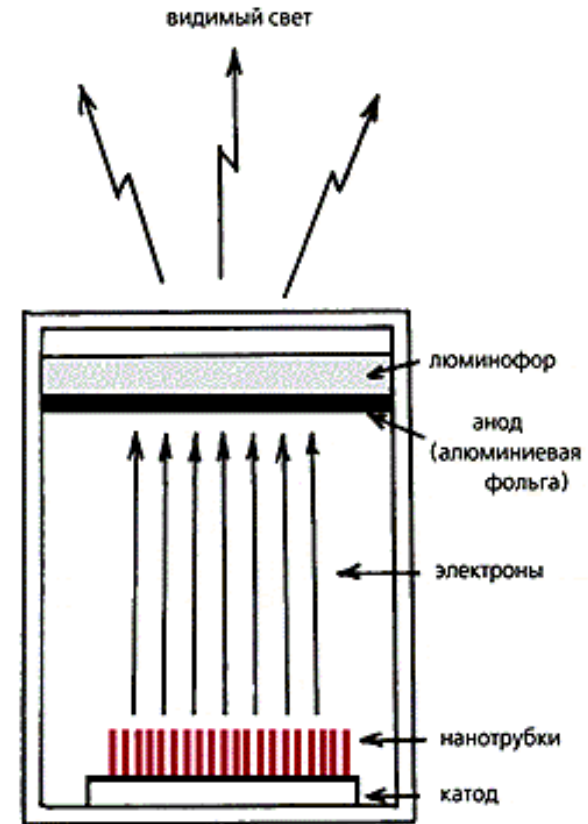
(D) ТЕМ изображение нанотруб. Масштаб, 100 nm.

(E) ВРЕМ изображение ОСНТ. Масштаб, 5 nm.

