

# «Химия твердого тела»

Кафедра  
неорганической химии

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

[goodilin@inorg.chem.msu.ru](mailto: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”

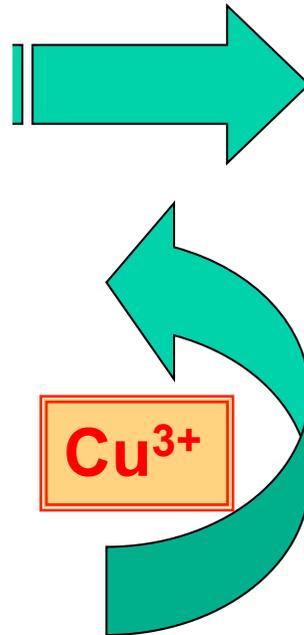
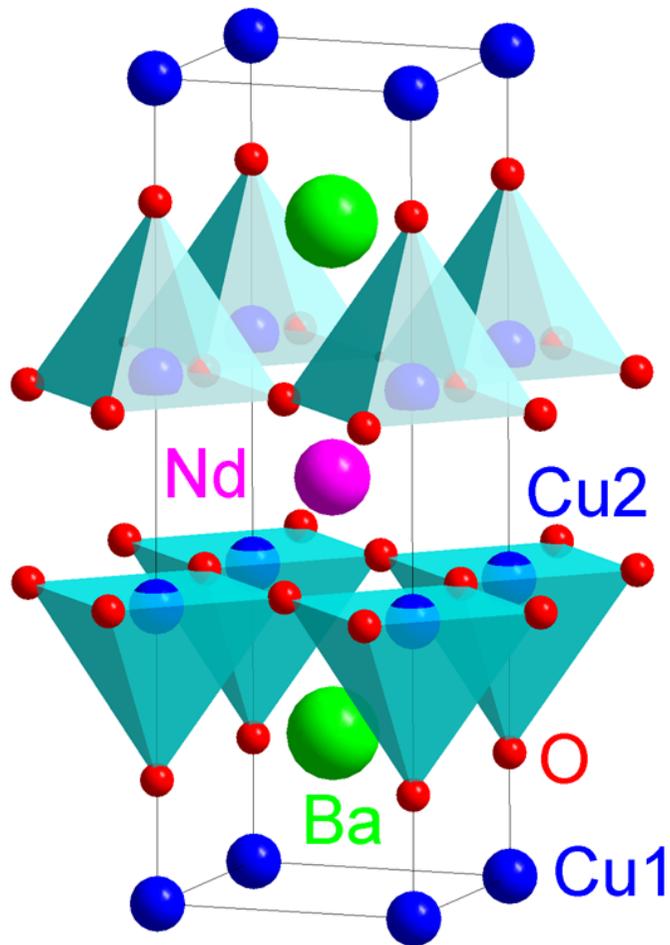
Шар  
антигравитации



«Первые люди  
На Луне»



# РЗЭ-бариевые купраты



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...)

## Квантовая химия

Общая химия

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Органическая химия (С)

Физическая химия

Аналитическая химия

Биохимия

ВМС

Термодинамика  
("мертвые системы")

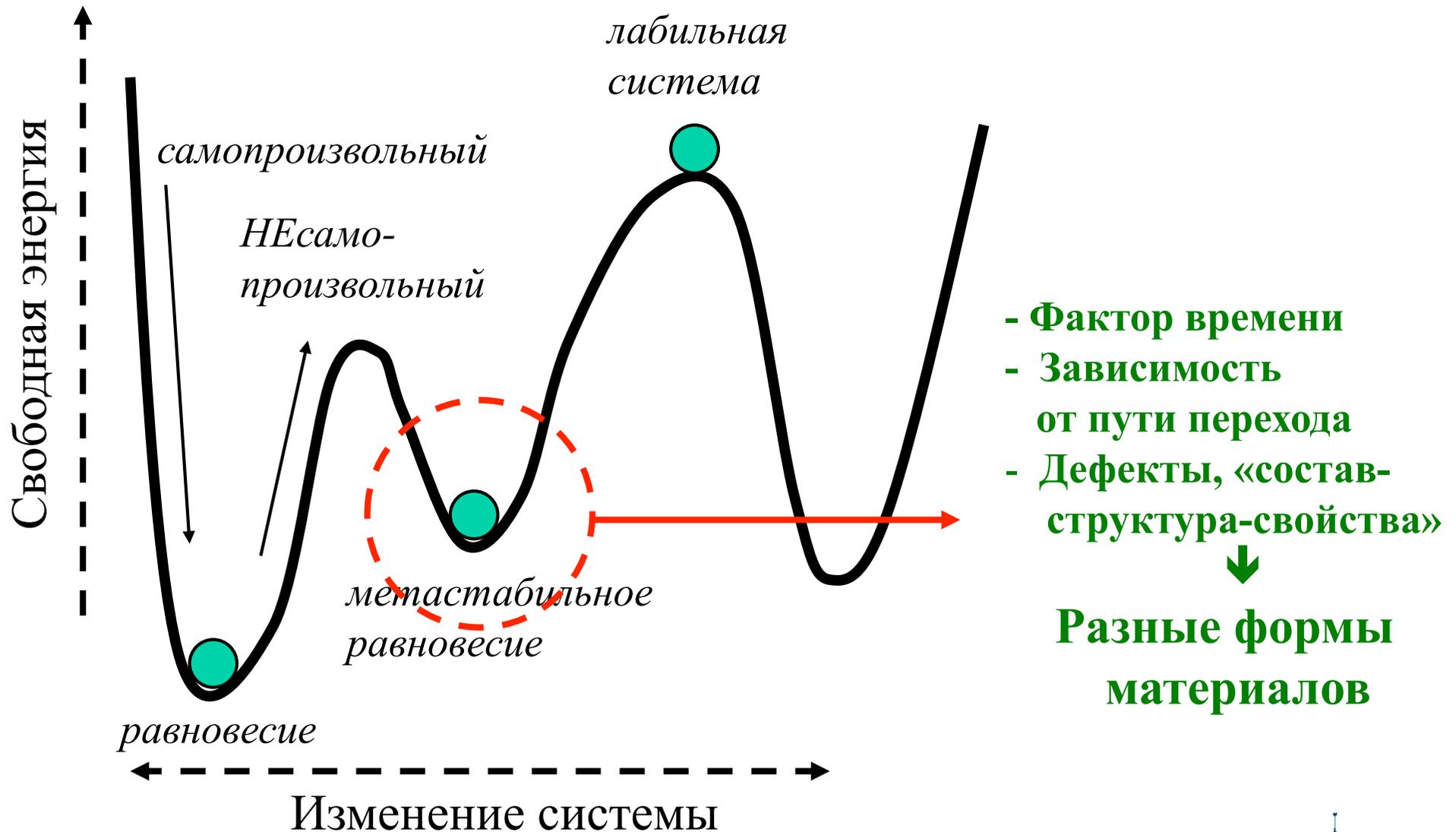
Кинетика  
(время)

предсказание возможного направления  
реакций и конечного результата химического  
взаимодействия

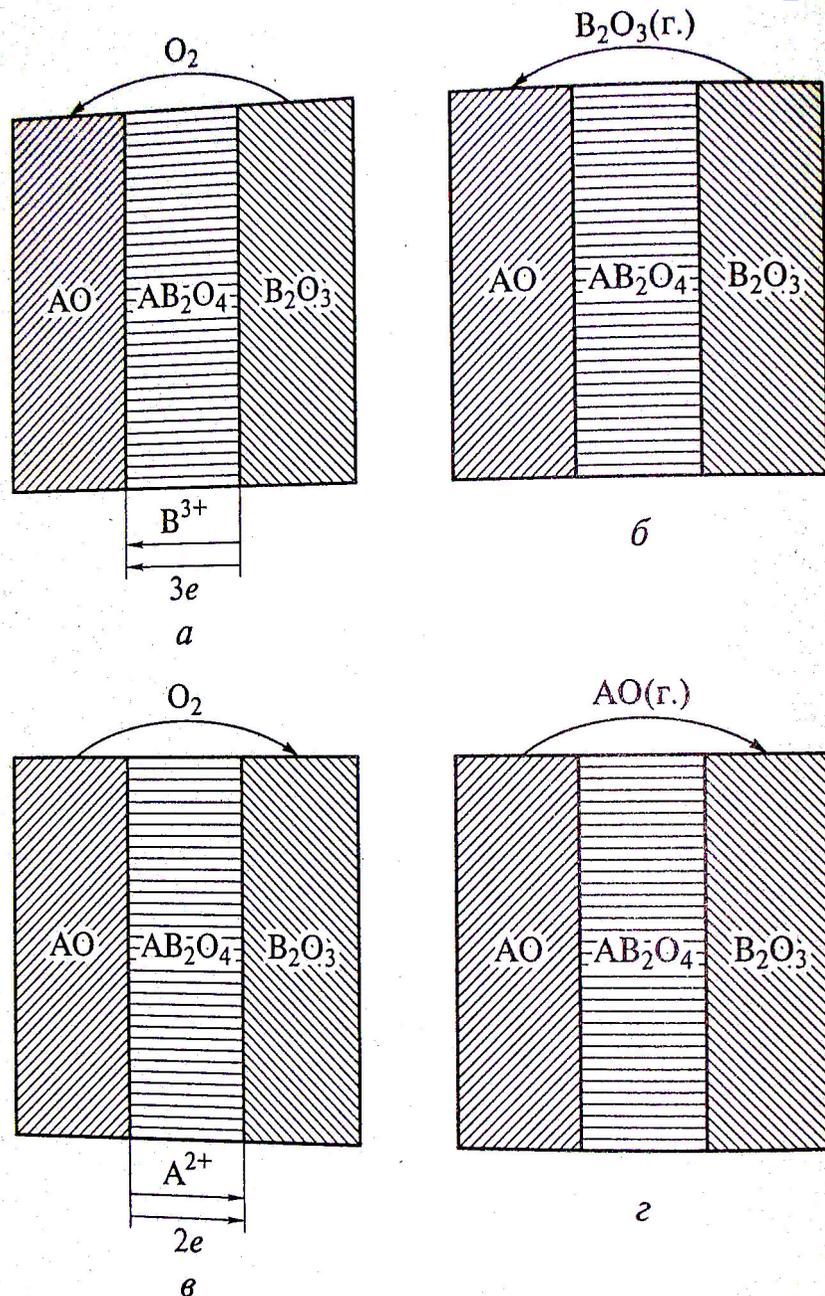
**термохимия**  
электрохимия  
фотохимия  
сонохимия  
магнетохимия...



# Т/д т/ф процессов



# Кинетика твердофазных реакций



Скорость ~ площадь

поверхности  
контакта ( $\tau$ )

×

форма

поверхности

×

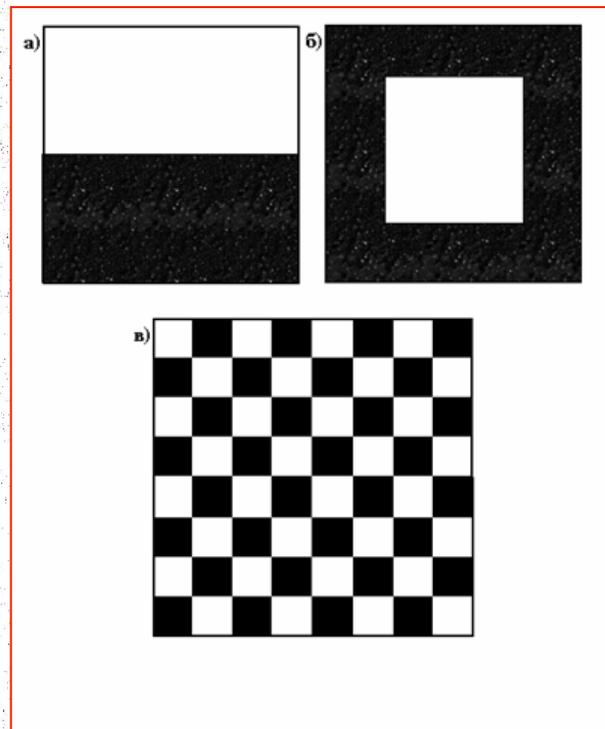
активность  
реагентов

×

соотношение

диффузии и

кинетики



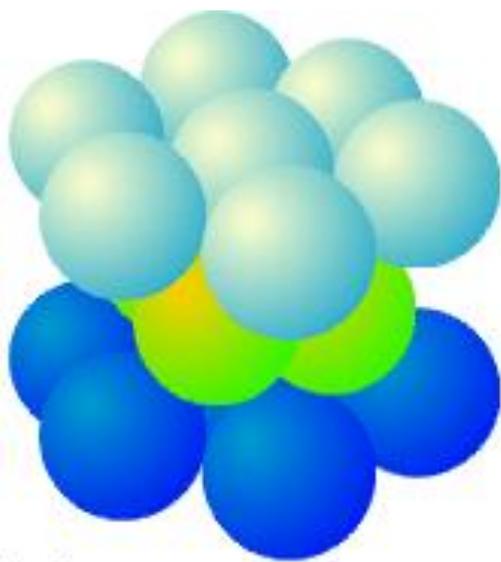
-Т,  $\tau$

-УЗ, сонохимия

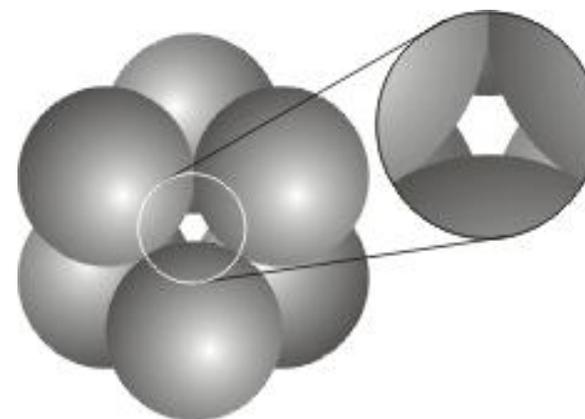
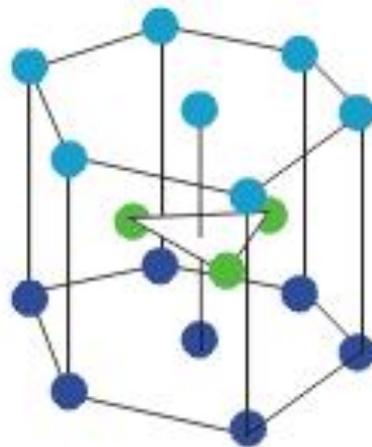
-микроволны

-механохимия

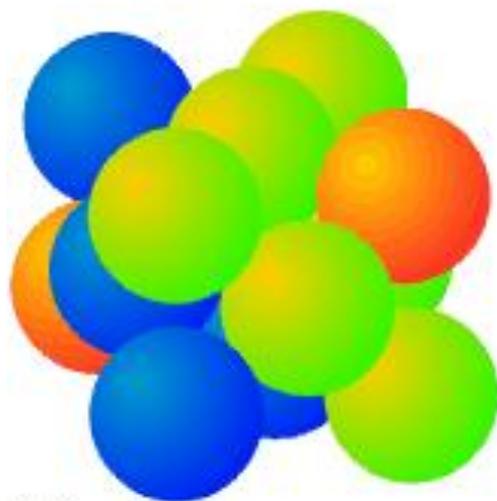
# Структуры



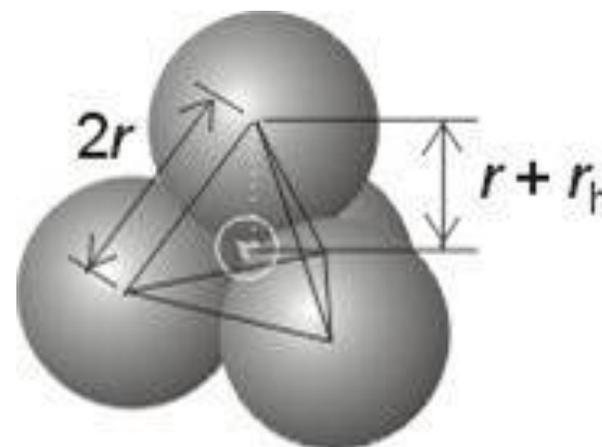
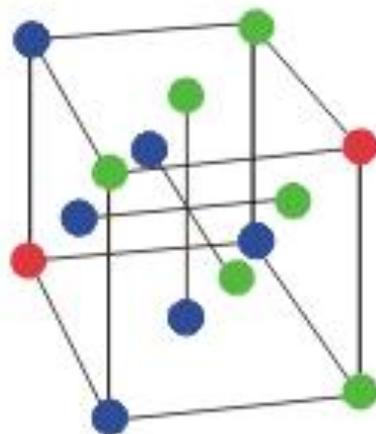
(a)



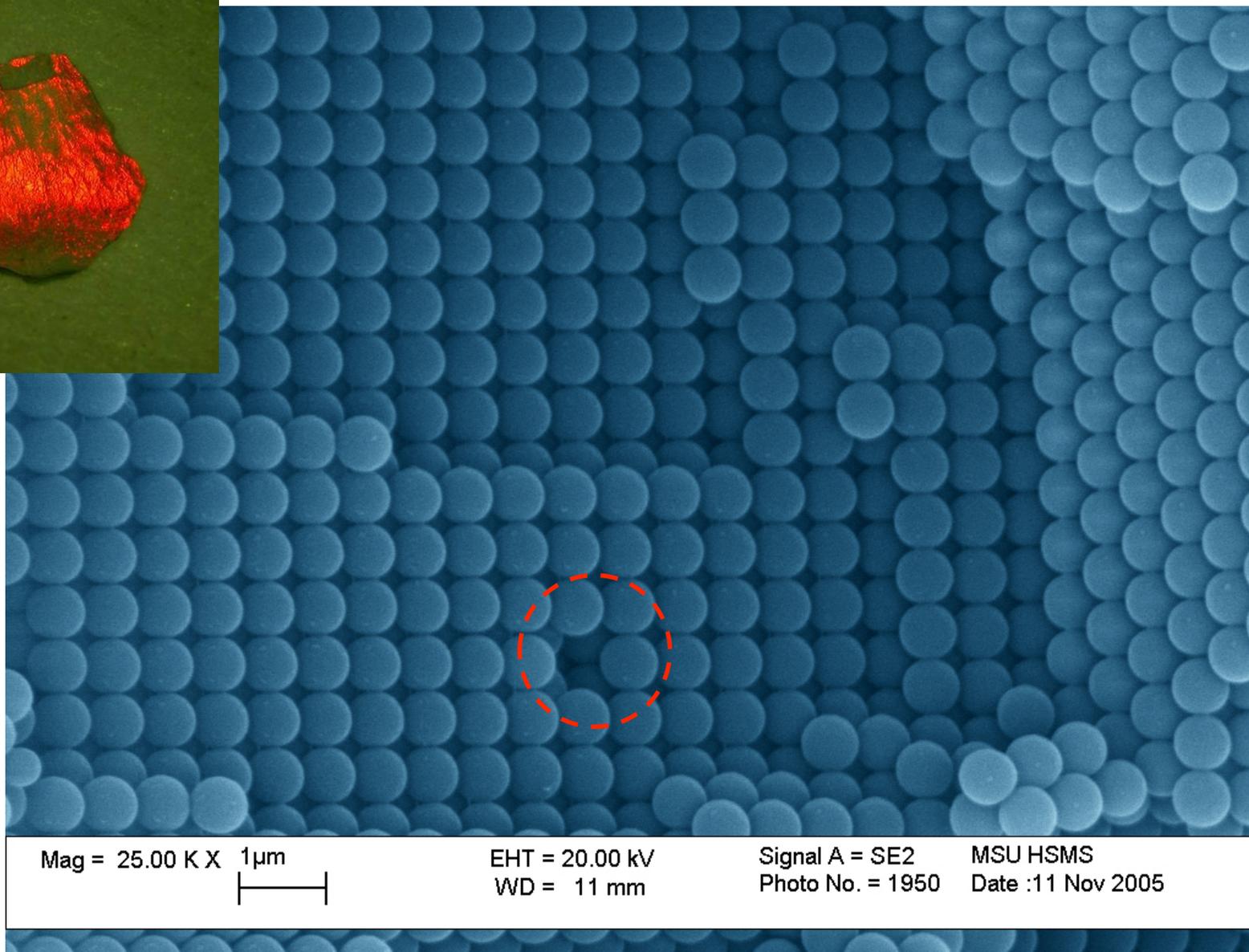
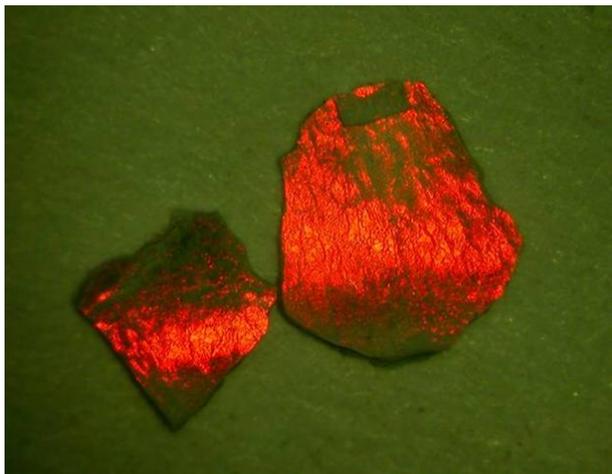
2 Octahedral hole



(b)

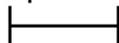


# Искусственные опалы / фотоника



Mag = 25.00 K X

1  $\mu$ m



EHT = 20.00 kV

WD = 11 mm

Signal A = SE2

Photo No. = 1950

MSU HSMS

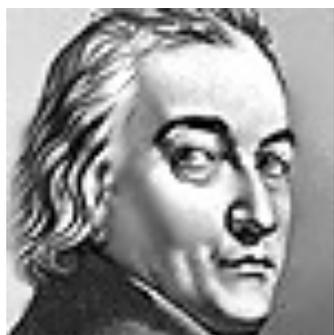
Date :11 Nov 2005

# Бертоллиды.

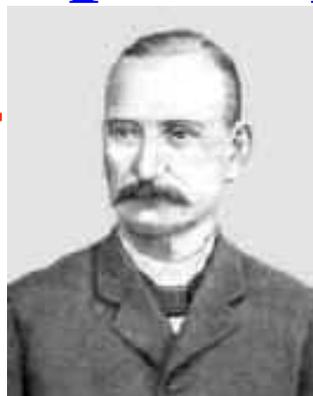
## Как контролировать свойства?

Бертоллиды

Физико-химический анализ



Клод Луи Бертолле (1748 - 1822)

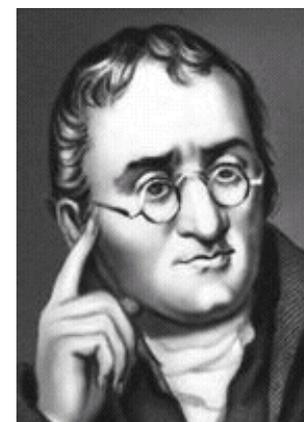


Николай Семенович Курнаков (1860-1941)

Дальтонидаы



Жозеф-Луи Пруст (1754 - 1826)



Джон Дальтон (1766-1844)

Закон кратных соотношений.

