


Методы исследования неорганических веществ и материалов

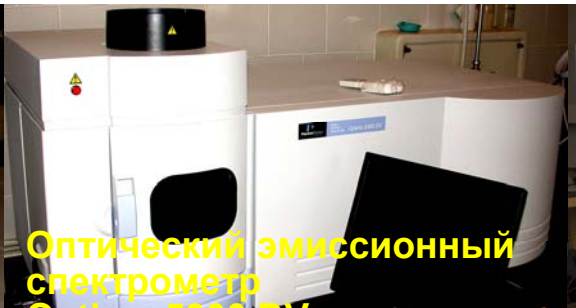
Ю.Д.Третьяков
А.В.Шевельков
Е.А.Гудилин



Очень
короткий
обзор



Вакуумный пост
BOC Edwards



Оптический эмиссионный
спектрометр



Анализатор
поверхности



Просвечивающий
электронный
микроскоп JEM 2000



Оптический
Микроскоп с
термостолпиком
Nikon Eclipse 600



Сканирующий Зондовый Микроскоп Интегра-Аура

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



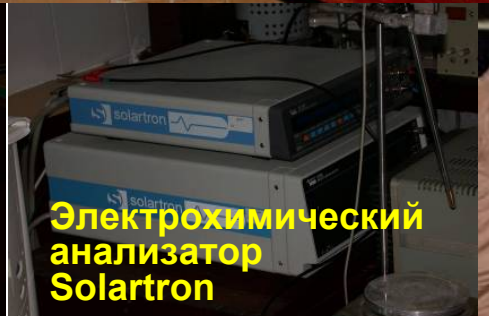
Лиофилизатор
Labconco Freezone



Термоанализатор
Perkin Elmer
Pyris Diamond



Спектрометры
PerkinElmer
Spectrum One (IR),
Lambda 35 (UV),
LS 55 (люминесц.)



Электрохимический
анализатор
Solartron



Цифровой электронный
микроскоп Leo Supra 50 VP
SEM / EDX / WDX

Типы методов исследований

Характеризация соединений – неотъемлемая часть всех исследований в неорганической химии

Различают (условно) методы исследования:

1. химические:
хим. анализ, реакционная способность
2. физические:
идентификация индивидуальных соединений и измерение их свойств
3. физико-химические:
получение диаграмм "состав–свойство" в системах соединений

Основная информация

1. Состав соединения
2. Идентификация соединения и фазовый анализ
3. Строение молекул
4. Кристаллическая структура соединений
5. Строение электронных оболочек и энергия электронов
6. Распределение зарядов в молекуле и кристалле
7. Особенности химической связи в молекуле и твердом теле
8. Динамика атомов и молекул в соединении
9. Термодинамические характеристики соединения
10. Реакционная способность соединений
11. Кинетика образования и распада соединений

Основные группы методов

Химический анализ

Дифракционные методы

рентгенография, нейтронография, электронография

Спектральные методы

колебательная спектроскопия (ИК, КР), резонансная спектроскопия (ЯМР, ЯКР, ЭПР, ЯГР), электронная спектроскопия (УФ-вид., ФЭС, РЭС, Оже)

Термические методы

термография (ДТА, ДТГ), калориметрия (ДСК)