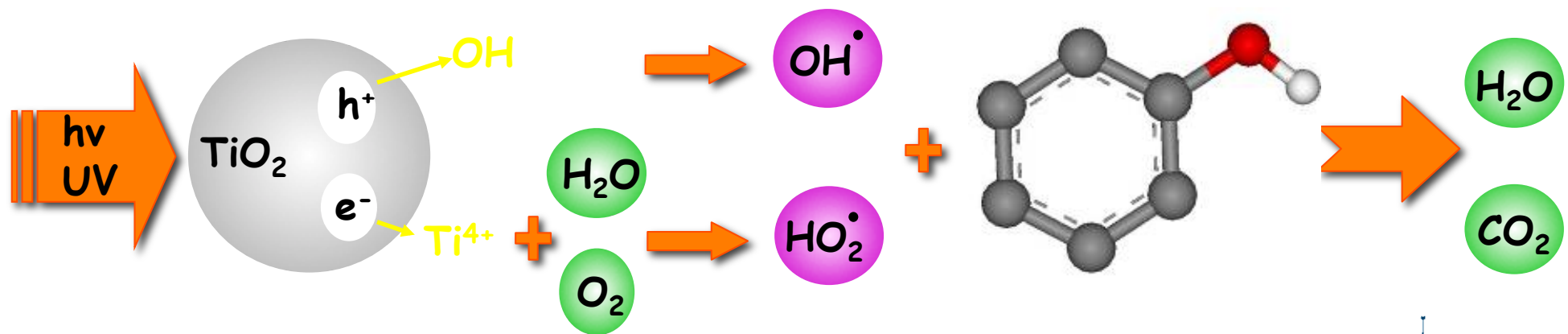
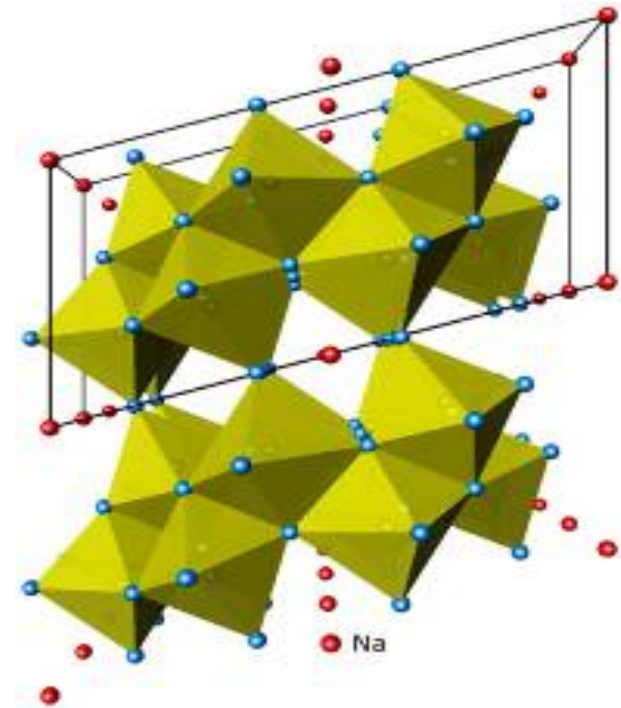
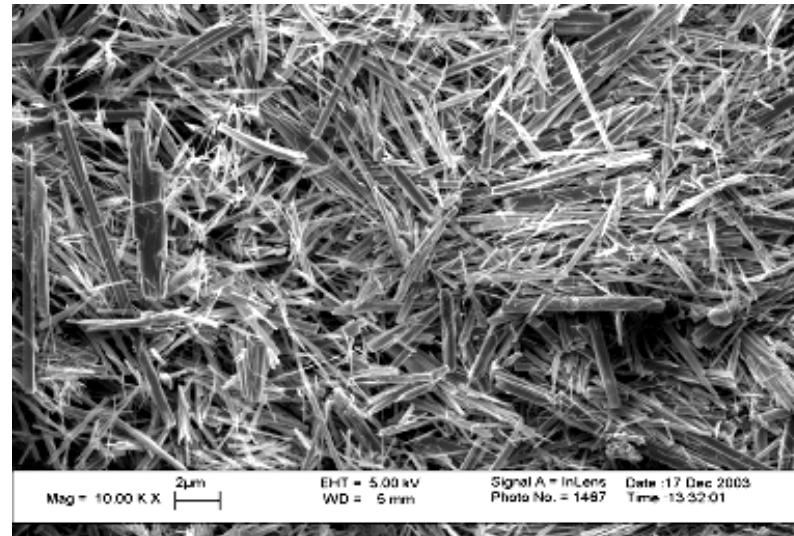
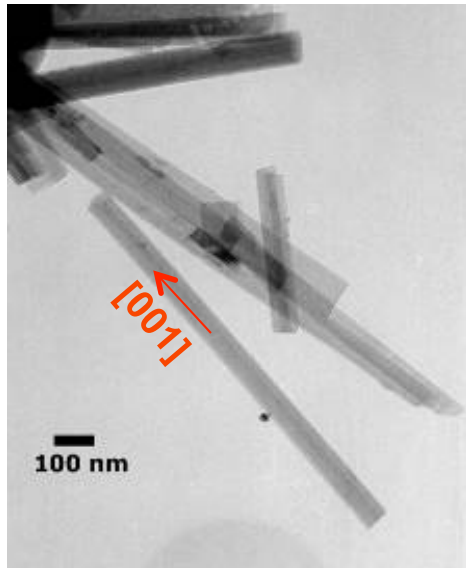
Диод