*непрерывный состав*

*смеси, а не индивиды*

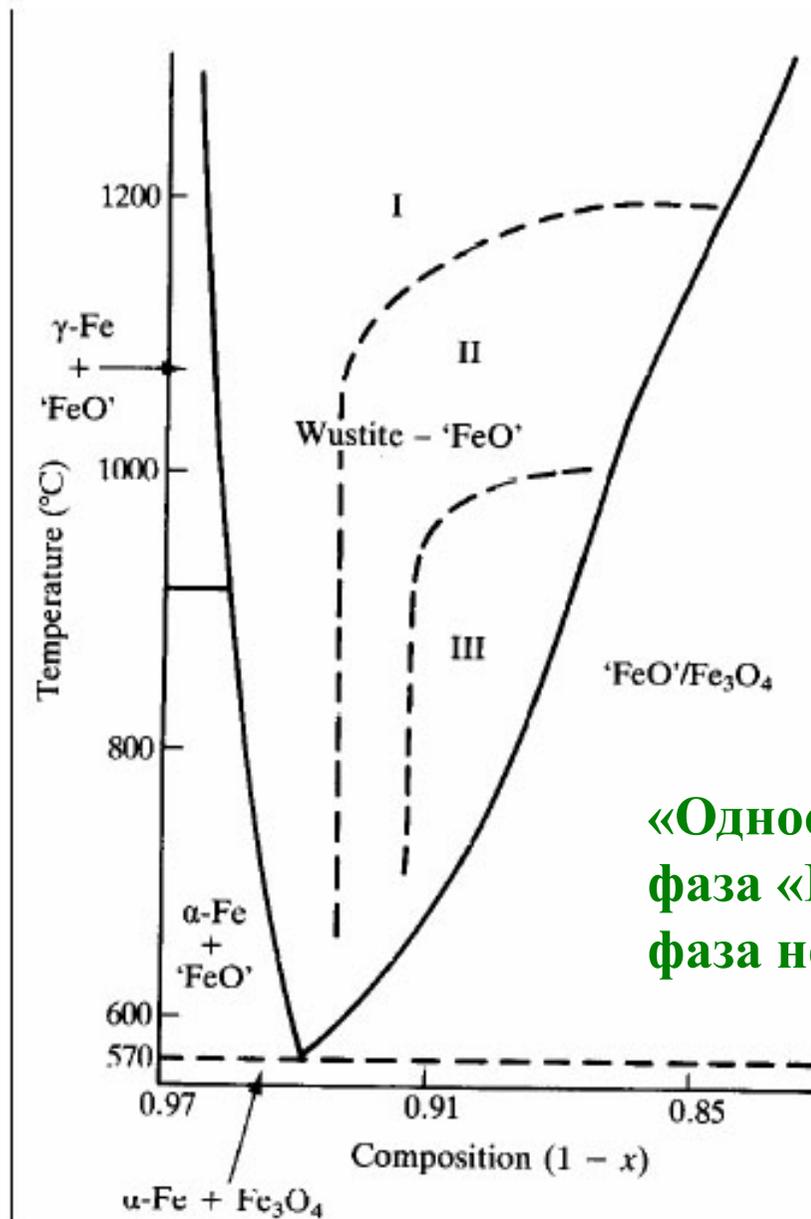
Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения

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

1801 - 1808 г.г.

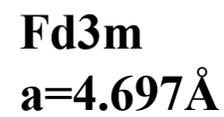
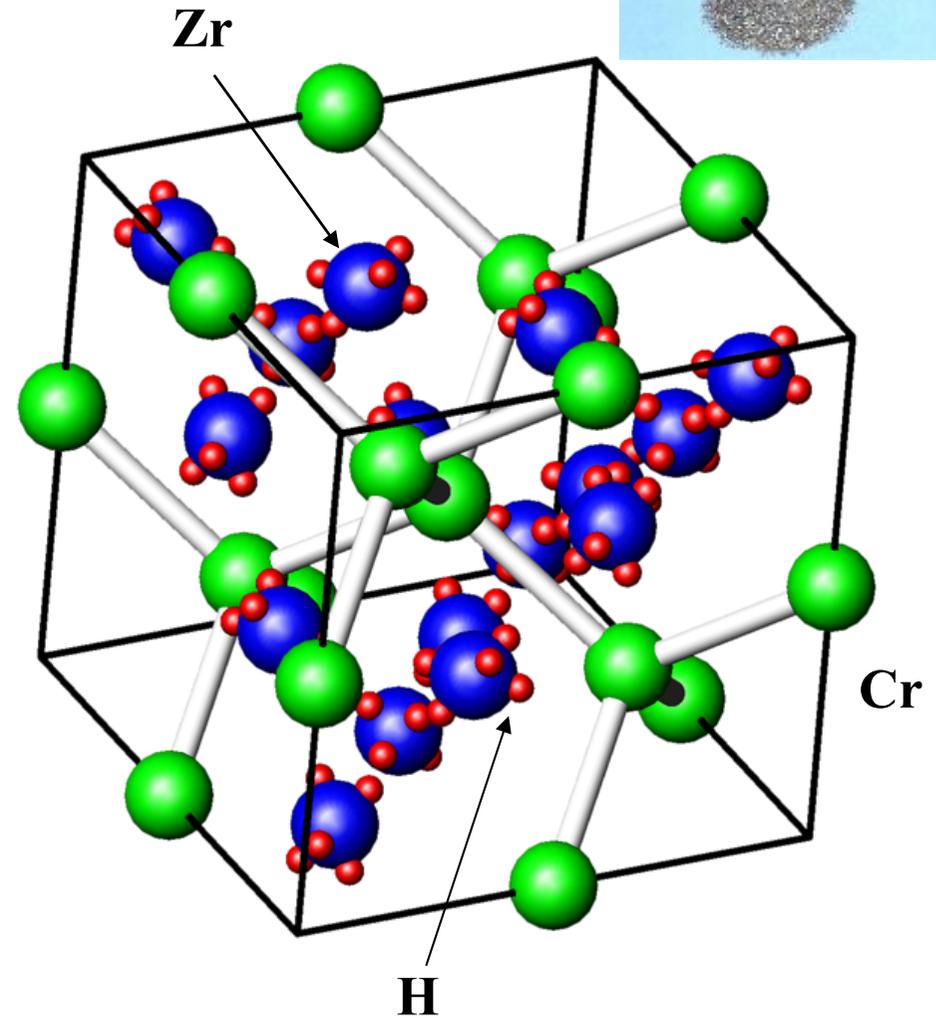
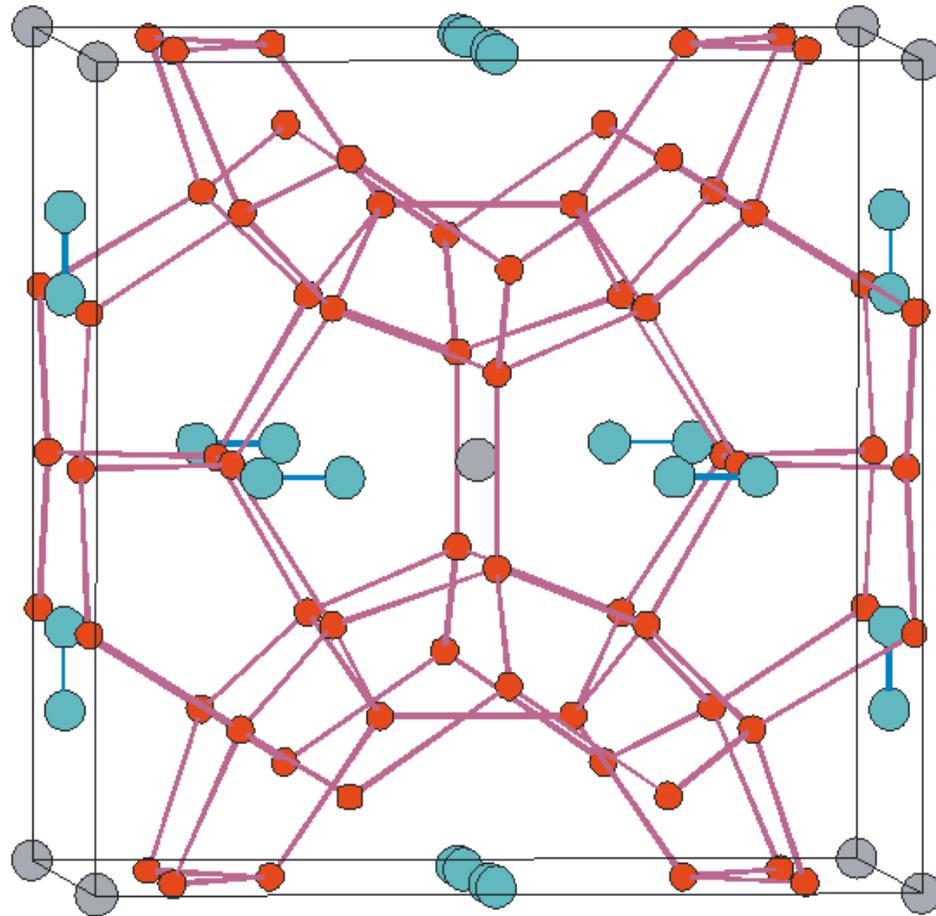


# Вюстит

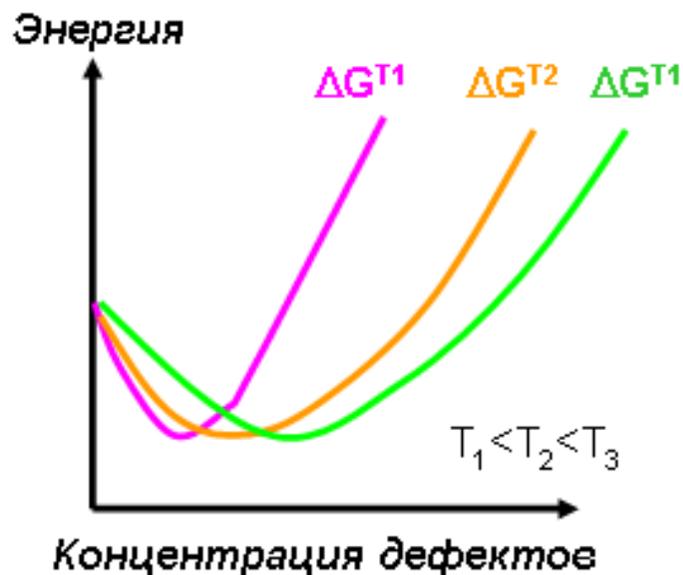
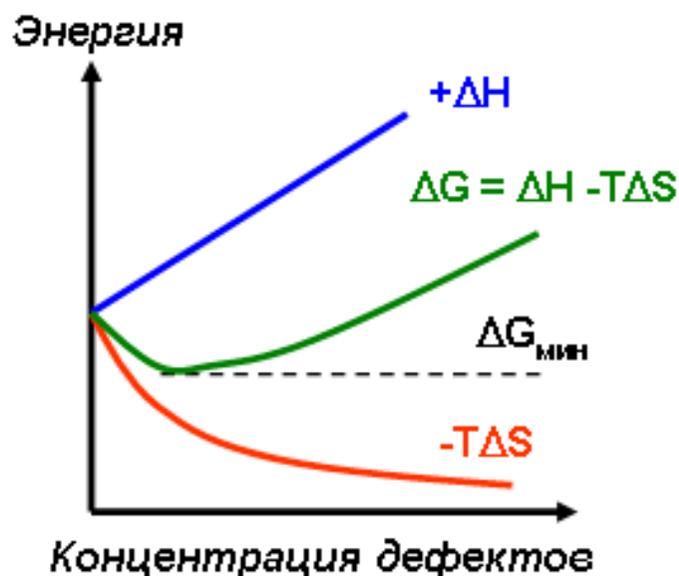


«Односторонняя», «высокотемпературная» фаза «FeO» (идеального состава не существует, фаза неустойчива при комнатной температуре)

# Интеркаляты



# Дефектность

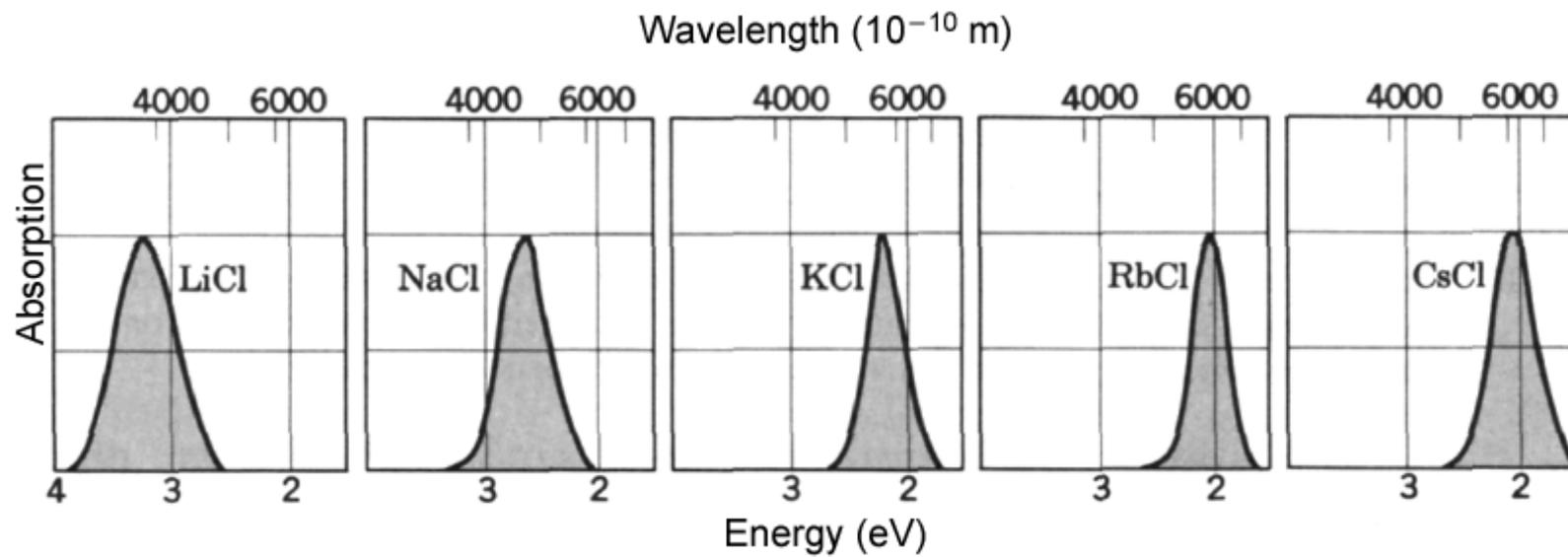
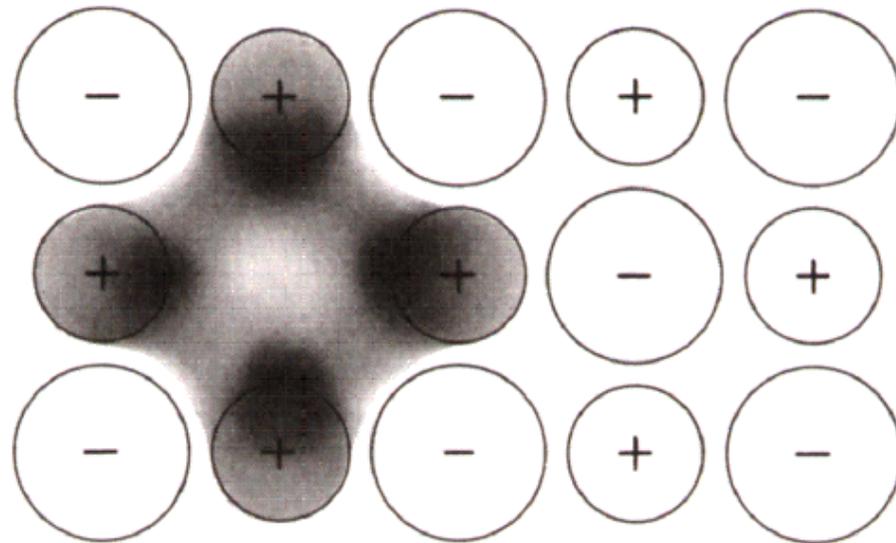


$$S = k \ln W$$

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

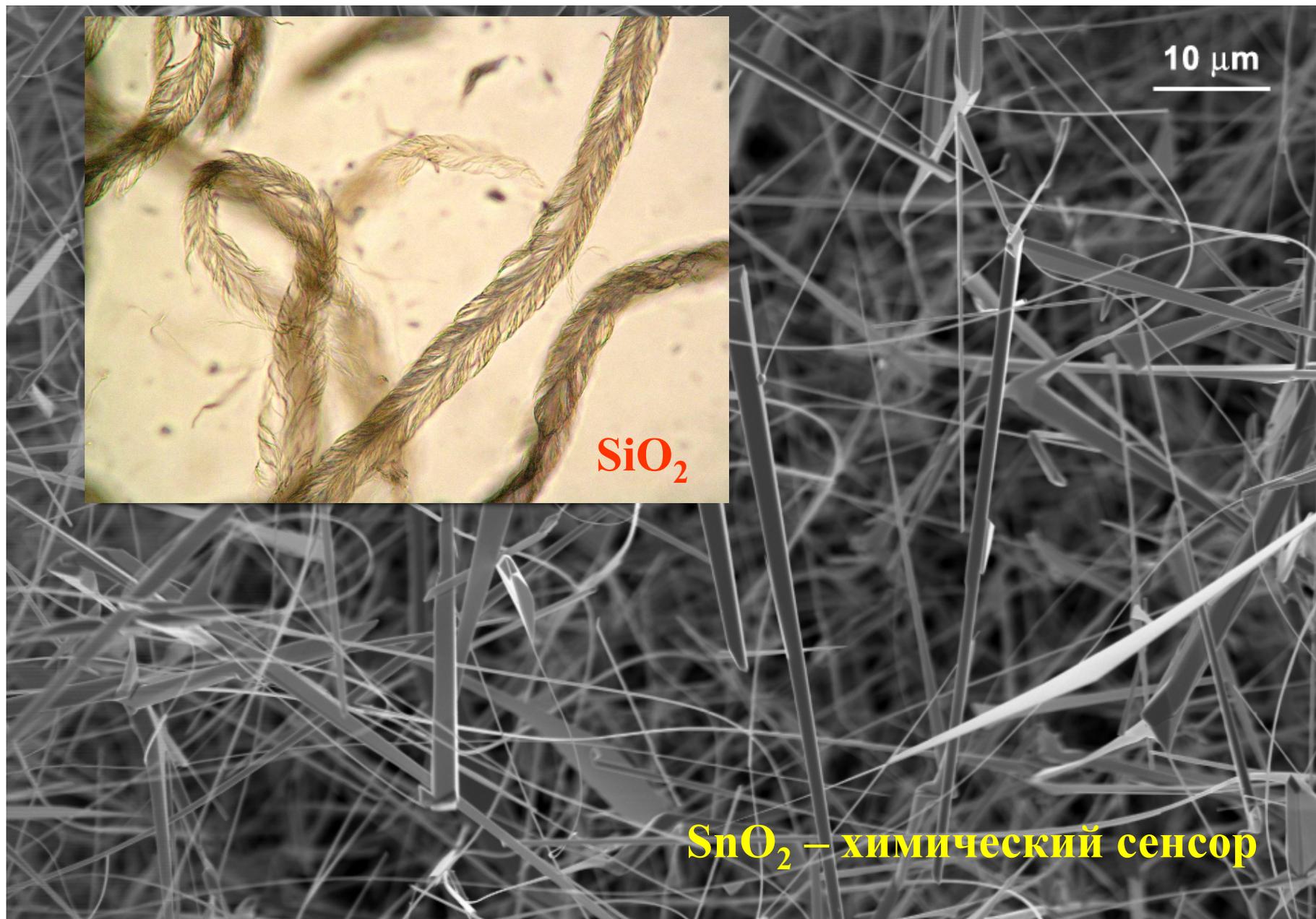
Большинство свойств материалов определяются дефектами (часто-искусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСП).

# F (Faber) - центры





# Вискеры $\text{SnO}_2$



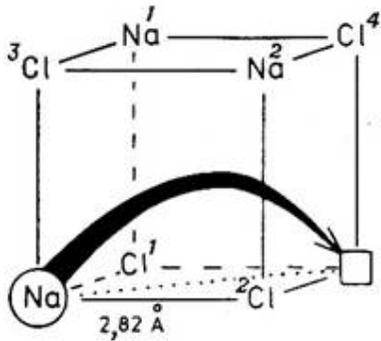


Рис. 13.3. Путь миграции иона  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ .

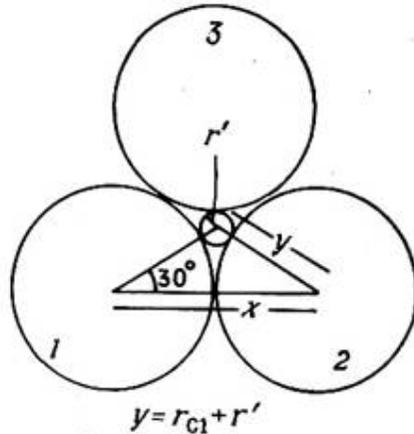
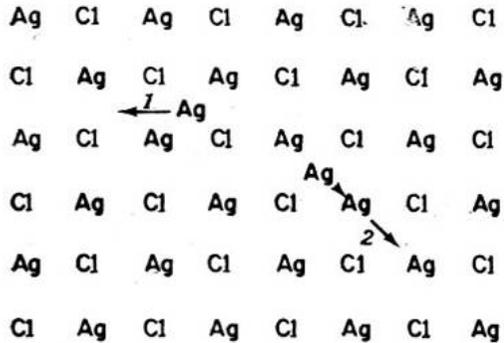
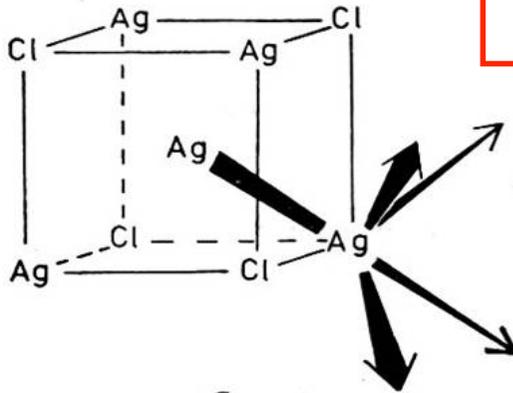


Рис. 13.4. Треугольное междузие, через которое должен проходить перемещающийся ион  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ .  $r'$  — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы  $\text{Cl}^-$  с радиусом  $x/2$ .

## NaCl, дефекты по Шоттки



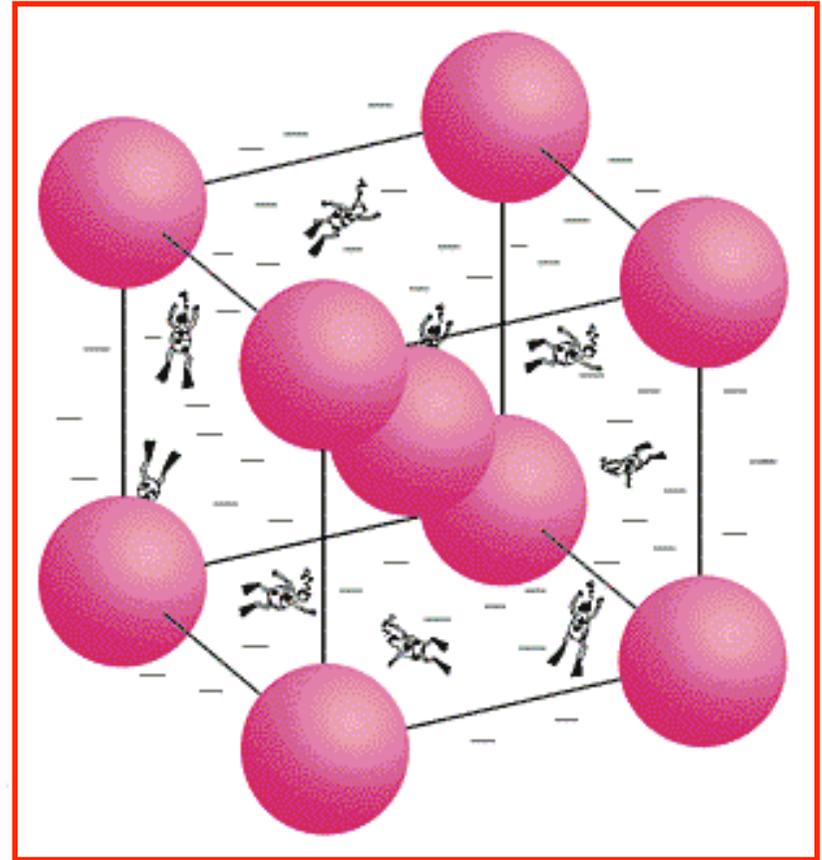
а



б

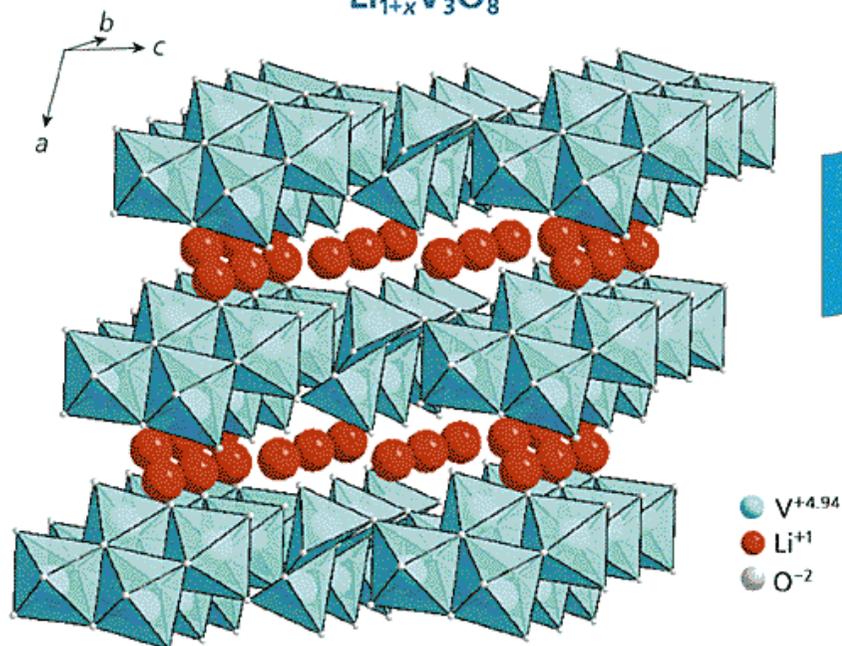
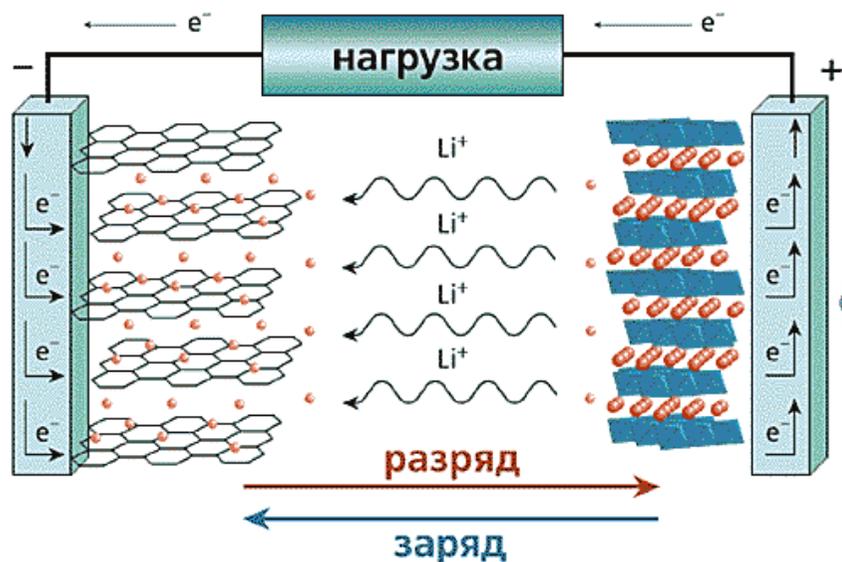
Рис. 13.6. Миграция междузельного иона  $\text{Ag}^+$ : а — путем прямого перескока из одного междузельного в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междузельное (2); б — возможные направления междузельной миграции иона  $\text{Ag}^+$  в  $\text{AgCl}$ .

## NaCl, дефекты по Френкелю



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

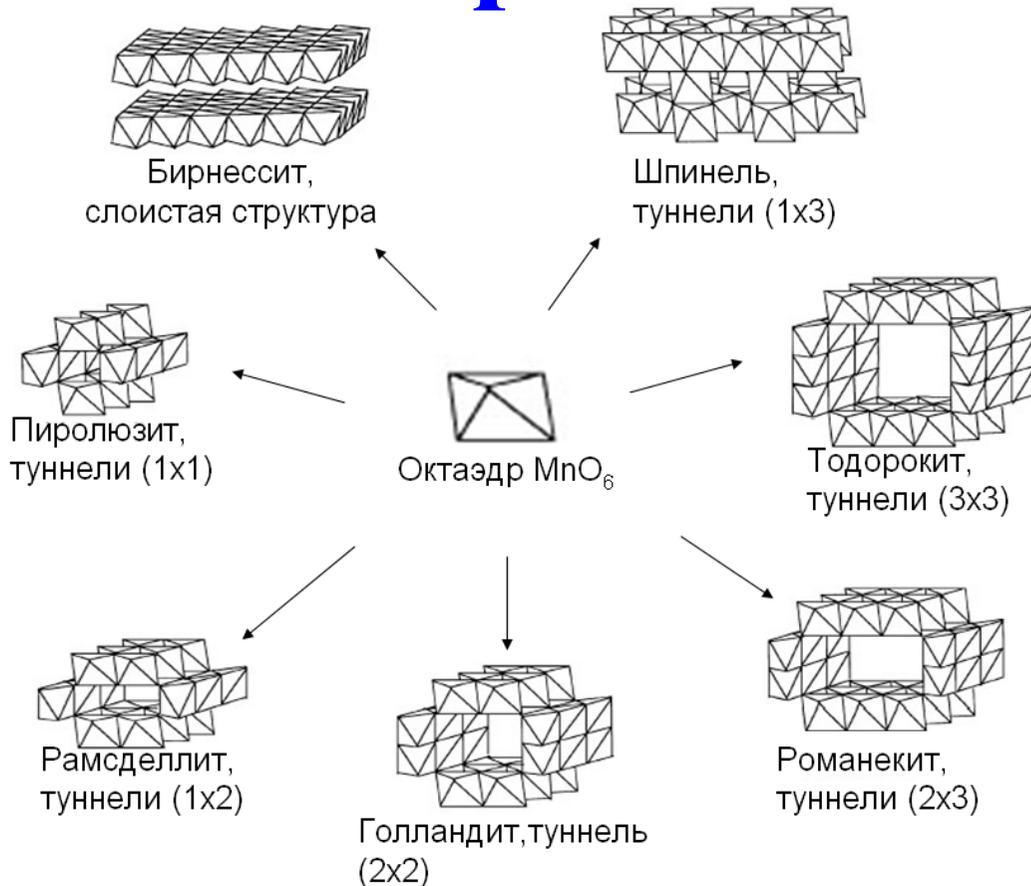
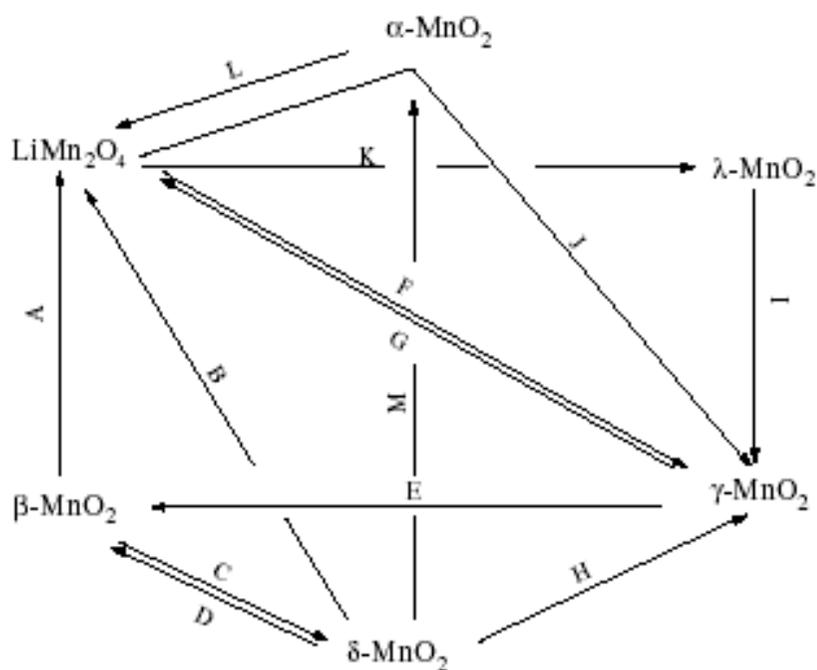
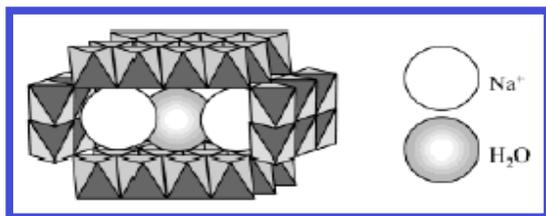
Диффузия,  
миграция...



+

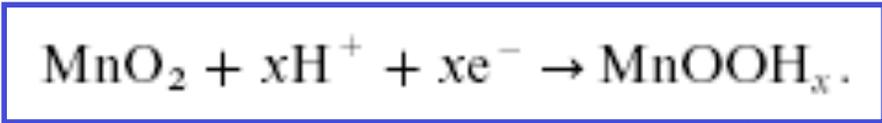
-На аккумуляторы  
 -кислородные сенсоры  
 -топливные ячейки  
 (кислород- и протон-  
 проводящие твердые  
 электролиты для  
 водородной энергетики)

# Туннельные оксиды марганца

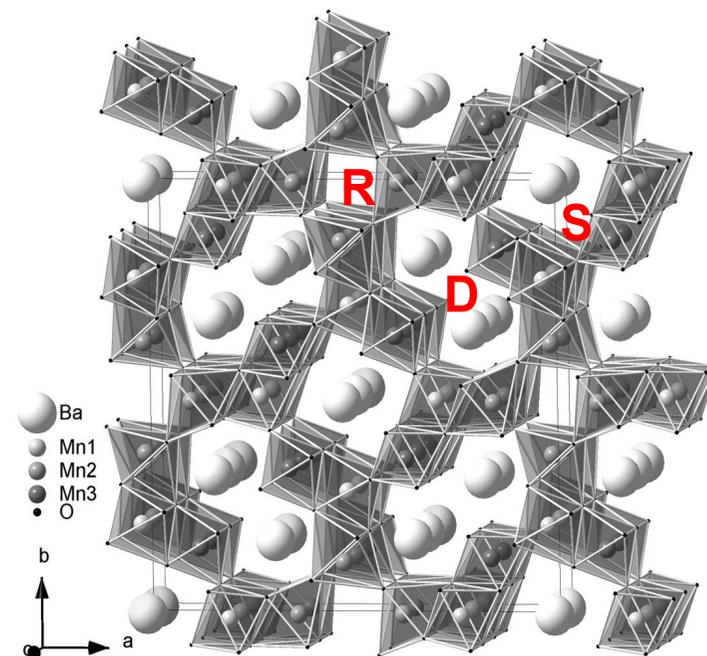
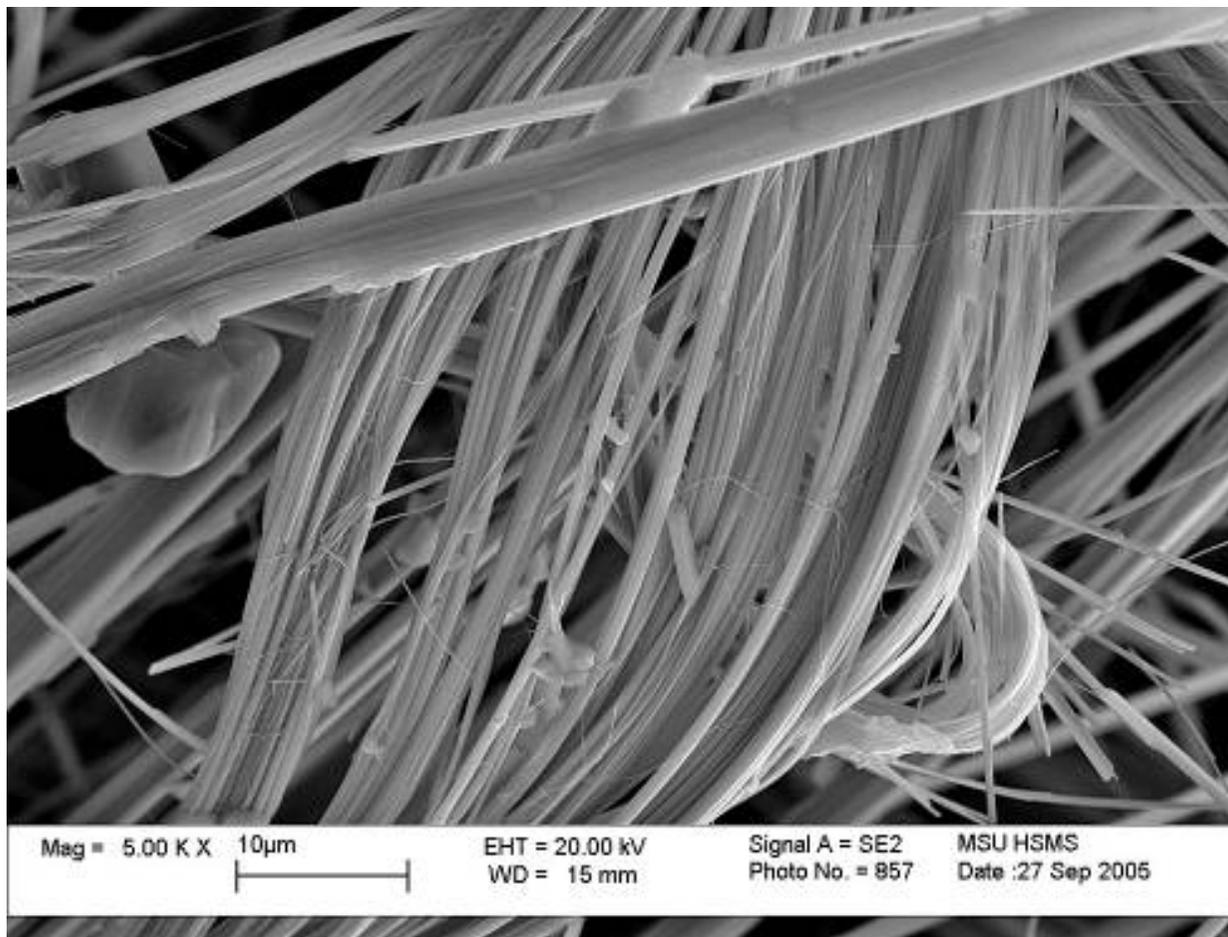


**Катодные материалы**  
**Сорбенты**  
**Катализ**

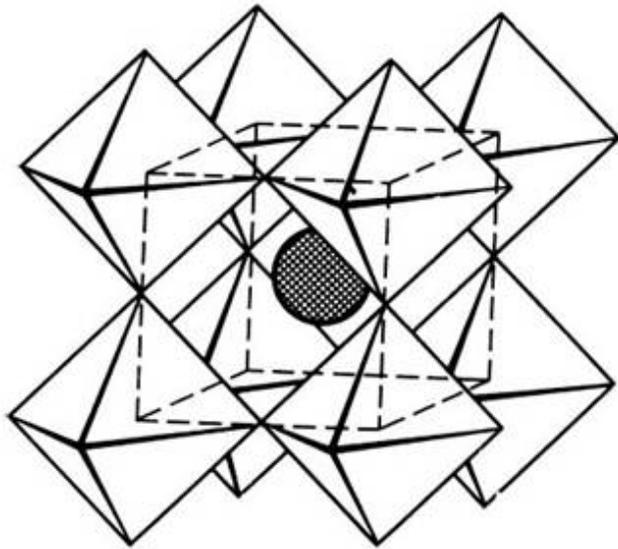
Воздействие кислот или щелочей  
 Гидротермальная обработка  
 Электрохимический синтез



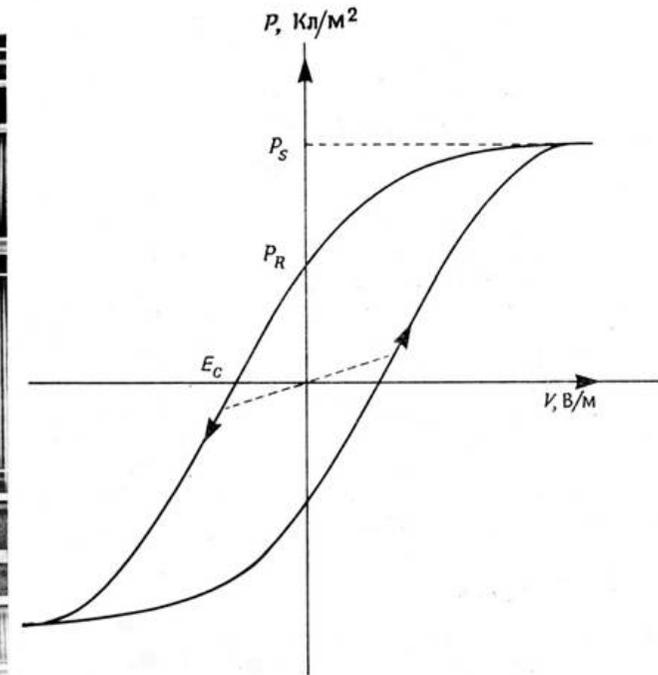
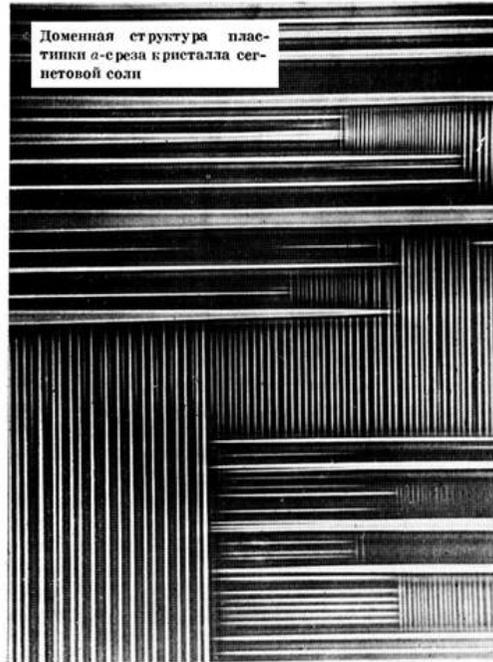
# Туннельные структуры



# Двойники в сегнетоэлектриках



Идеальная структура типа перовскита ABO<sub>3</sub>  
Атомы В находятся в центрах октаэдров, атомы О — в вершинах октаэдров, атом А защирихован



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

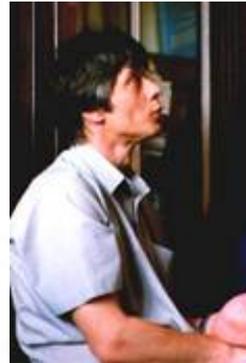
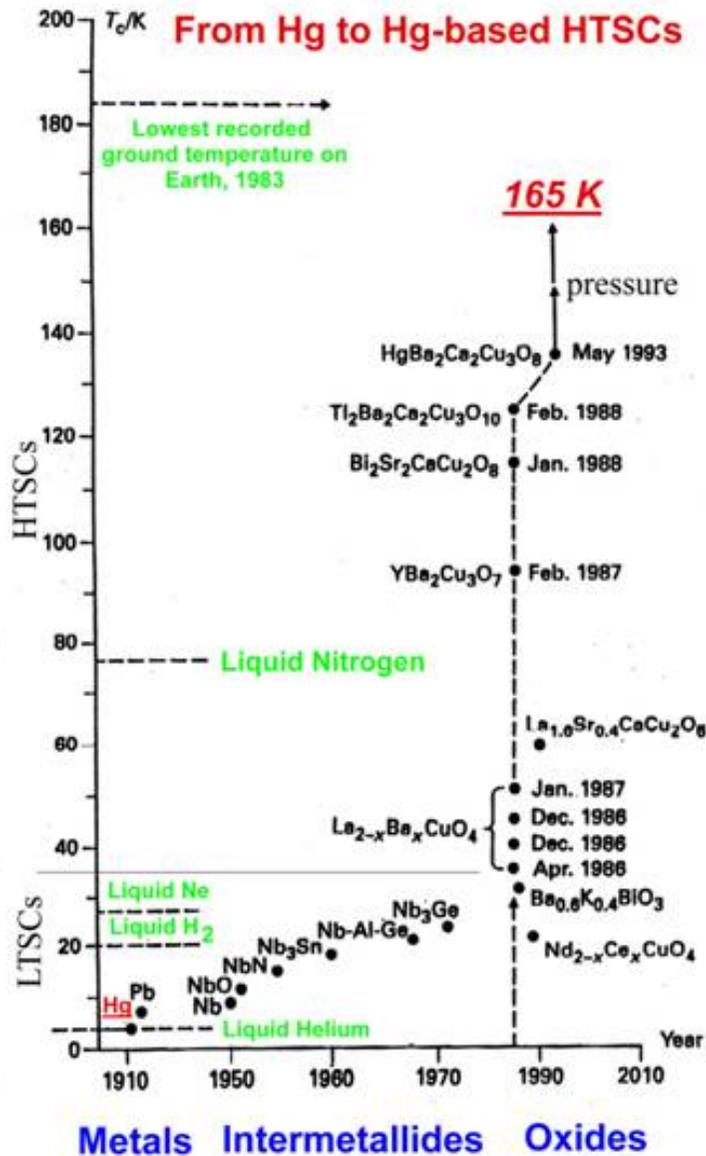
крупные ионы в А-позиции ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , но не  $\text{Ca}^{2+}$ ), расширяющие решетку, небольшие ионы в В-позиции ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) внутри кислородных октаэдров — есть свобода смещения внутри октаэдров.