Эмиссионные элементы

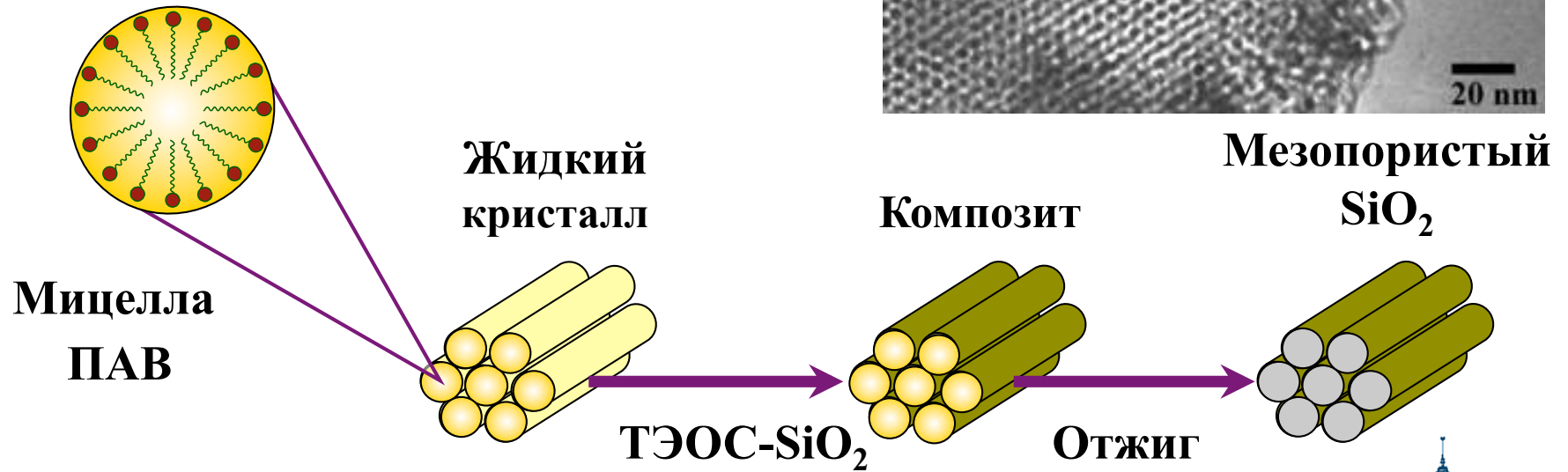
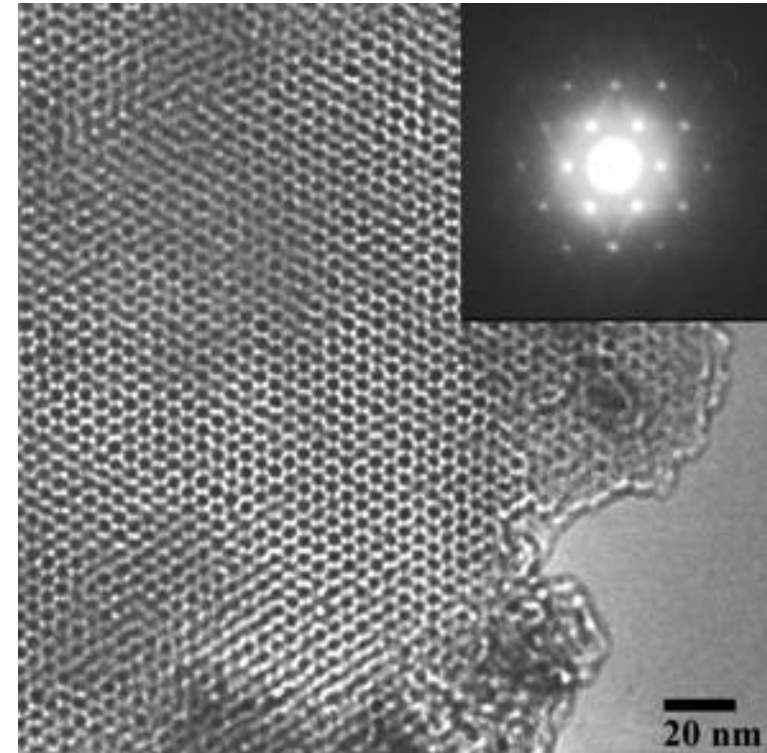
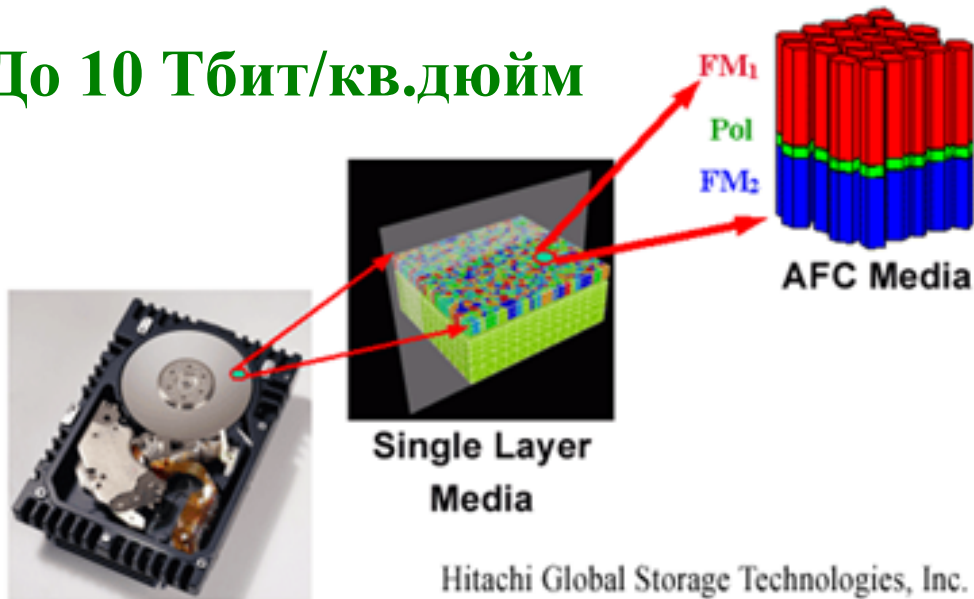