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

Тетрагональная модификация:

смещение  $\text{Ti}$  на  $0.13\text{Å}$ , 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

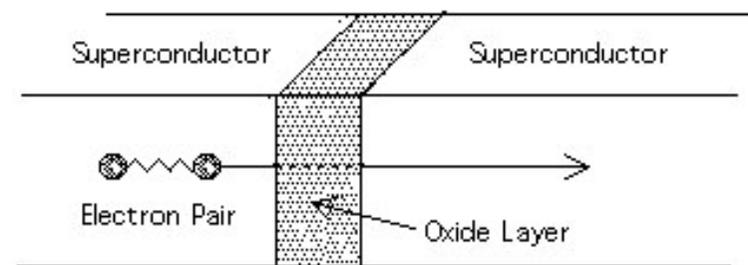
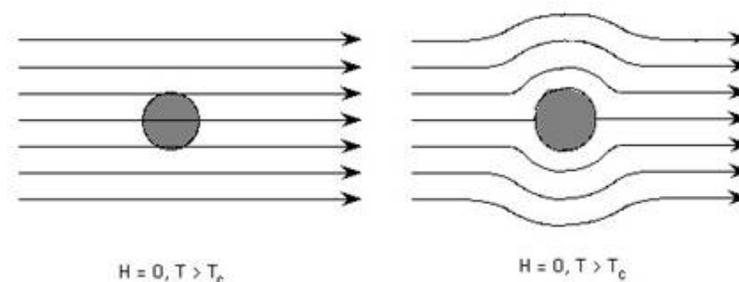
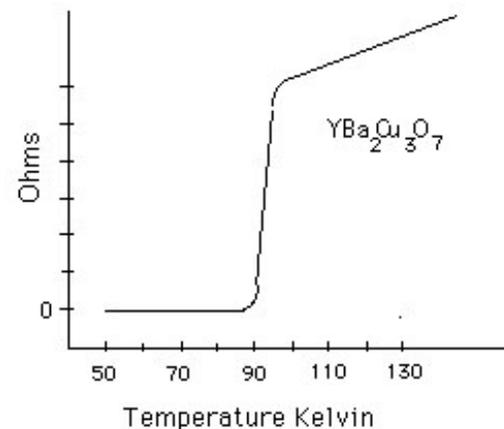
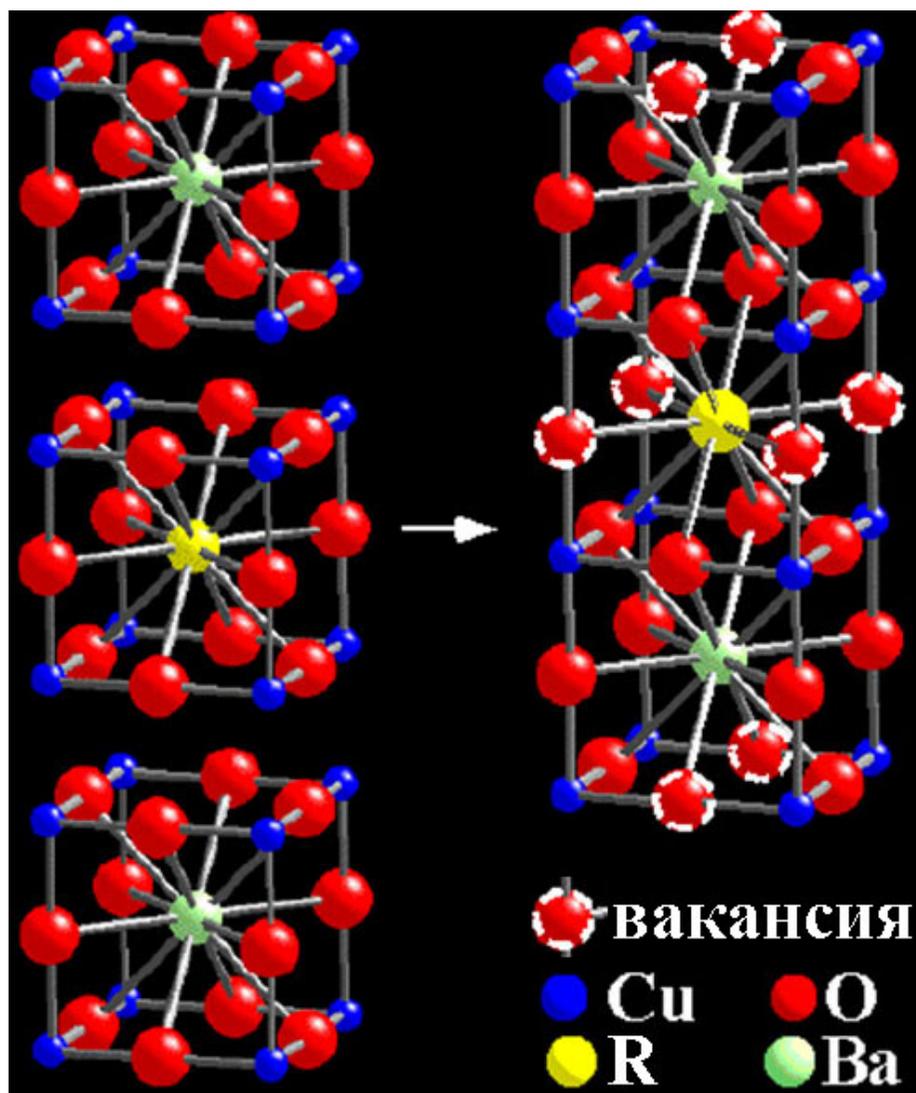


Kamerling Onnes:

Жидкий He, “плохой металл” Hg

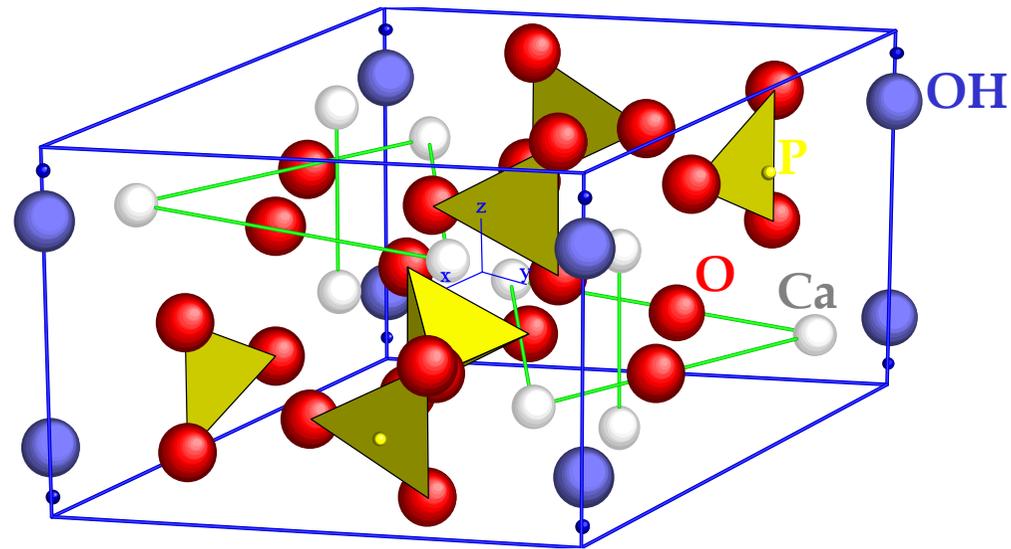
$T_c \sim 4 \text{ K}$

# Сверхпроводники (ВТСП)

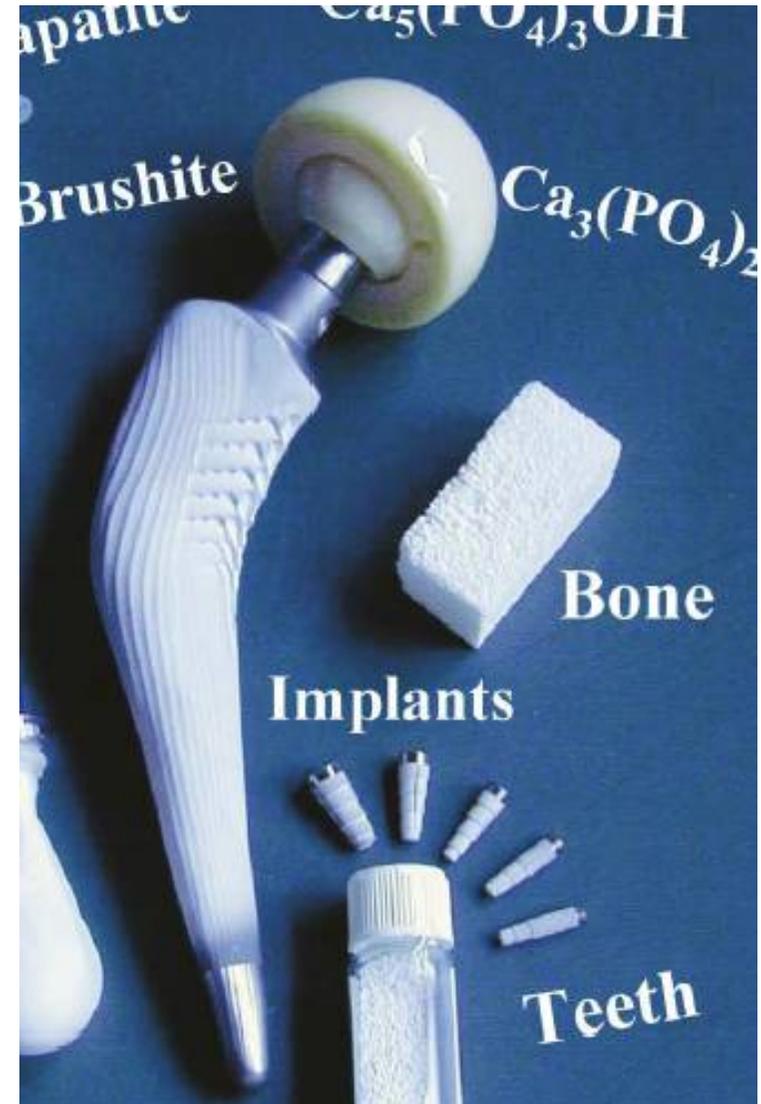
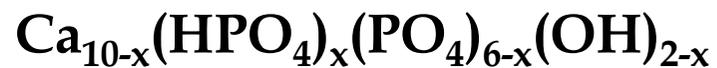


Кислород-дефицитные перовскитоподобные фазы с широкими областями катионной и анионной гомогенности и структурно-чувствительными свойствами

# Гидроксилапатит

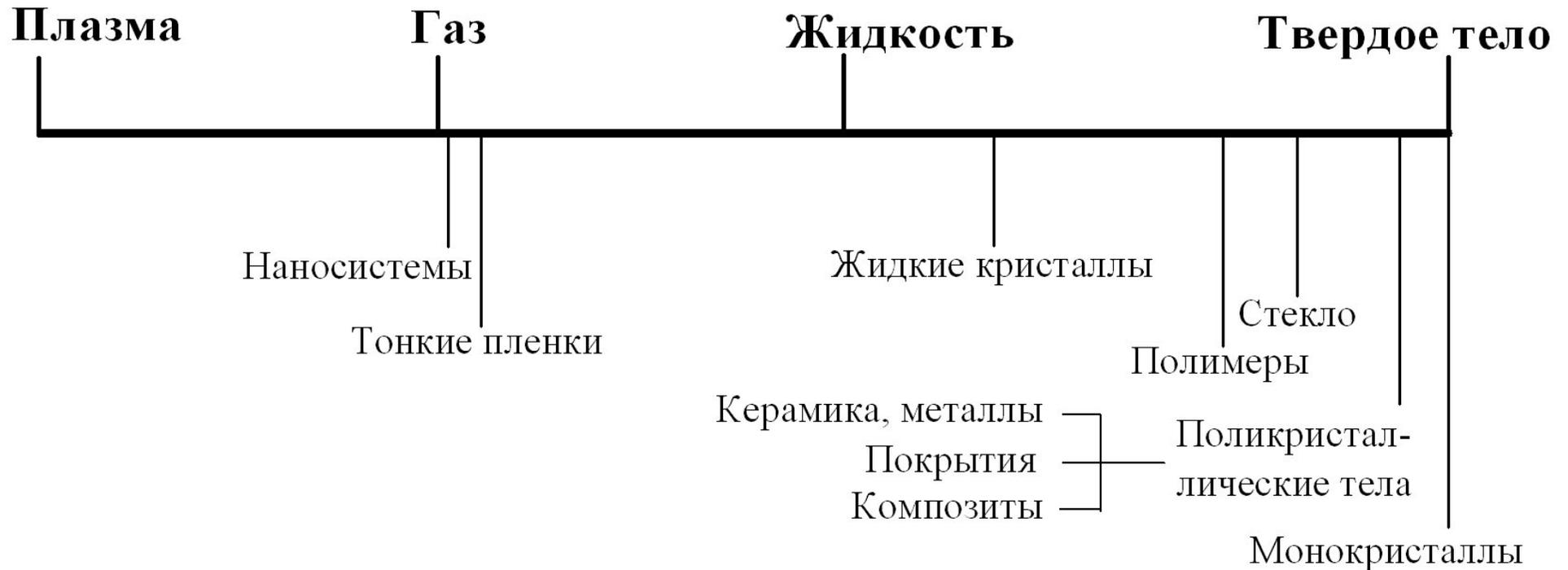


$$P6_3/m \quad a = 9.422 \text{ \AA}$$
$$c = 6.880 \text{ \AA}$$

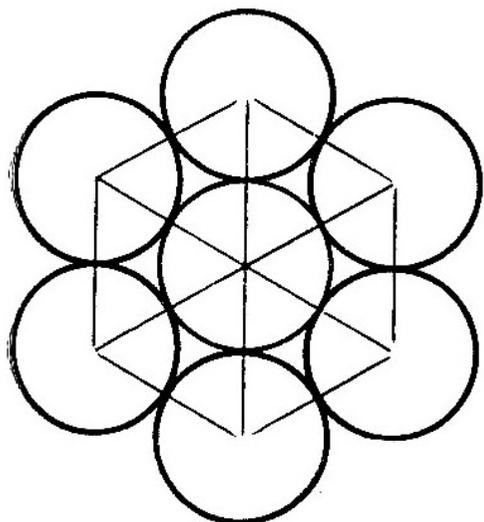


Изменение состава - биосовместимость

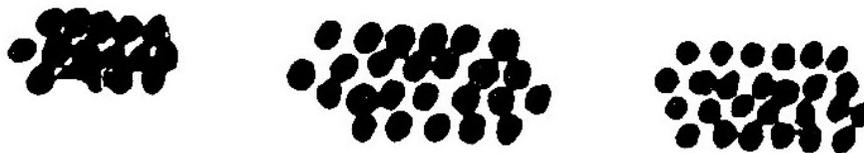
# Формы материалов



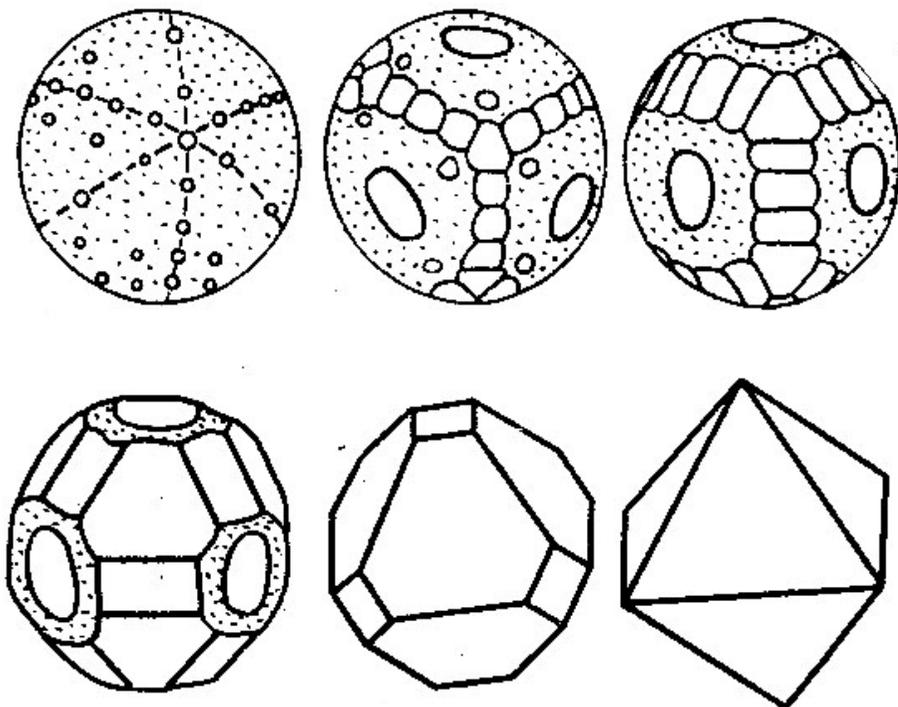
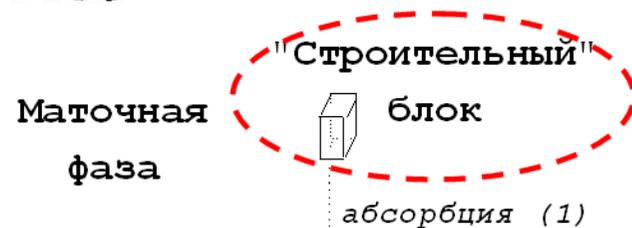
# Кристаллы: первые представления



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



Самоогранка кристаллов



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



## Изумруды



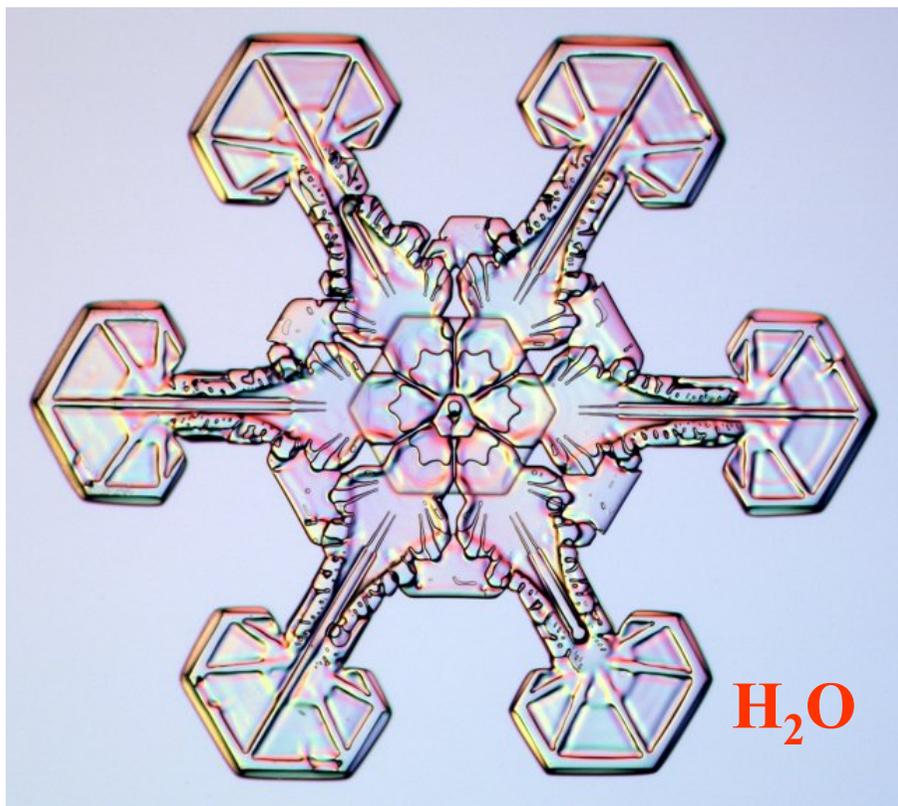
Fig. 17.9. Emerald crystals grown from  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  flux



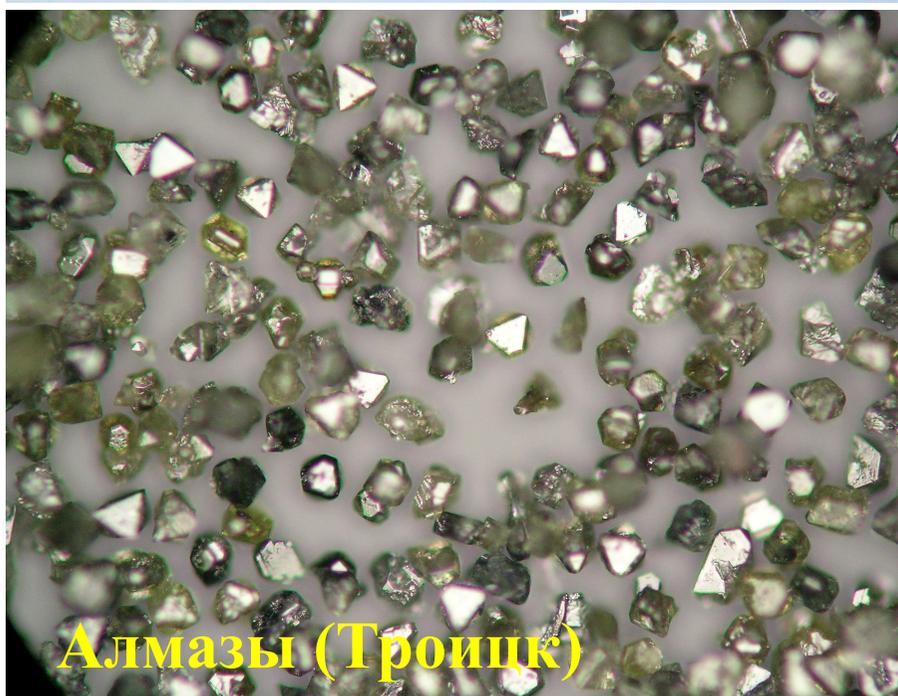
## Кварц



## Дигидрофосфат калия



## H<sub>2</sub>O



## Алмазы (Троицк)

# Метод Чохральского

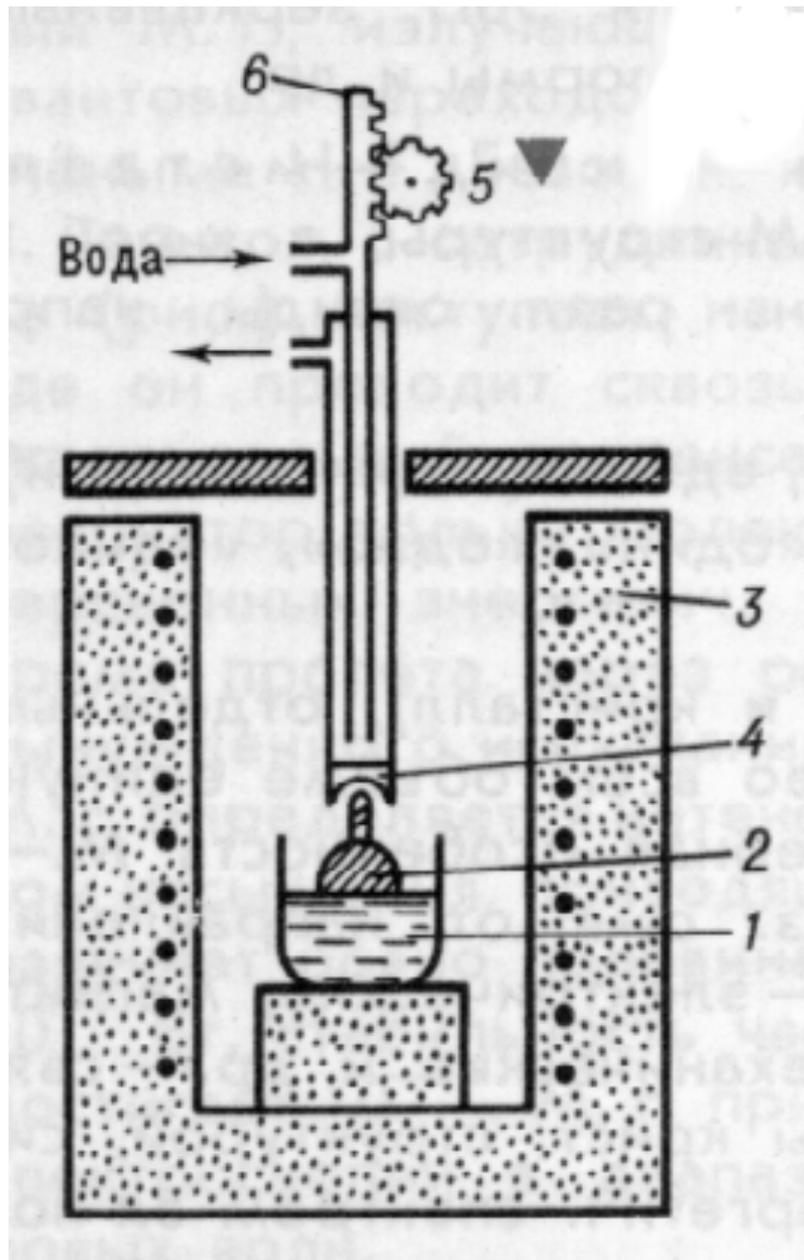


Схема установки для  
выращивания  
монокристаллов по  
методу Чохральского:  
1 - тигель с  
расплавом,  
2 - кристалл,  
3 - печь,  
4 - холодильник,  
5,6 - механизм  
вытягивания

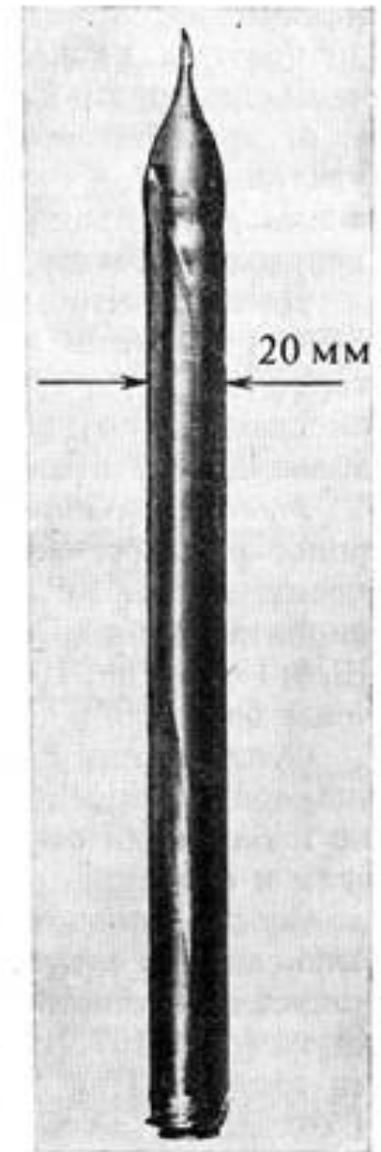
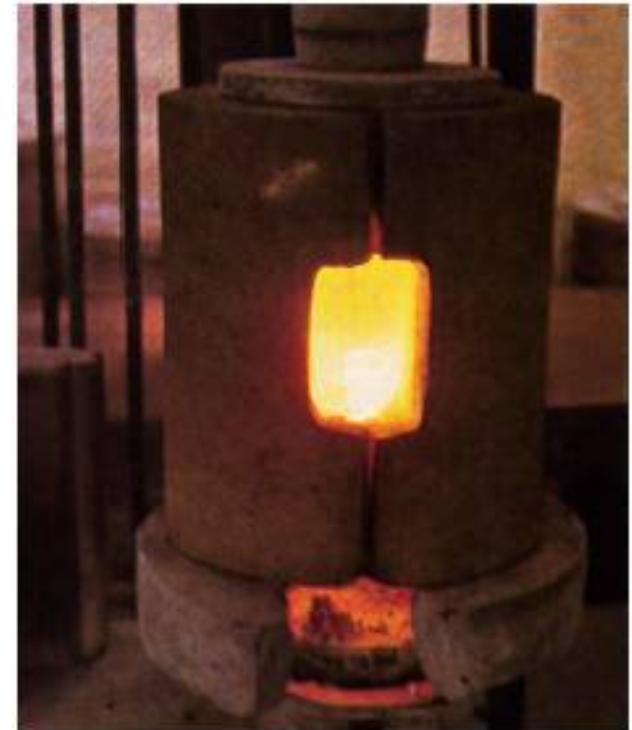
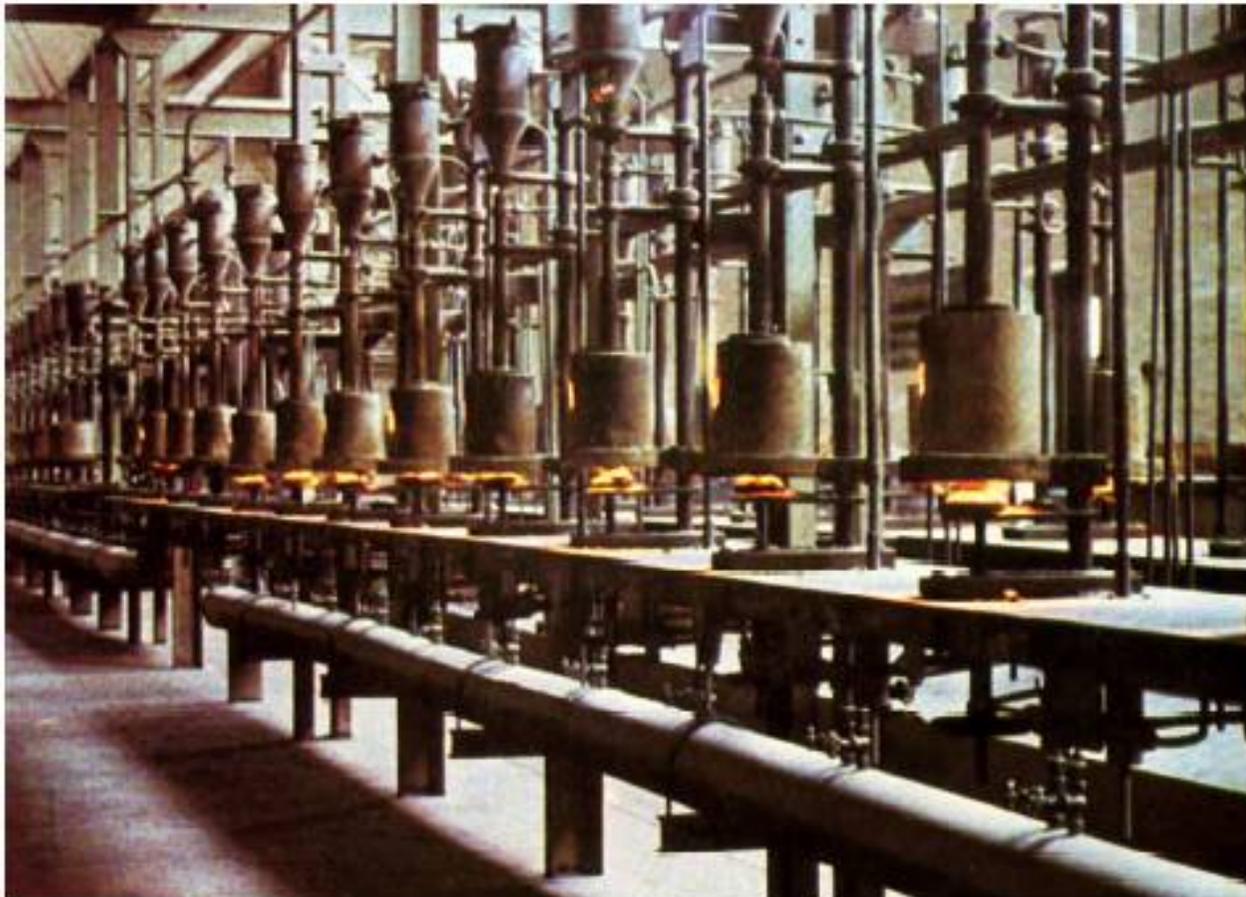


Рис. 196  
Монокристалл кремния, выращенный методом Чохральского

# Рубины (Вернейл)



# Иглы для атомно-силовой микроскопии

## Пар-жидкость-кристалл

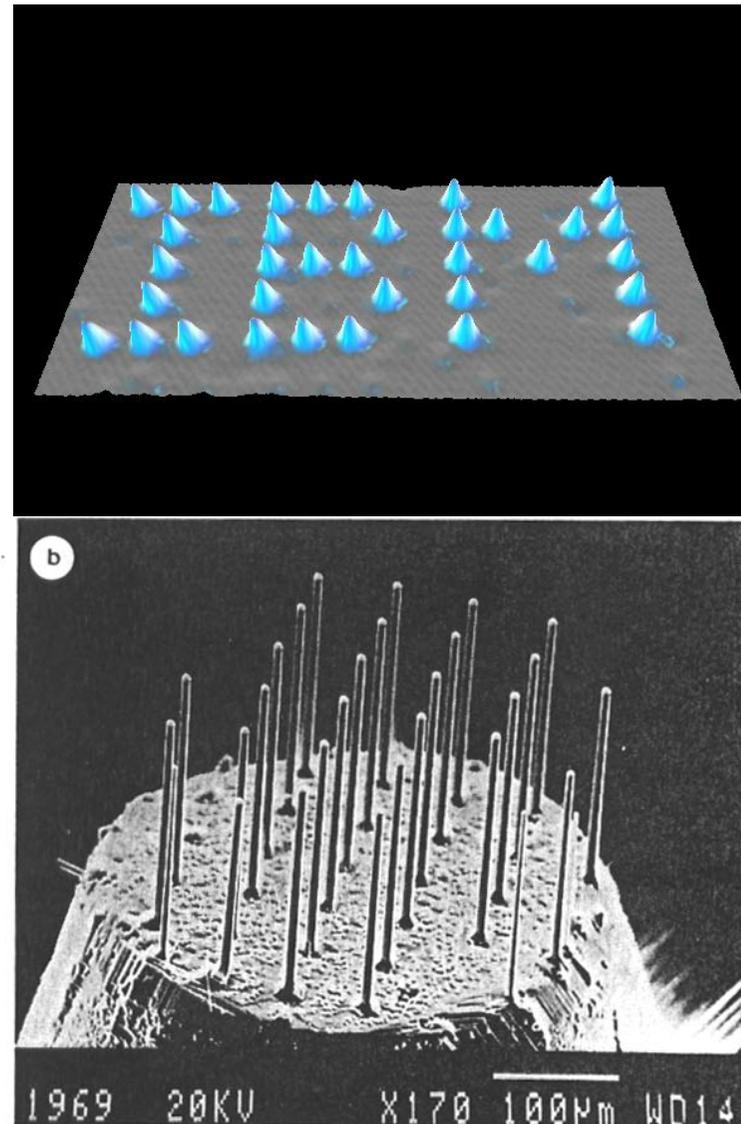
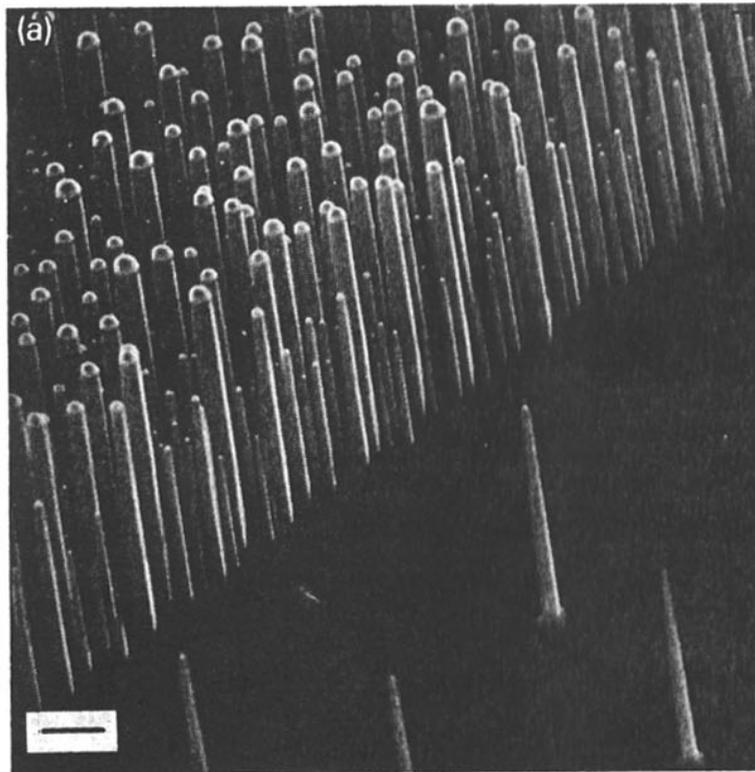
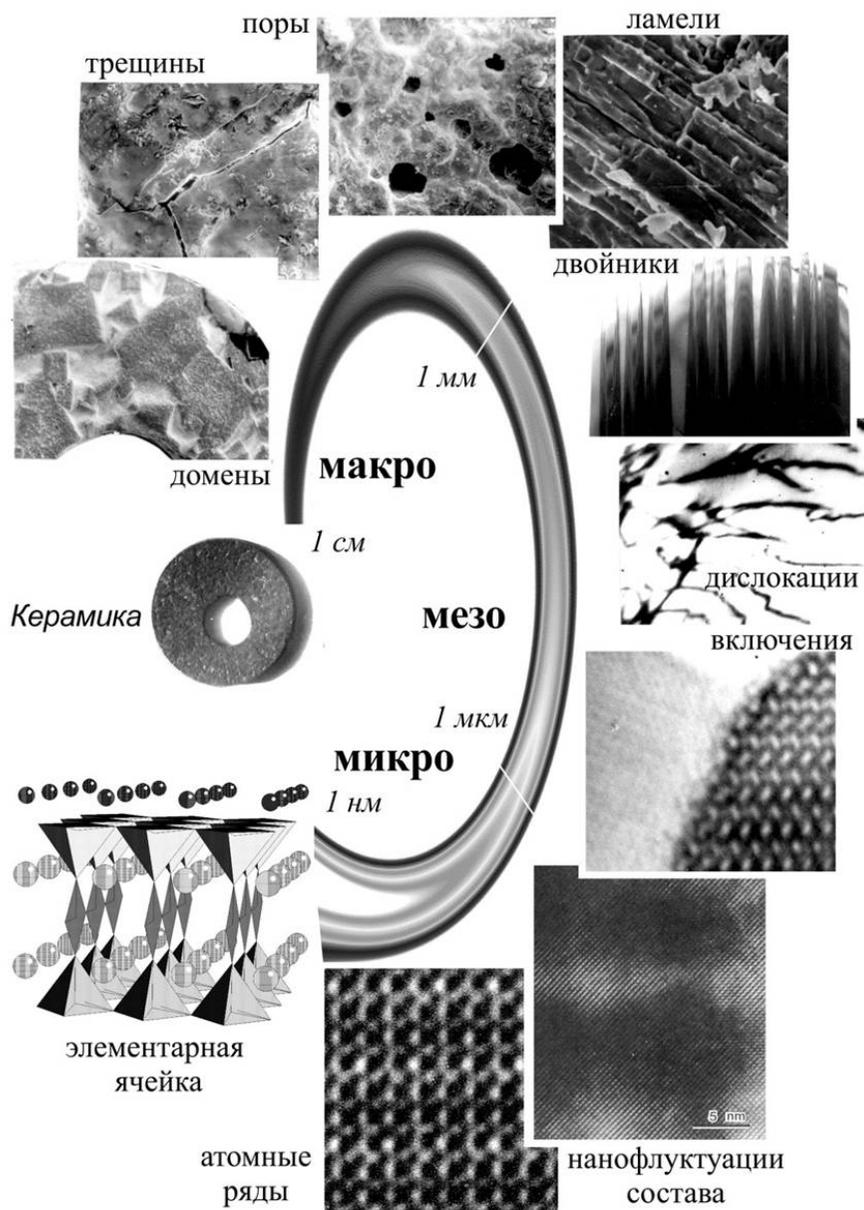


Fig. 1. Silicon whiskers grown by the VLS technique: (a) on a Si(111) wafer; the liquid-forming metal was deposited onto the substrate as a continuous film, the scale bar represents  $2 \mu\text{m}$ ; (b) on a Si(111) rod; the metal was deposited as a regular set of spots by evaporation through a mask;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

# Крупнокристаллическая керамика



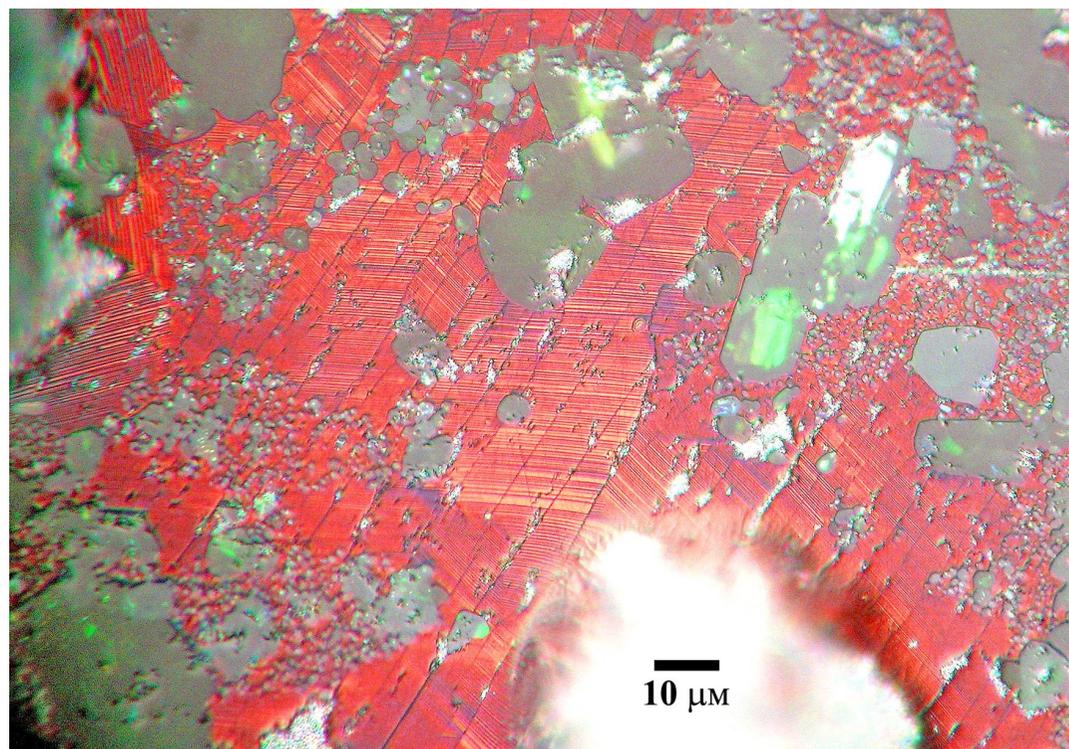
**Кристалл:** *состав+бездефектность ( $T_c$ )*

**Керамика:** *форма+дефекты ( $J_c$ ,  $J_c(B)$ )*

✓ **Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микро-трещины, нанофлуктуации состава)**

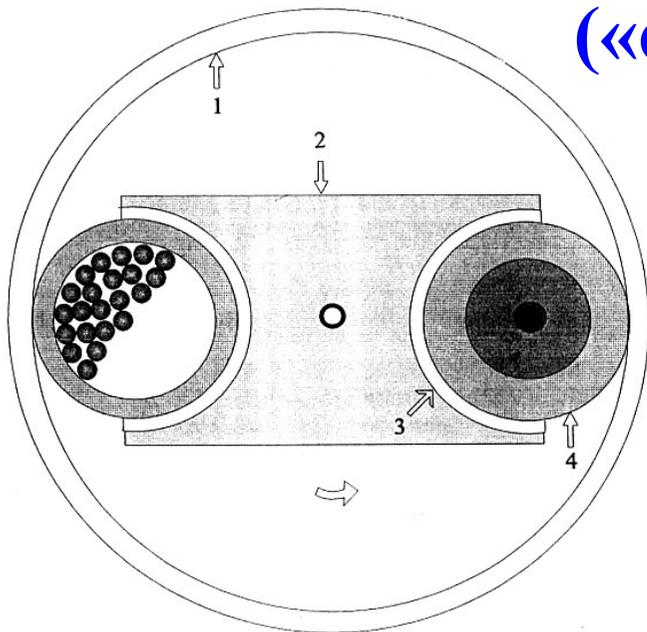
✓ **«Чистые» межзеренные границы**

✓ **Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)**

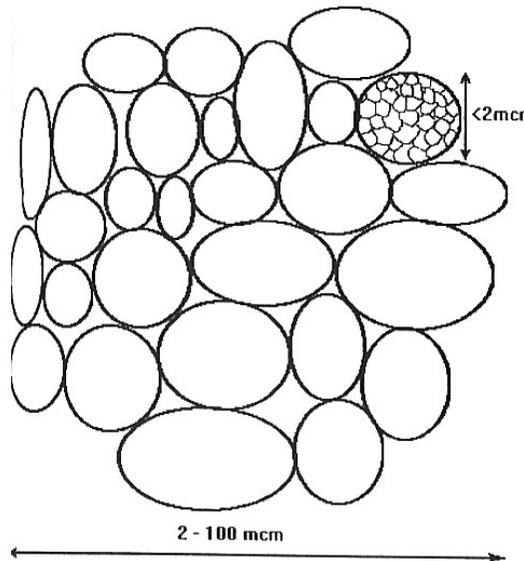


# Помол-формование-спекание

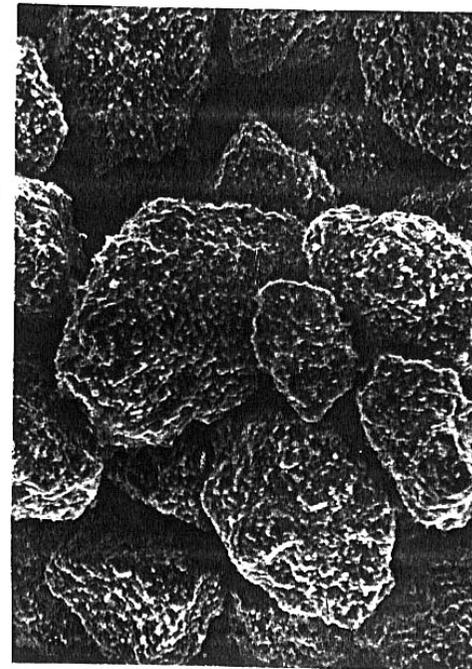
(«обычная» керамика)