Фотокатализ

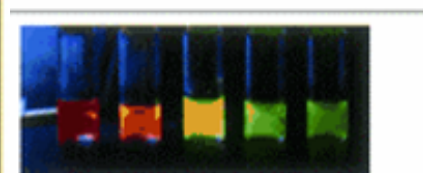
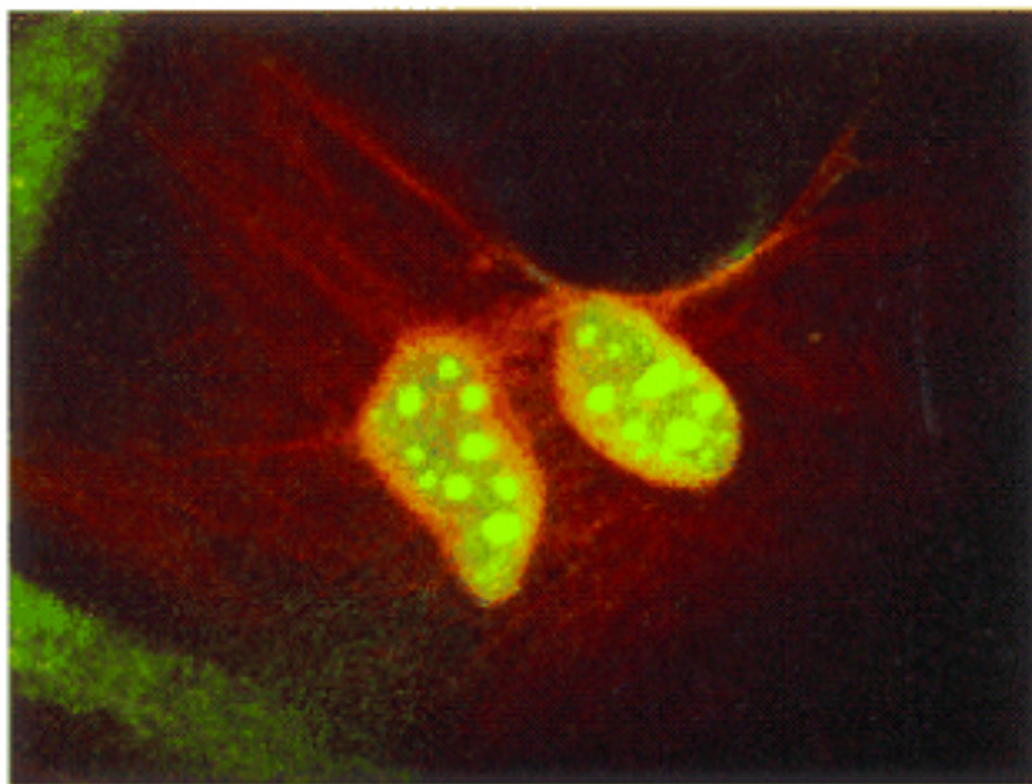