Мельница планетарного типа

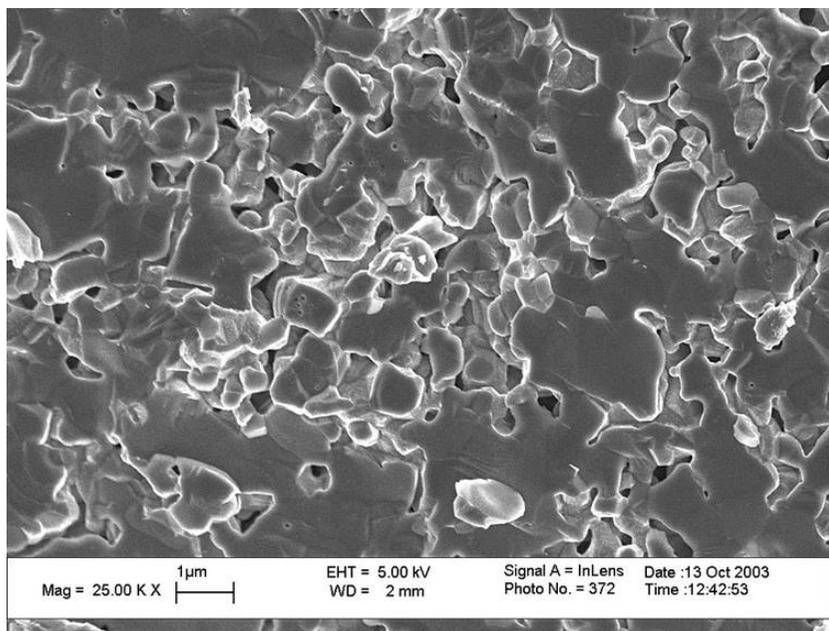


Агрегаты субмикронных частиц



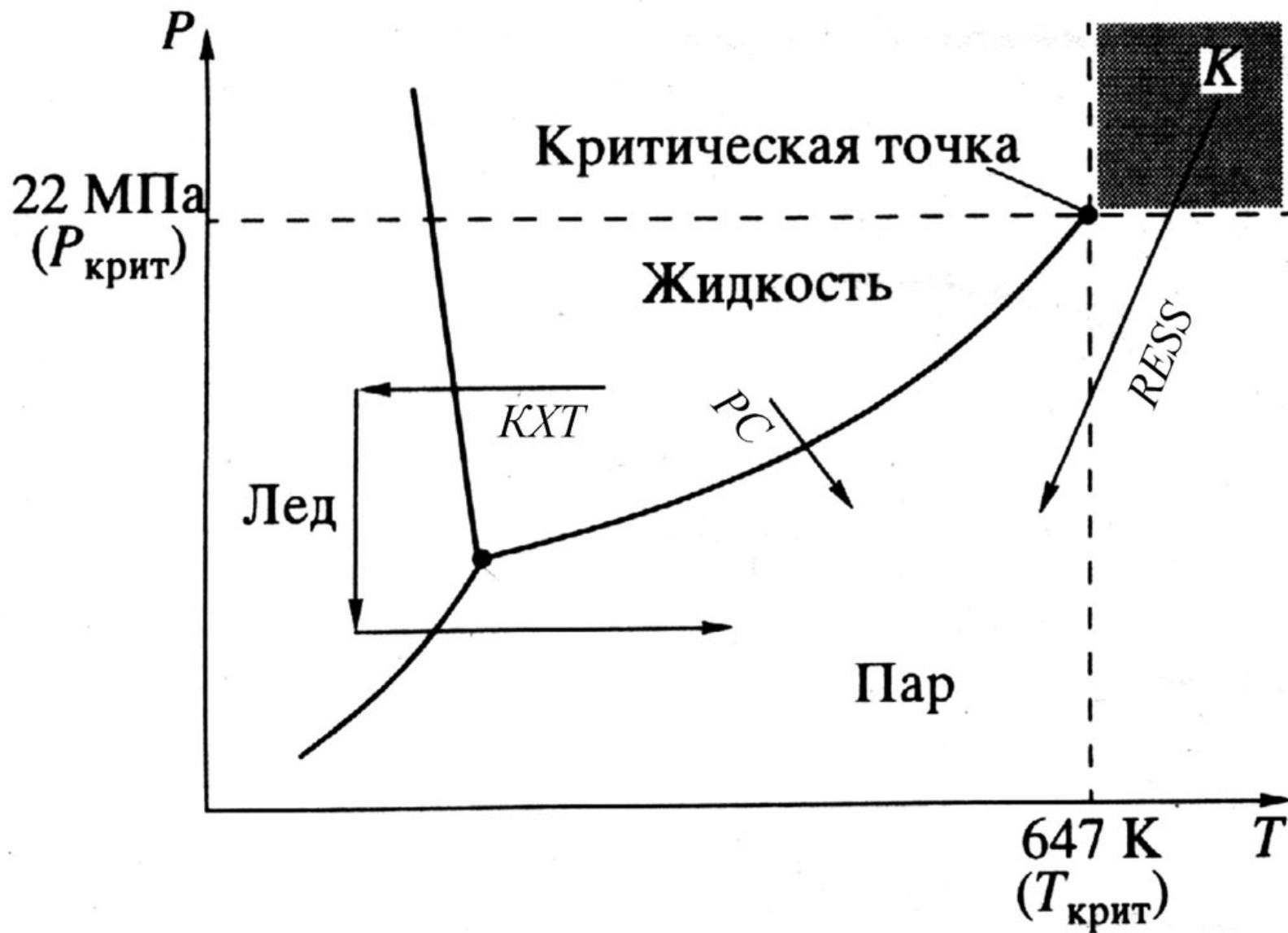
спекание

формование



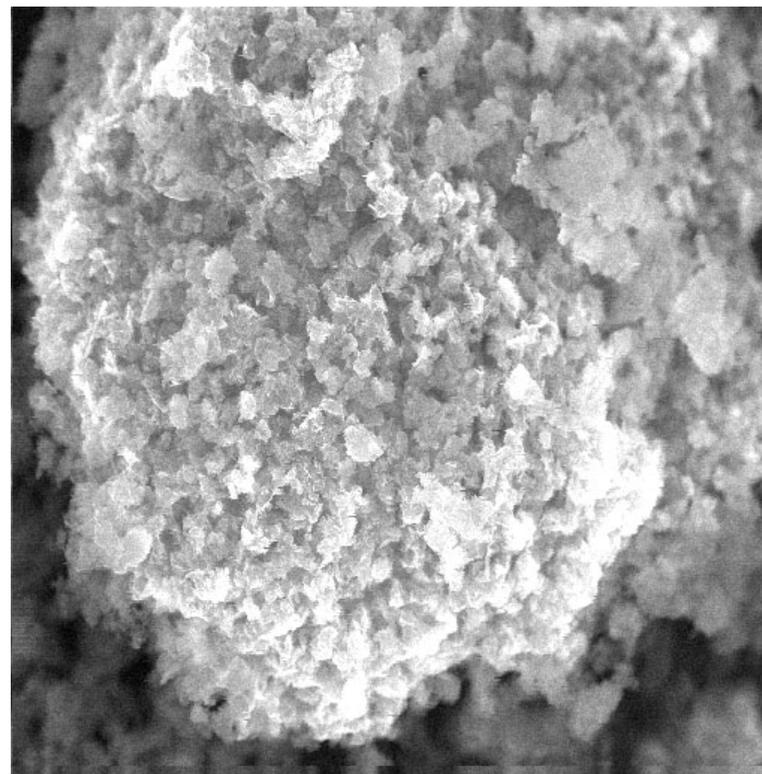
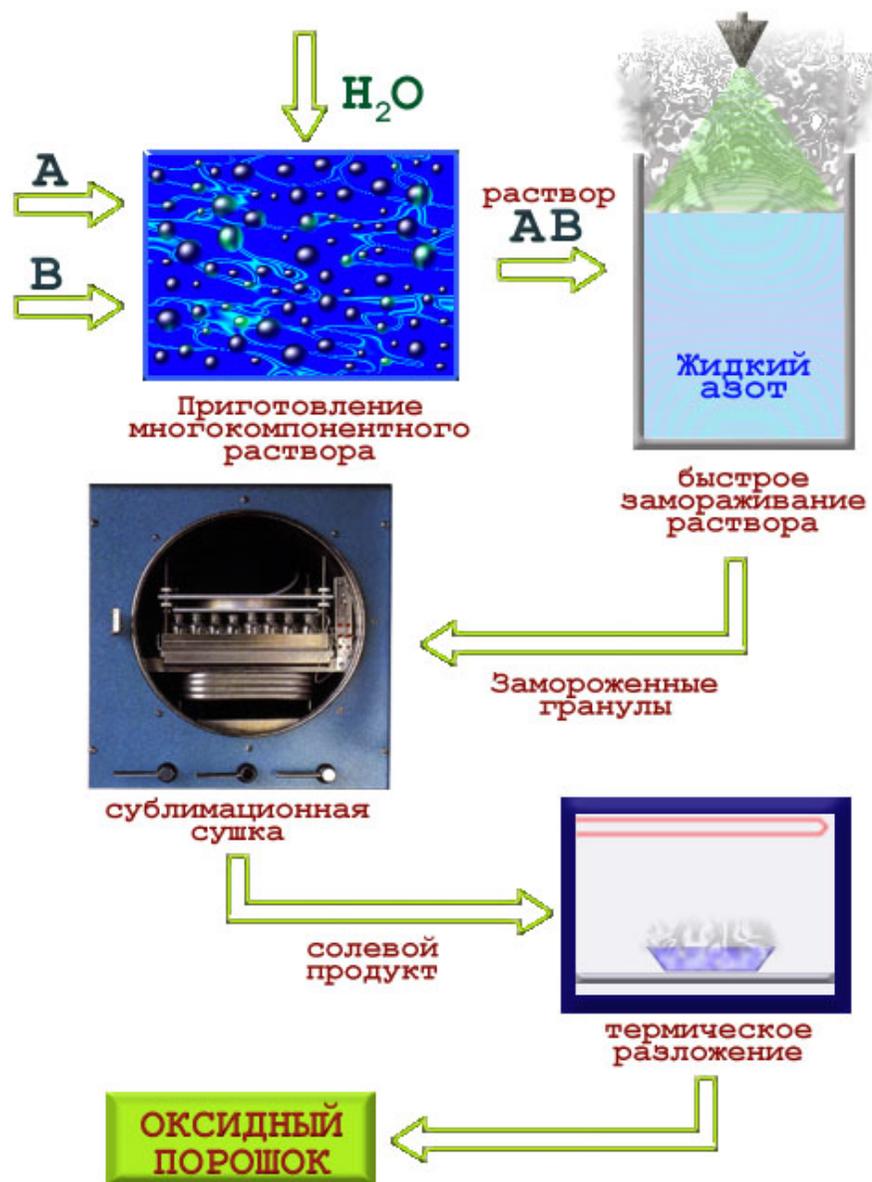
«зерна»+перешейки+поры

# Методы химической гомогенизации



# Сублимационная сушка

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



# Золь-гель метод

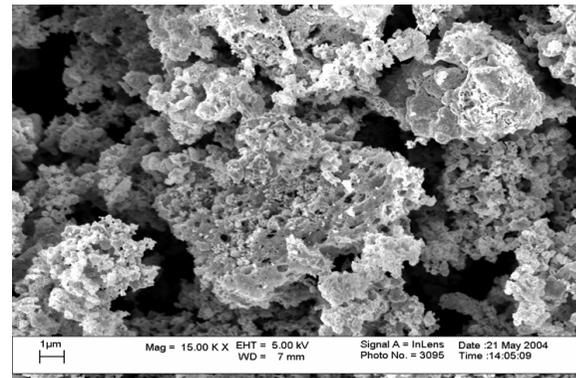
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

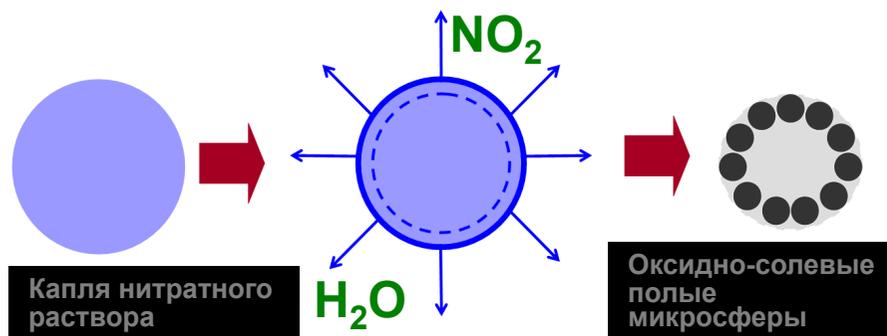
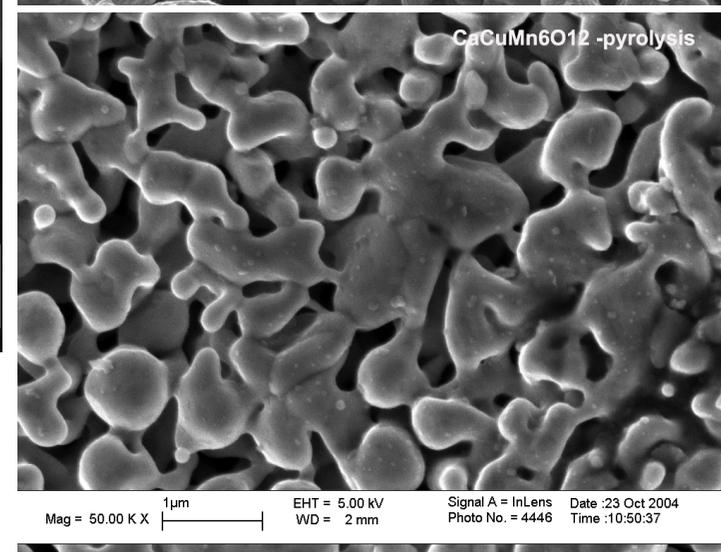
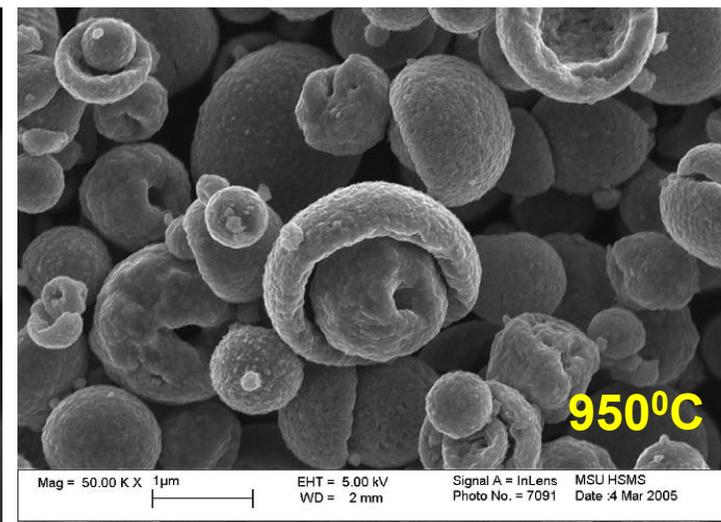
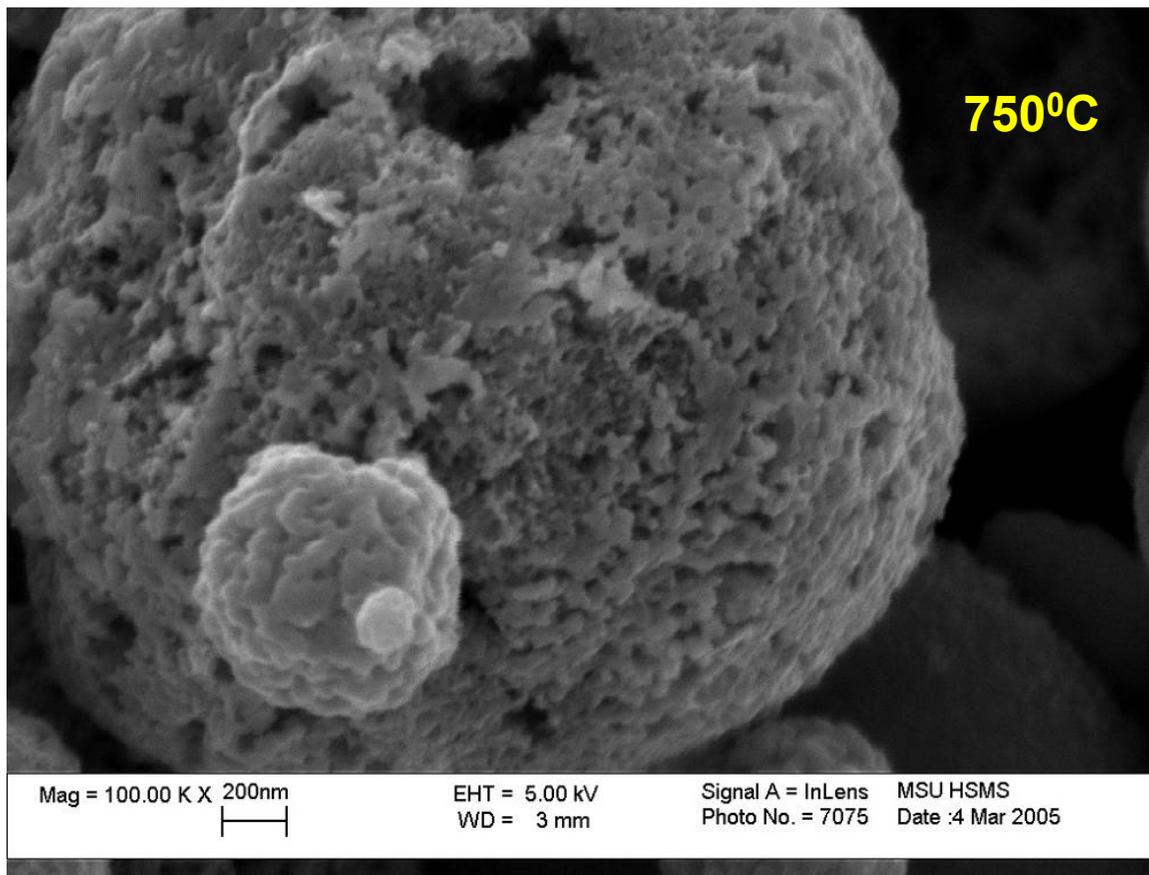
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

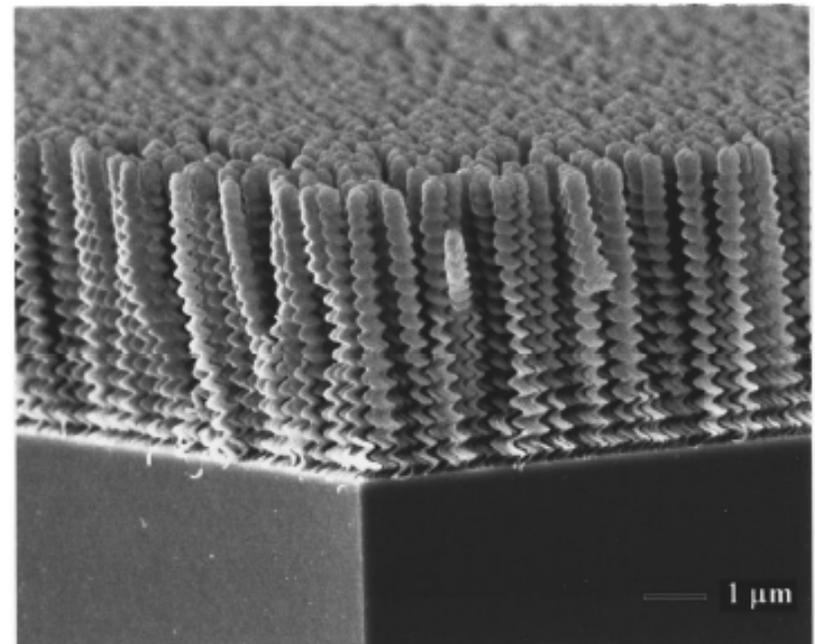
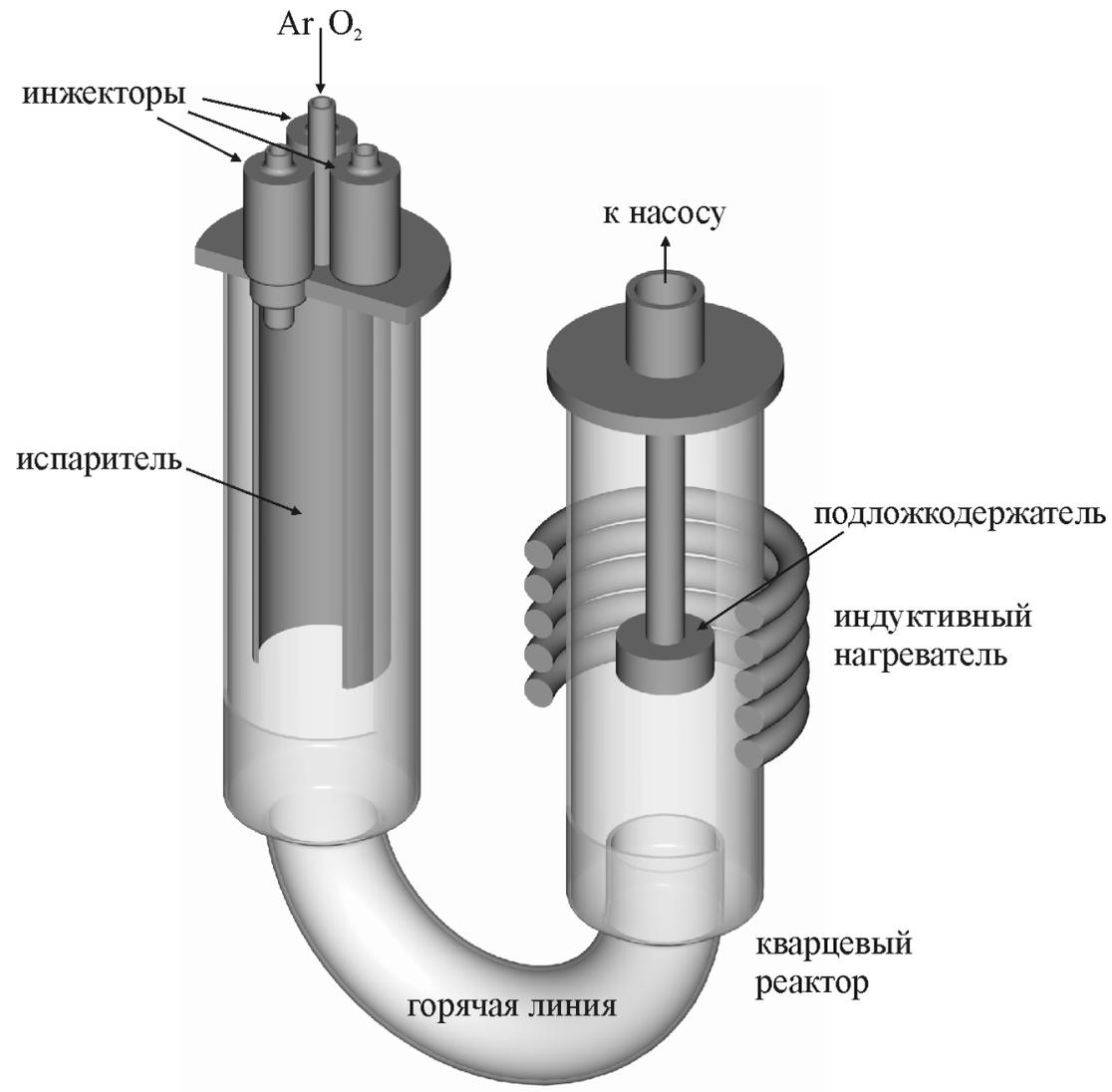
Получение материалов