Магнитная запись

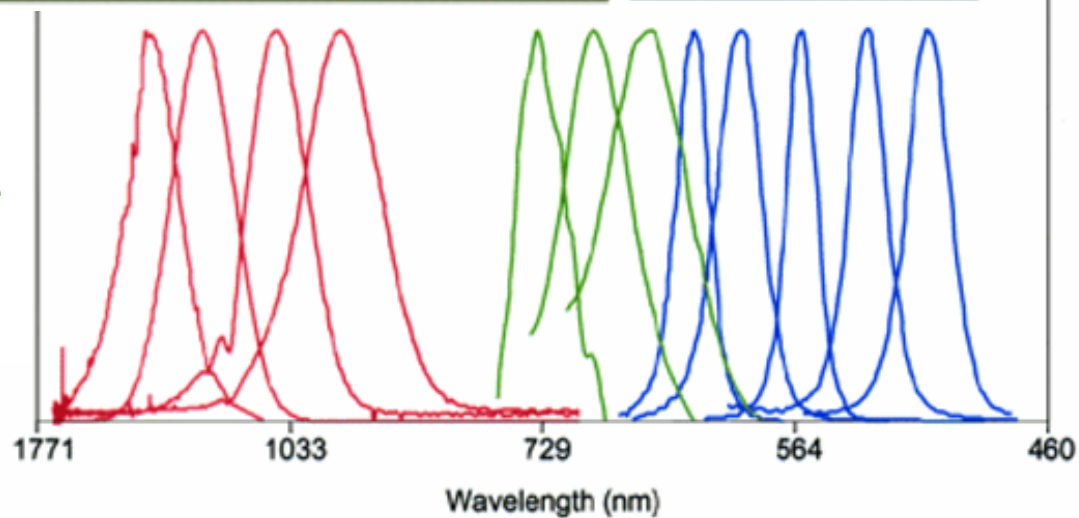
До 10 Тбит/кв.дюйм



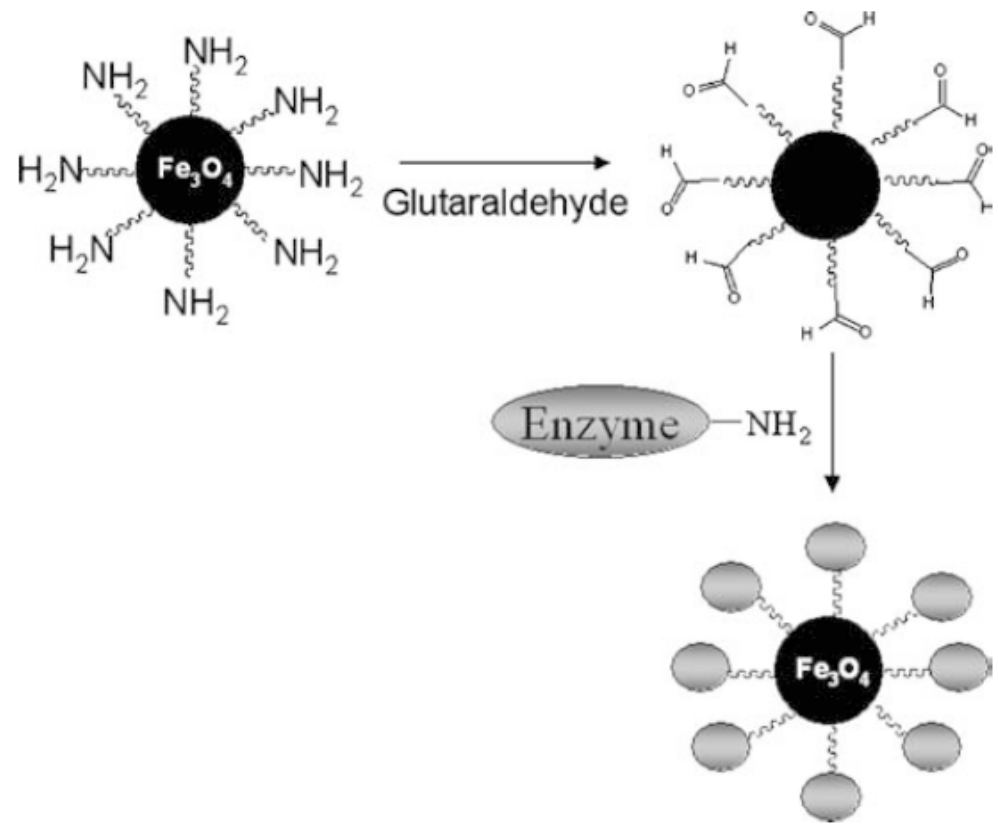