# Пиролиз аэрозолей



# MOCVD

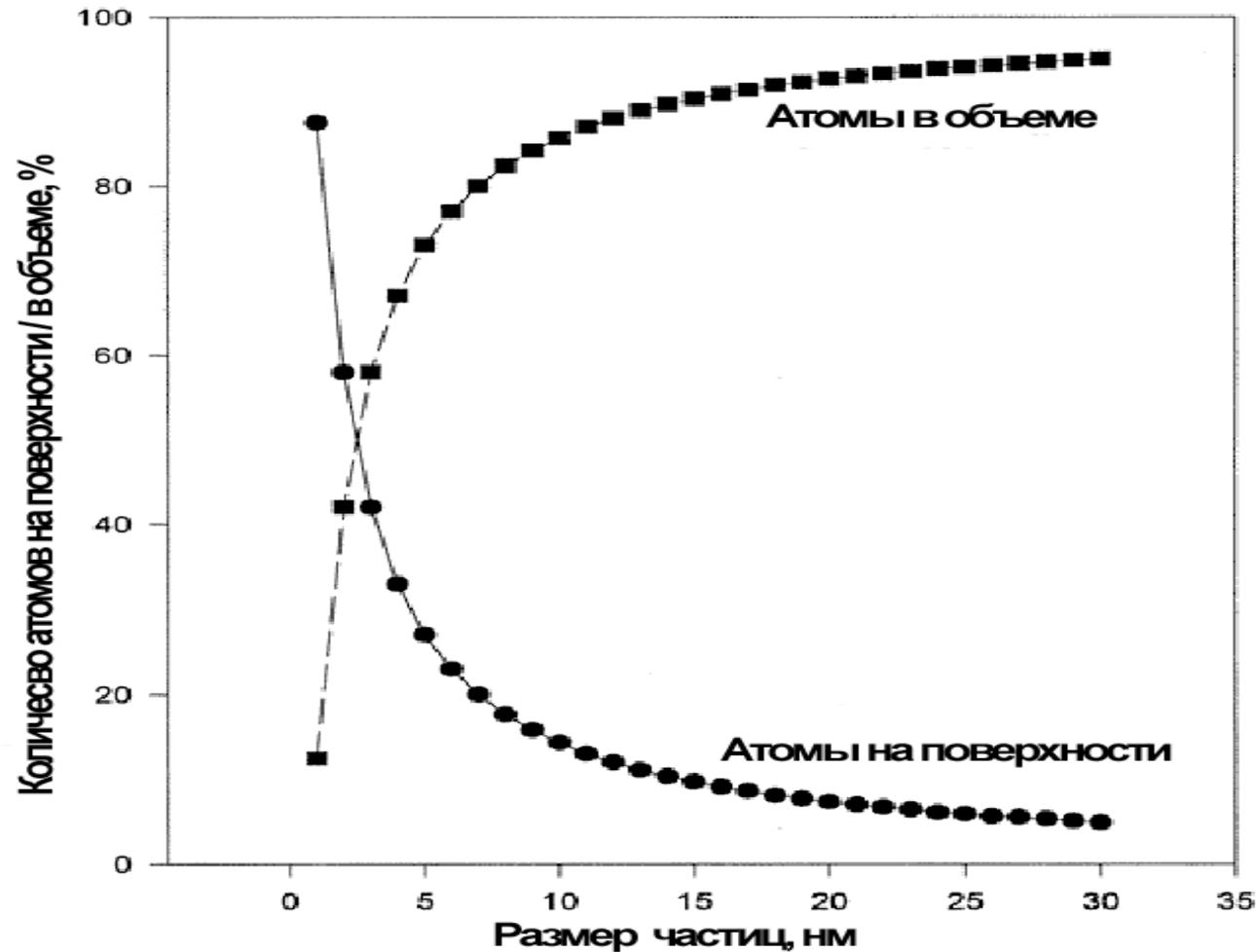


# “Нано” – $10^{-9}$ (от греч. гном)

## “Нано” - критерий

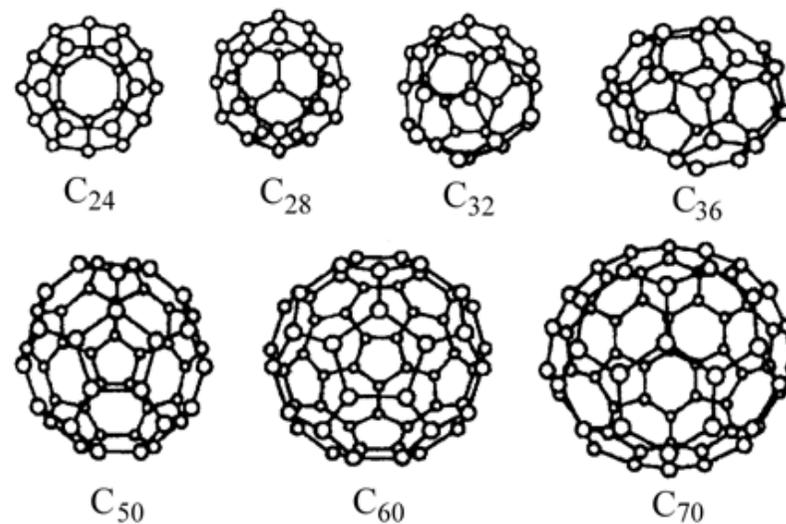
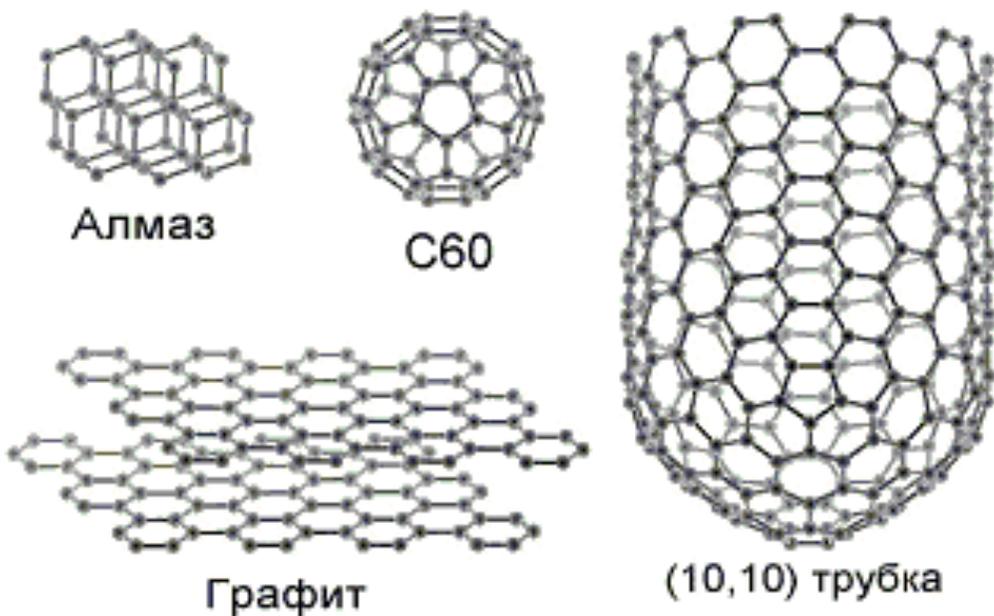
- Размер частиц меньше  $R_{\text{критич}}$  (по разным источникам  $R_{\text{критич}} = 10 \div 1000$  нм)
- Свойства *наночастиц*, отличны от свойств объемной фазы. Размер должен быть соизмерим (или меньше) с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного 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.

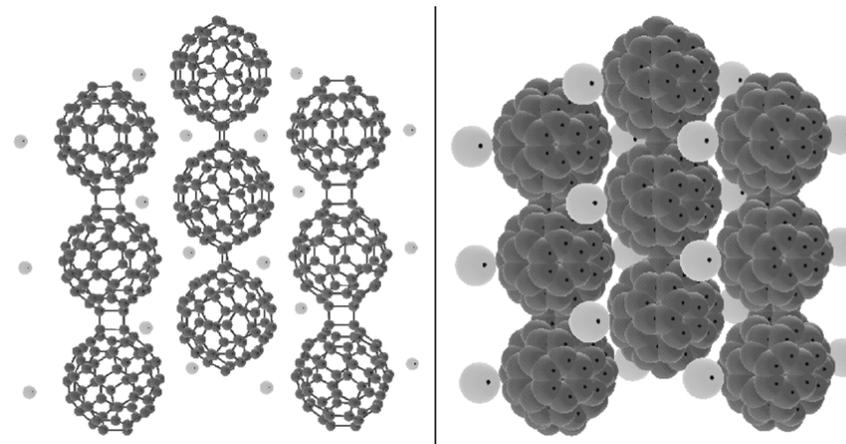
# Углеродные материалы

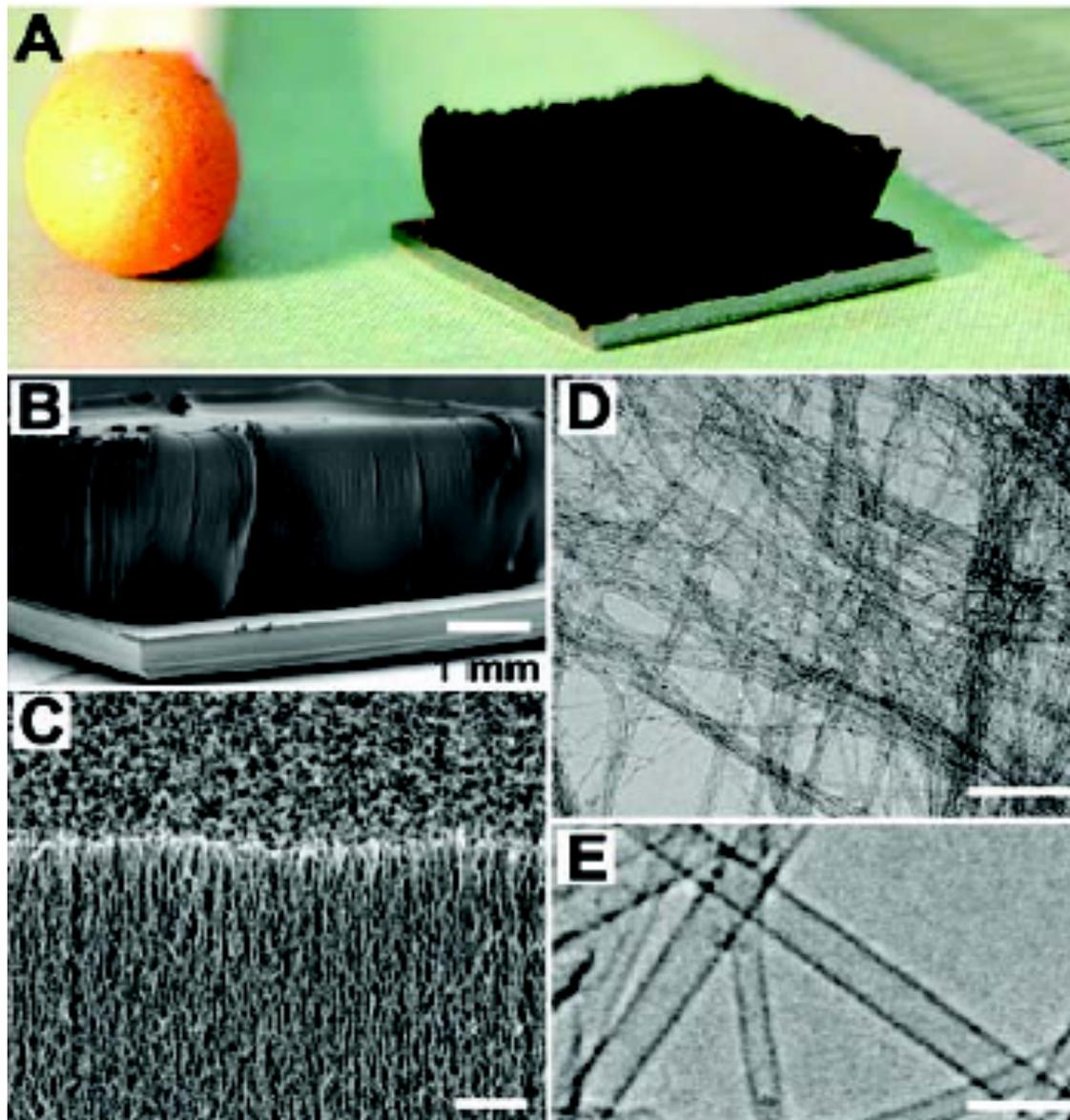


## Фуллерены

## Модификации углерода

## Фуллериды





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

(A) Вид ОСНТ на 7x7-мм SiO<sub>2</sub> пластине. Слева для сравнения головка спички.

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

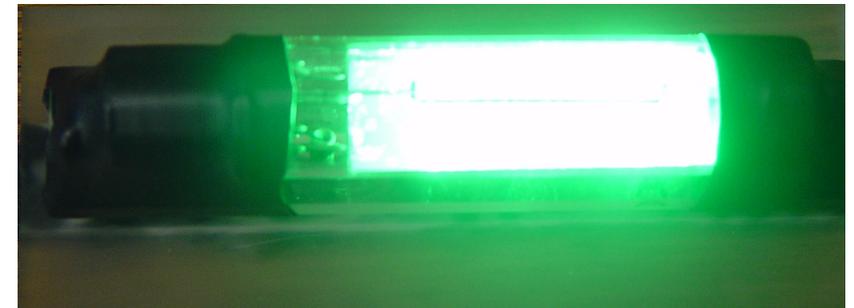
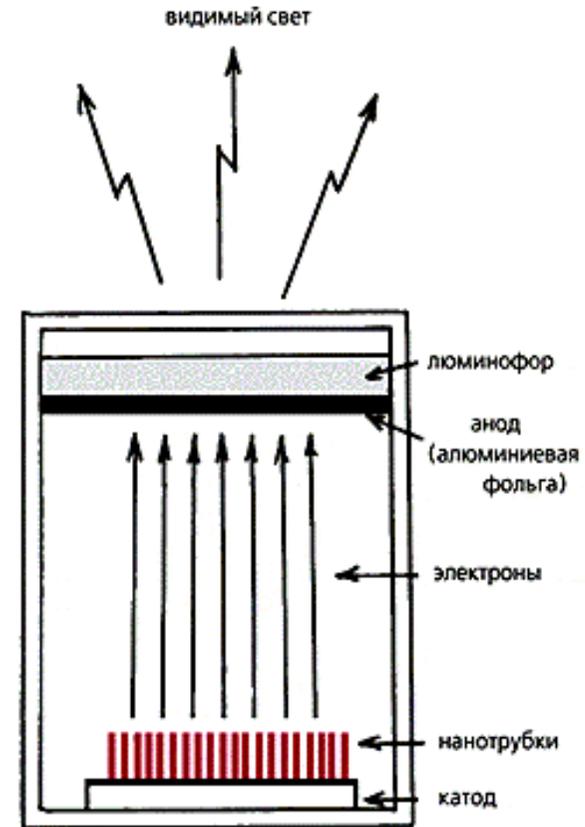
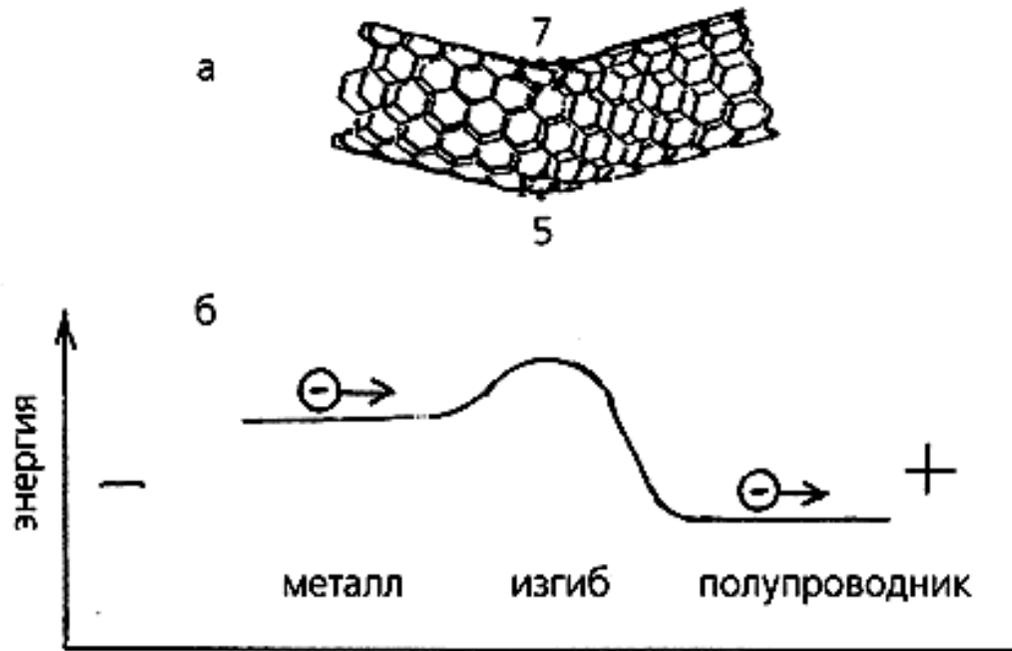
(C) край ОСНТ леса Масштаб, 1 mm.

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

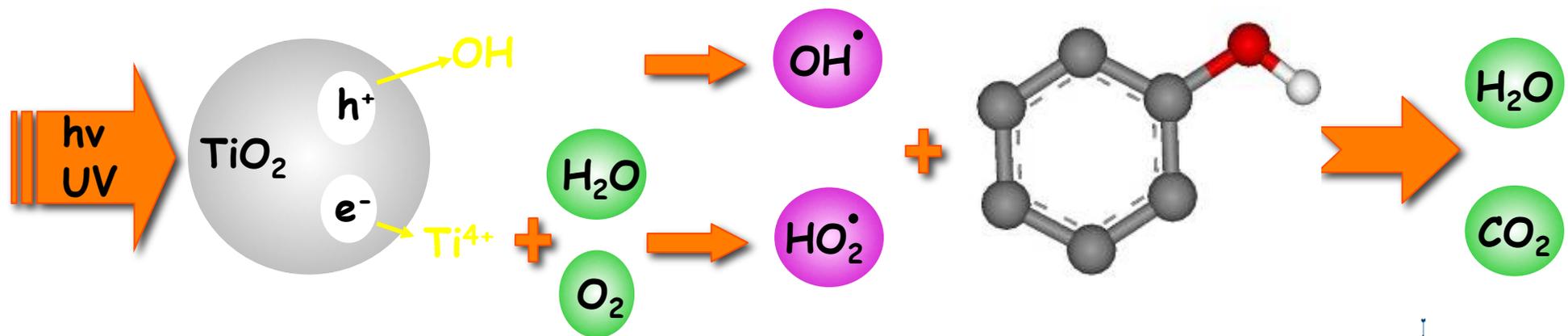
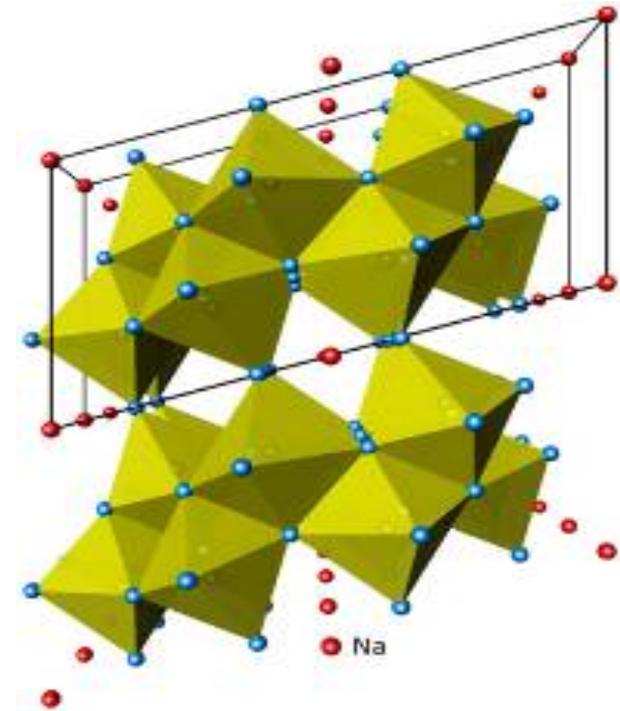
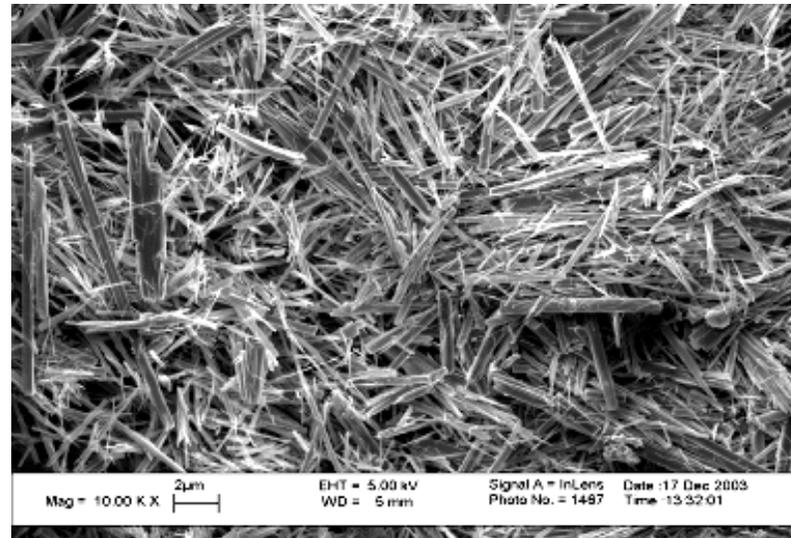
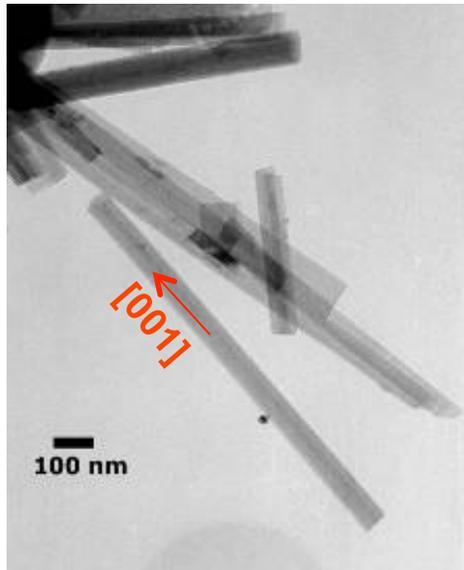
(E) ВРЕМ изображение ОСНТ. Масштаб, 5 nm.

# Диод

# Эмиссионные элементы

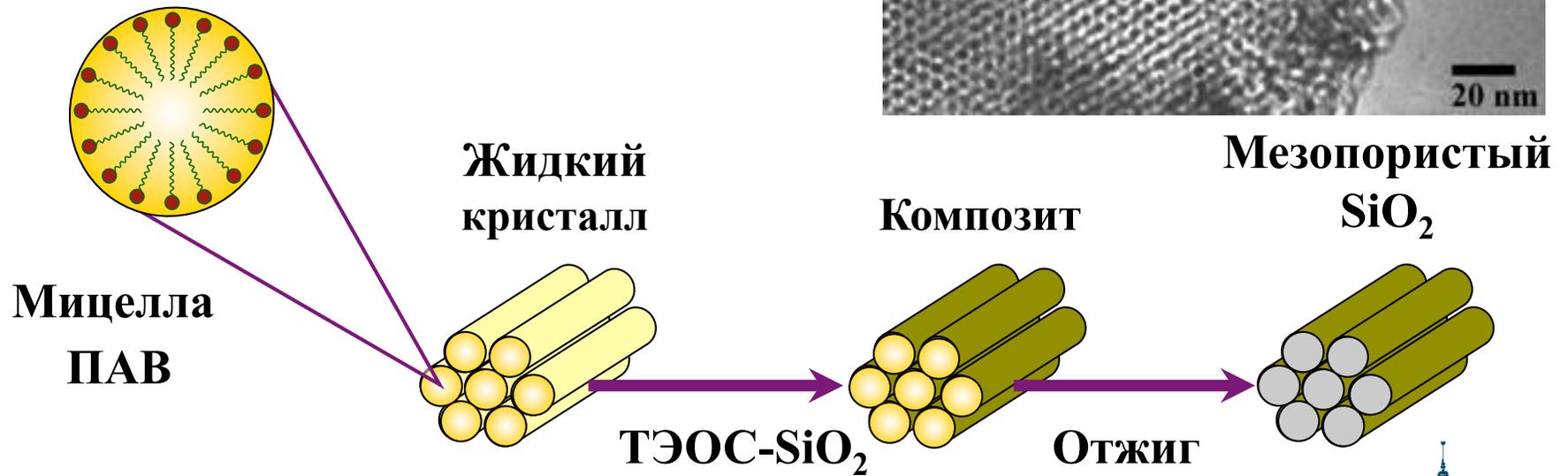
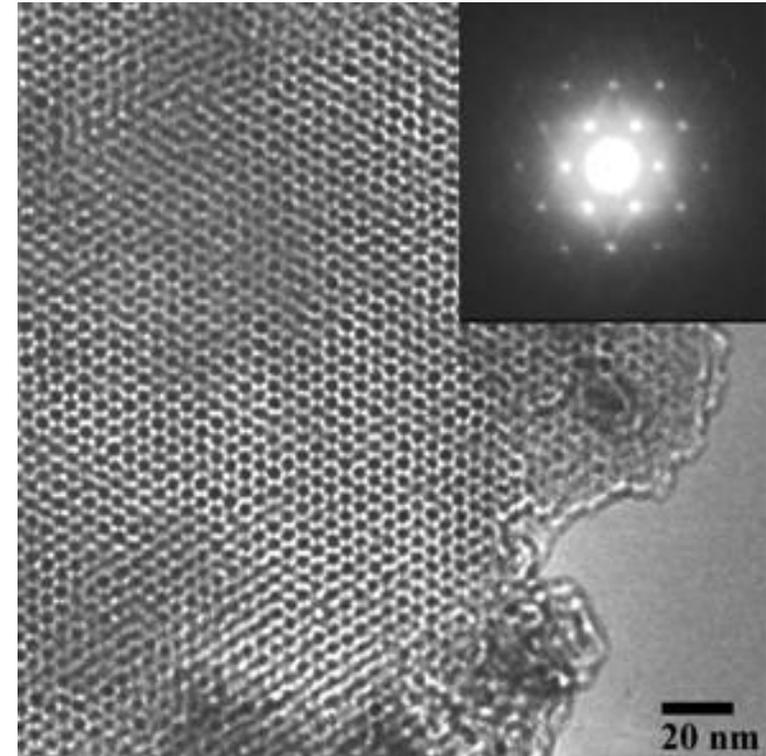
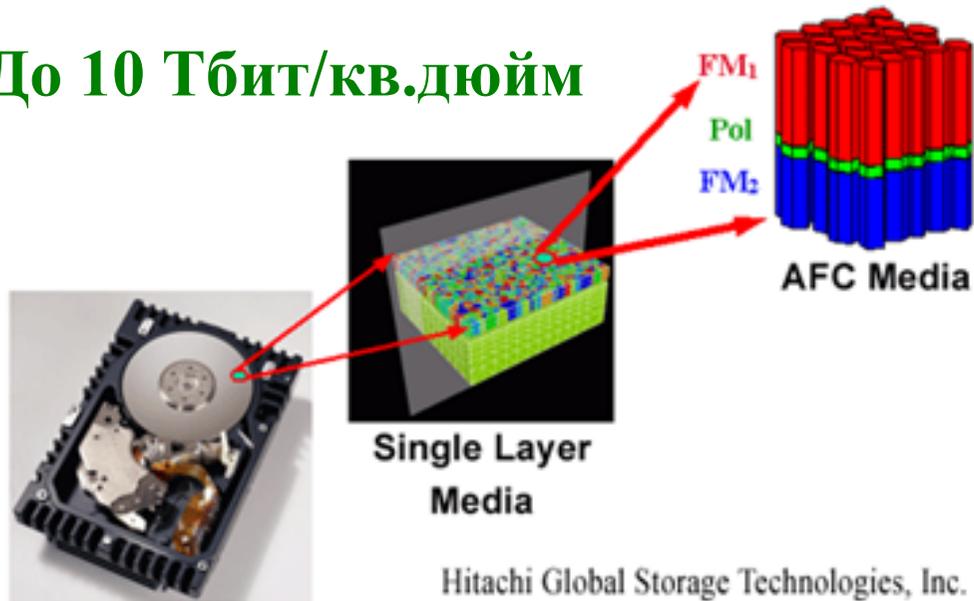


# Фотокатализ

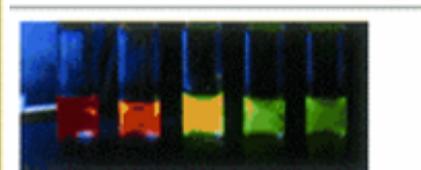
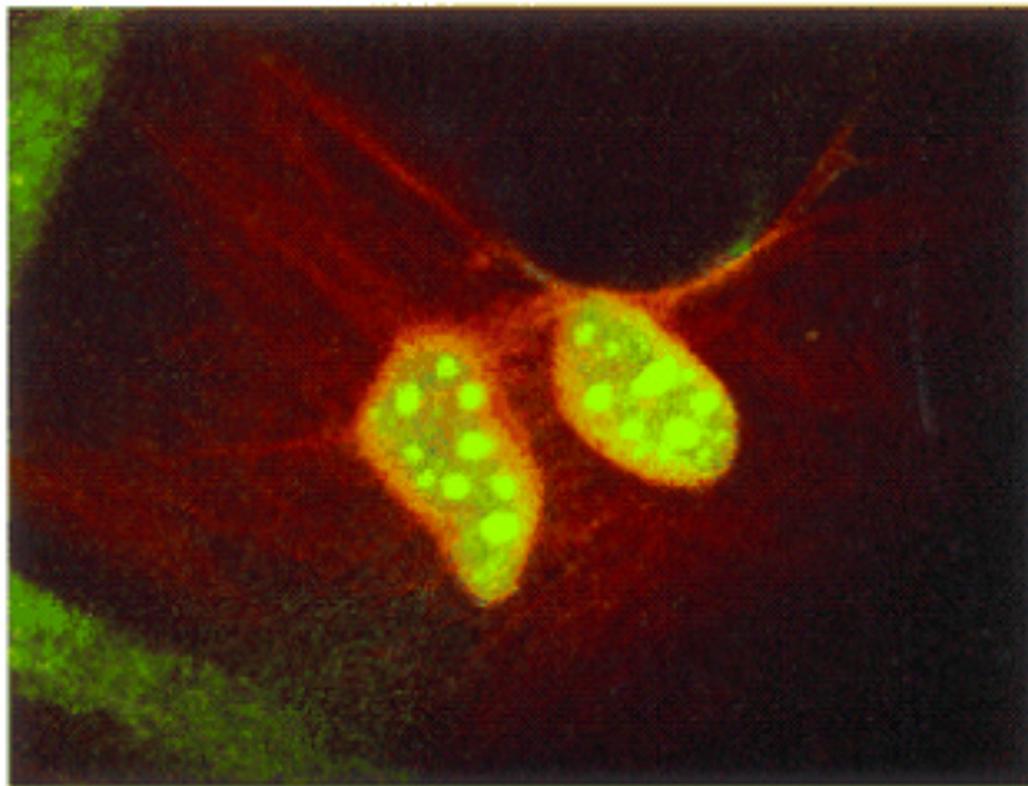


# Магнитная запись

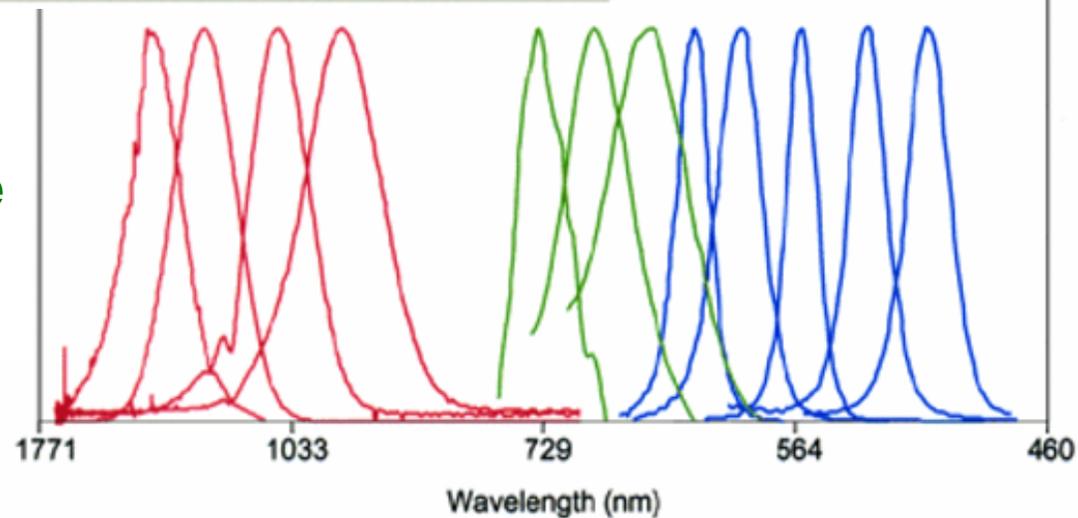
До 10 Тбит/кв.дюйм



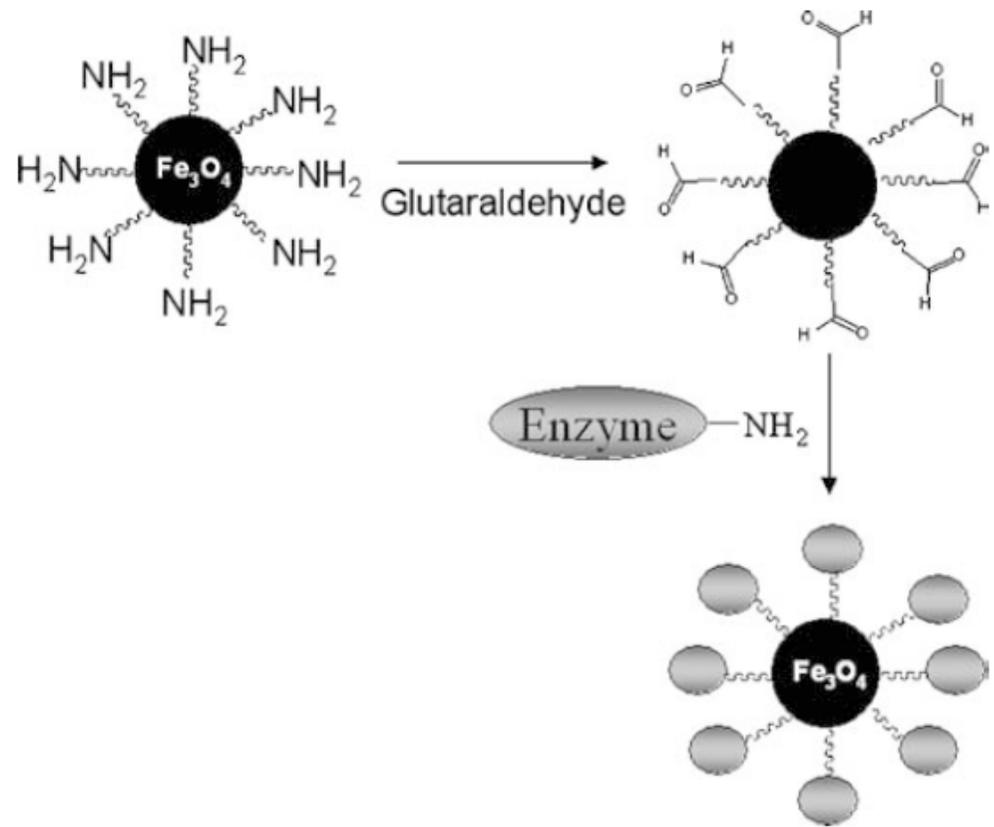
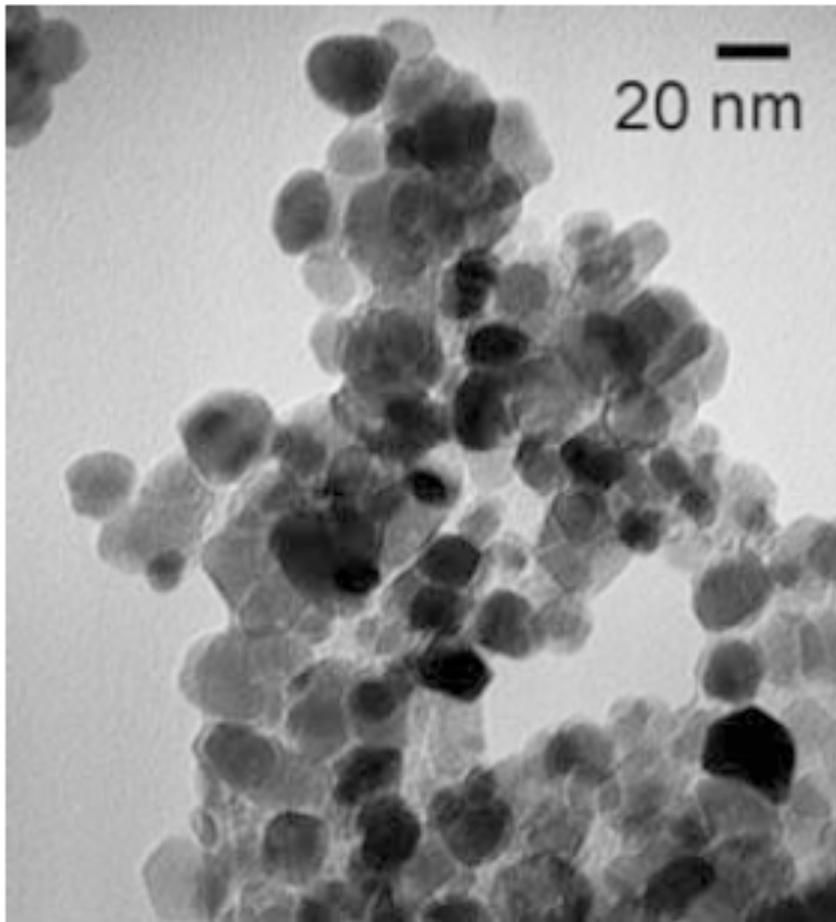
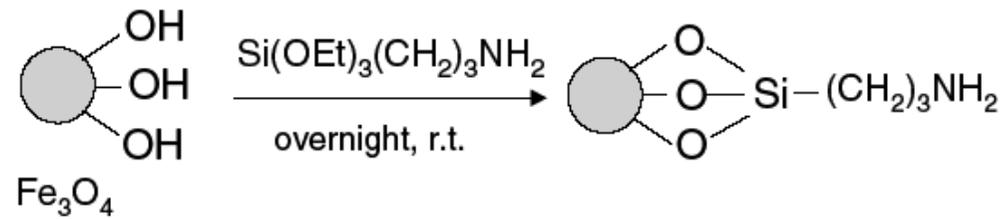
# Маркеры



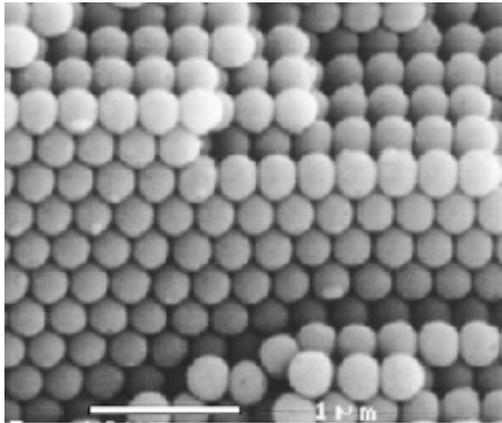
**Флуоресцирующие  
метки из наночастиц CdSe  
в больных клетках.**



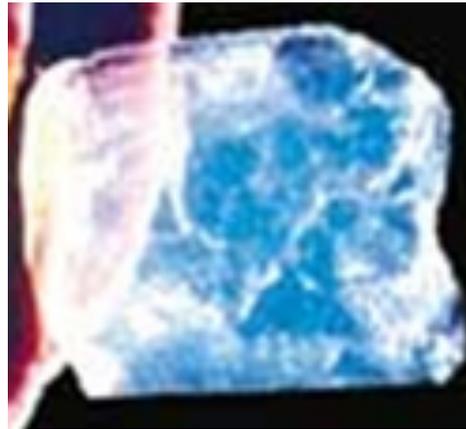
# Транспорт лекарств и гипертермия



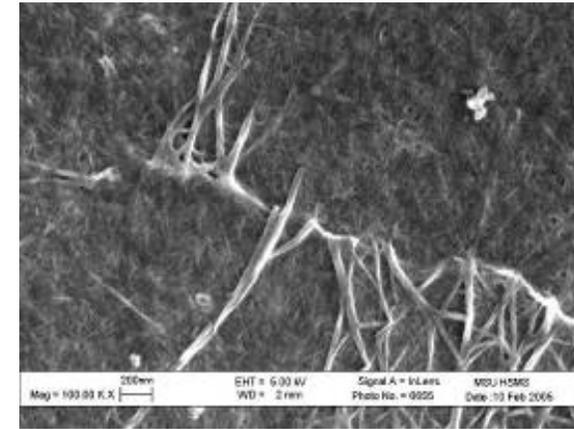
# Наноматериалы



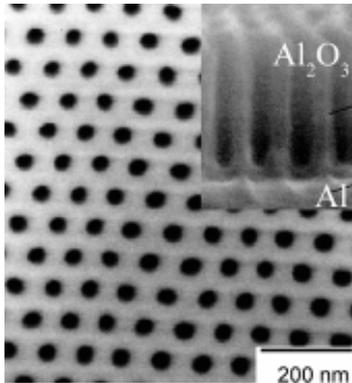
Фотонные кристаллы



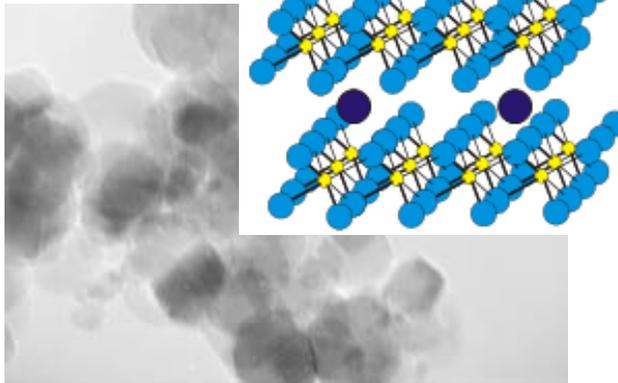
Аэрогели



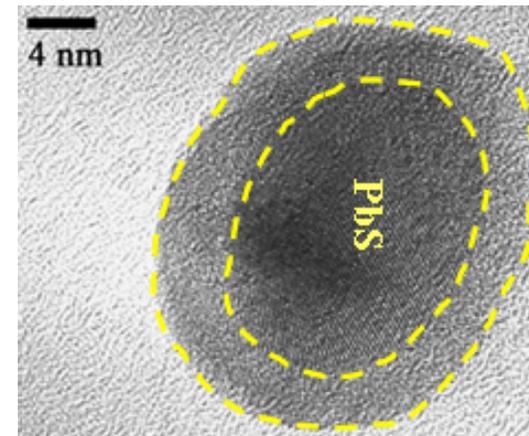
Ксерогели



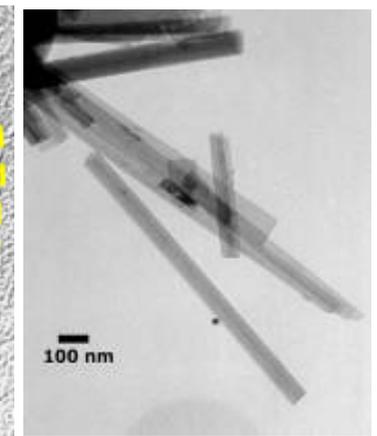
Мезопористые,



СДГ композиты



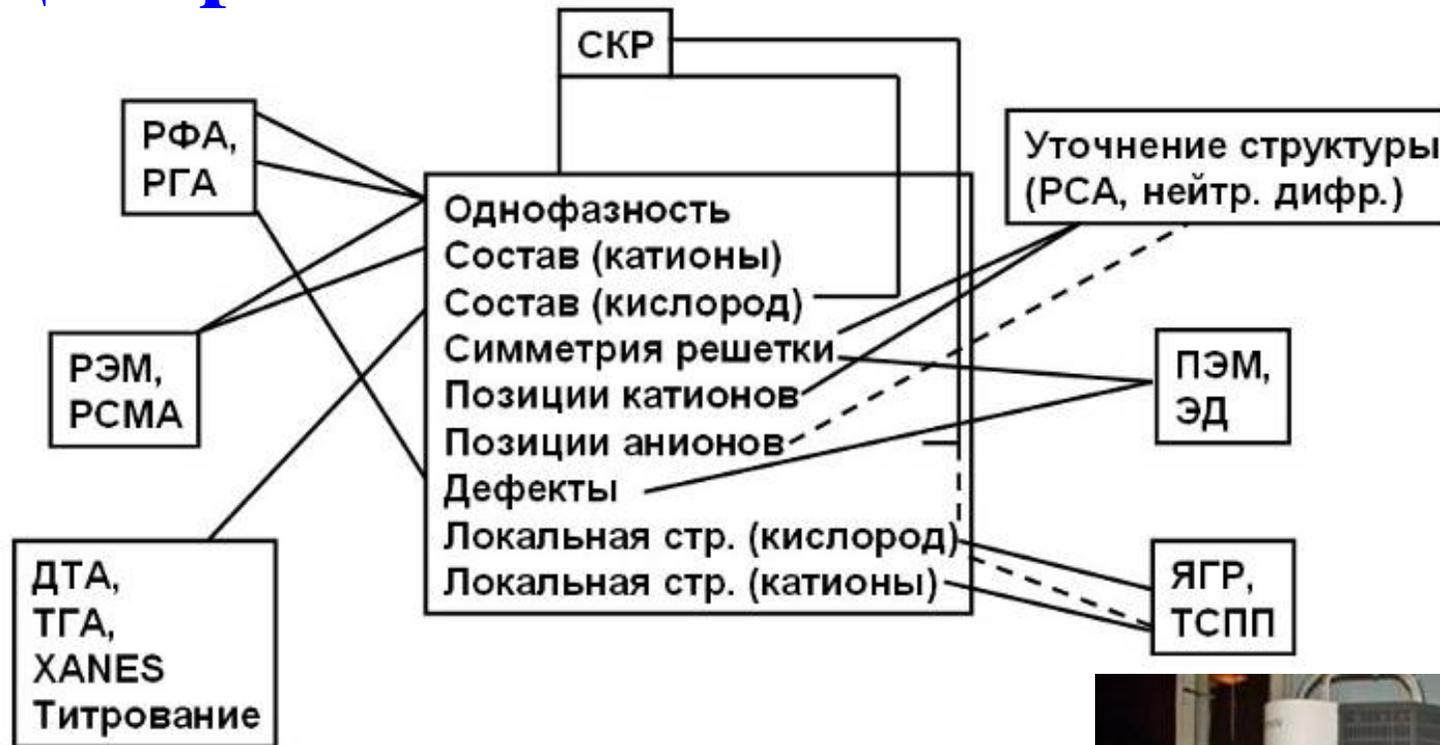
Квантовые точки



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



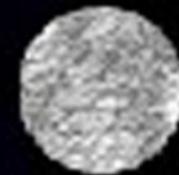
Leo Supra 50 VP  
SEM / EDX / WDX



# 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



Воспроизводимость  
Конкурентоспособность

Функциональные свойства

Синтез

Фундаментальные свойства