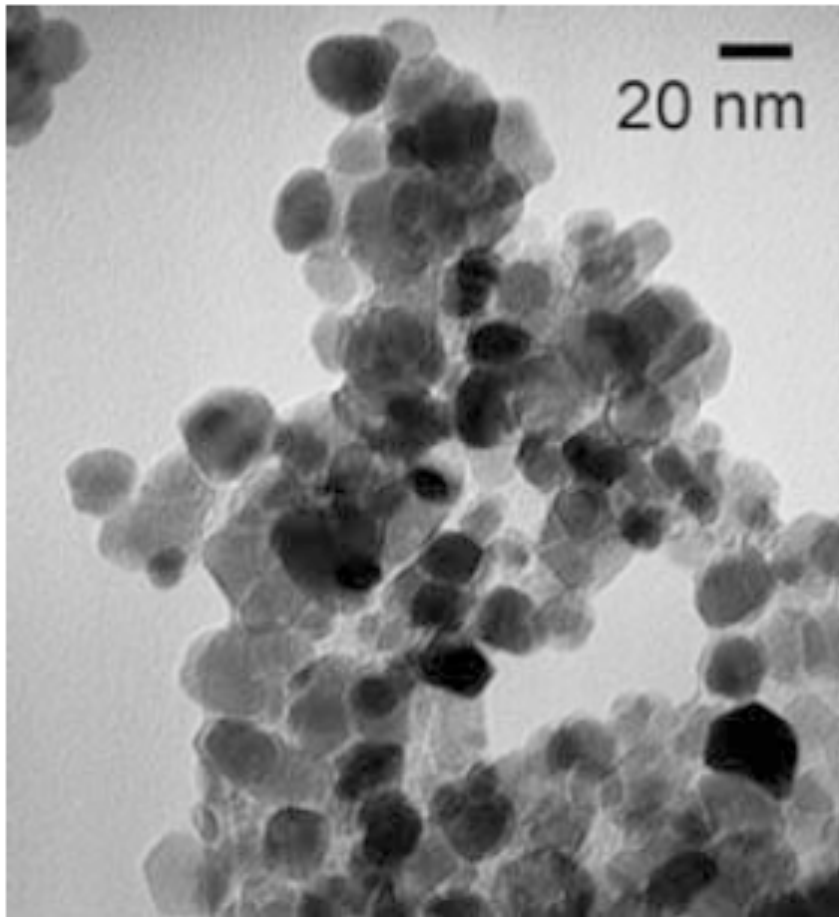
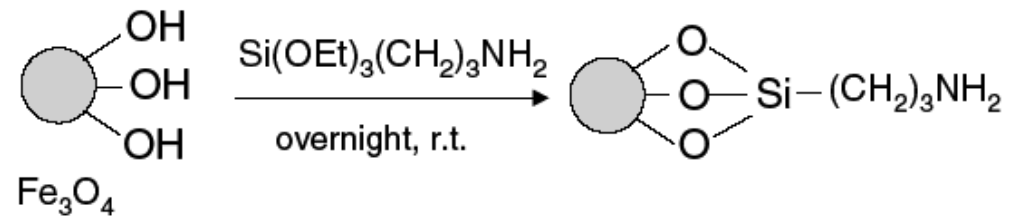
Маркеры



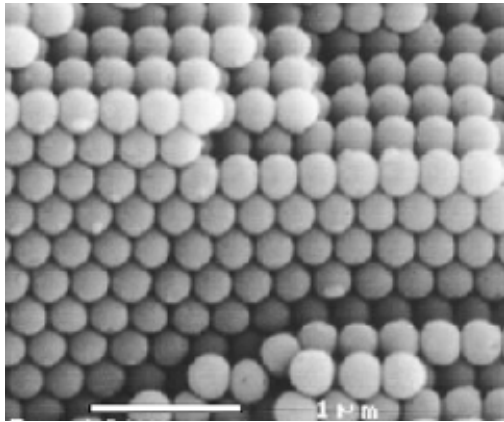
**Флуоресцирующие
метки из наночастиц CdSe
в больных клетках.**



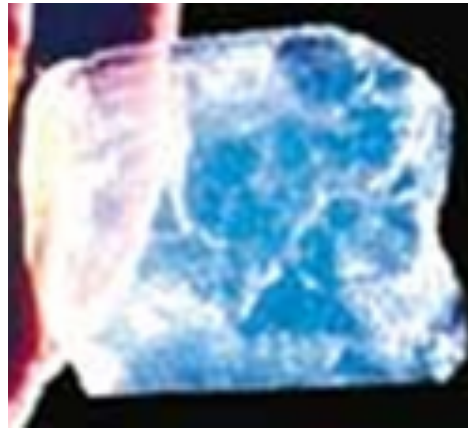
Транспорт лекарств и гипертермия



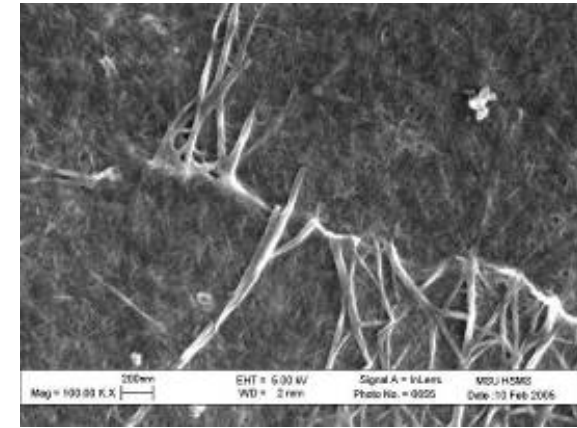
Наноматериалы



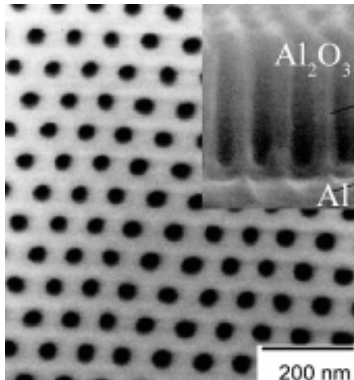
Фотонные кристаллы



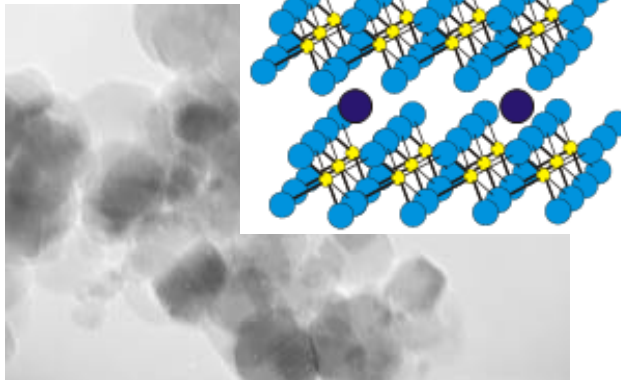
Аэрогели



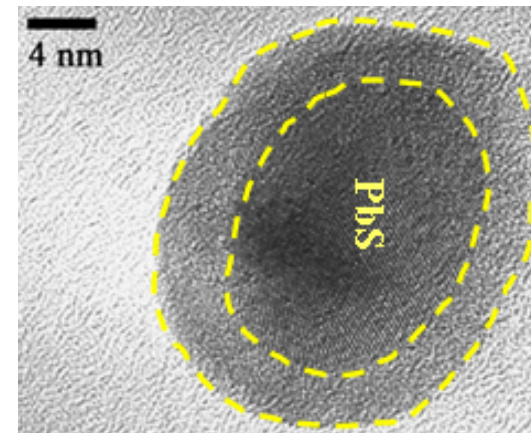
Ксерогели



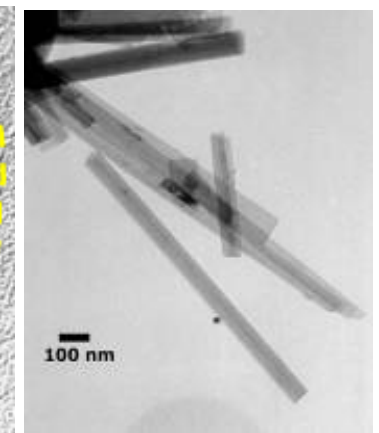
Мезопористые,



СДГ композиты



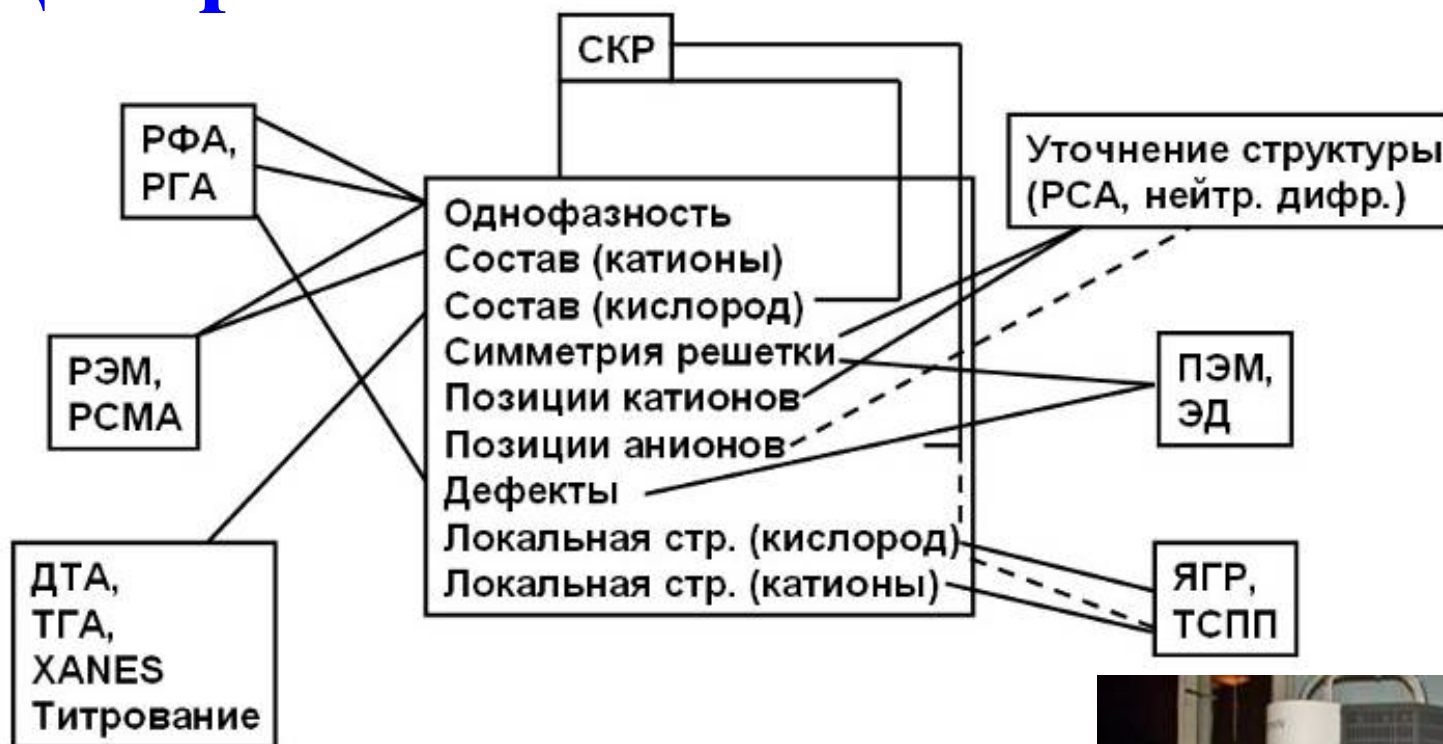
Квантовые точки



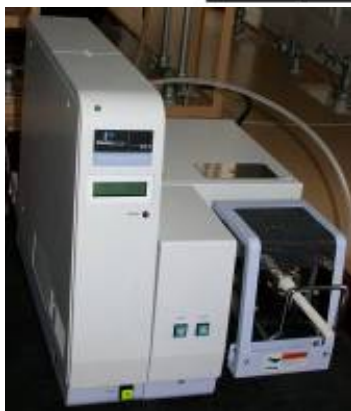
Нанопроволока

-микроэмульсии, жидкокристаллические матрицы, анодирование,
-механоактивация, УЗ-МВ обработка, гидротермальный синтез, RESS
-интеркаляция, ионный обмен

Центр коллективного пользования



<http://www.hsms.msu.ru/ckp.html>



Perkin Elmer
Pyris Diamond
TGA/DTA



PerkinElmer
Spectrum One (IR),
Lambda 35 (UV)



Solartron
Electrochemical
Interface



Leo Supra 50 VP
SEM / EDX / WDX



Основная литература

- А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
- Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
- О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
- У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.

Создание новых материалов



Таинственный свет далекой идеи

Высокие технологии

Инновационные применения



Артефакты

Воспроизводимость
Конкурентоспособность

Синтез

Функциональные свойства

Фундаментальные свойства