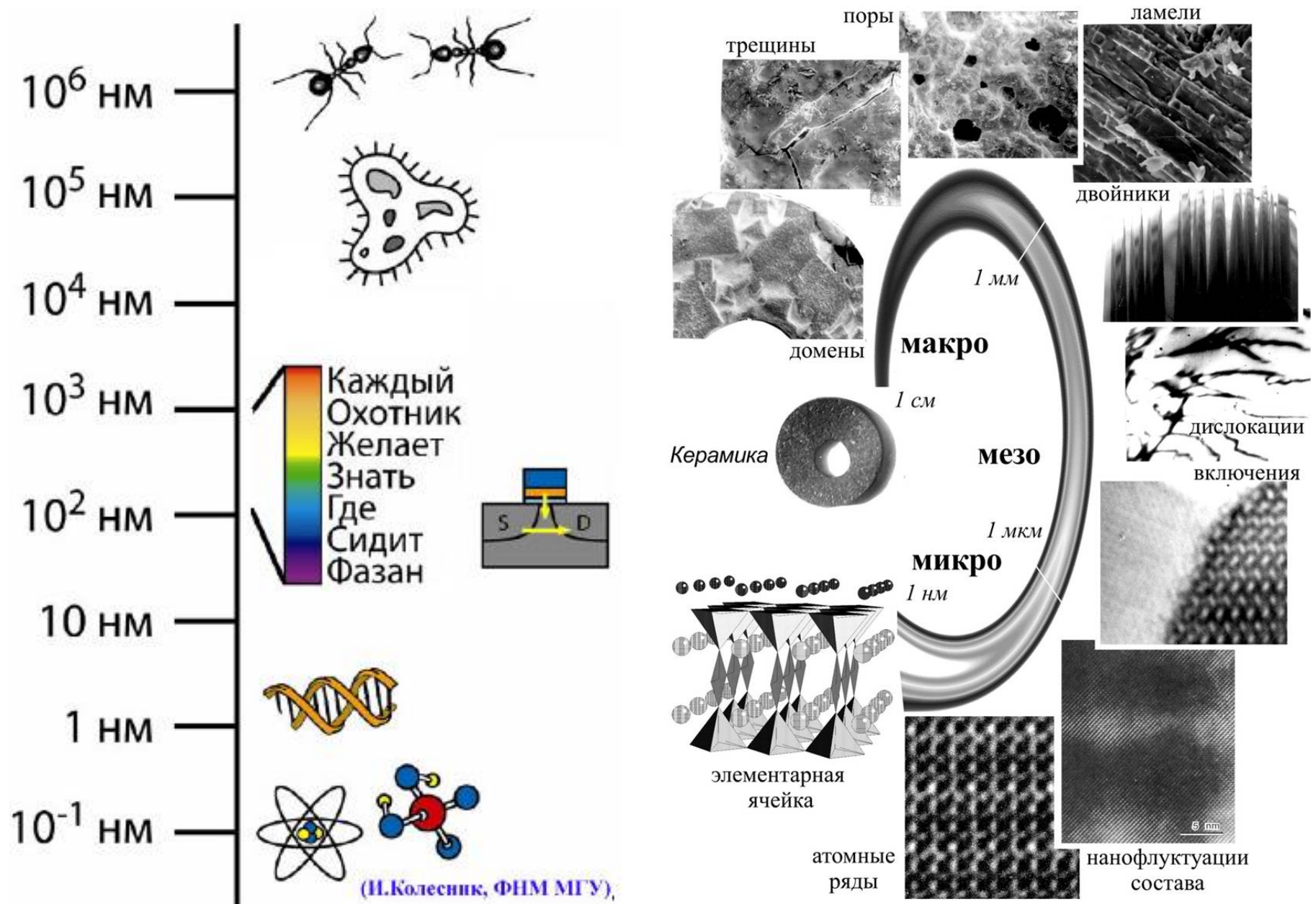
Микроскопия

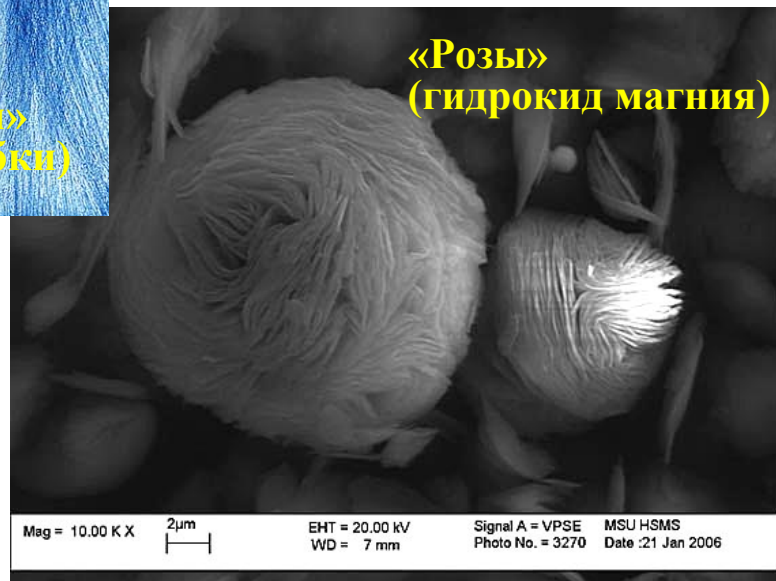
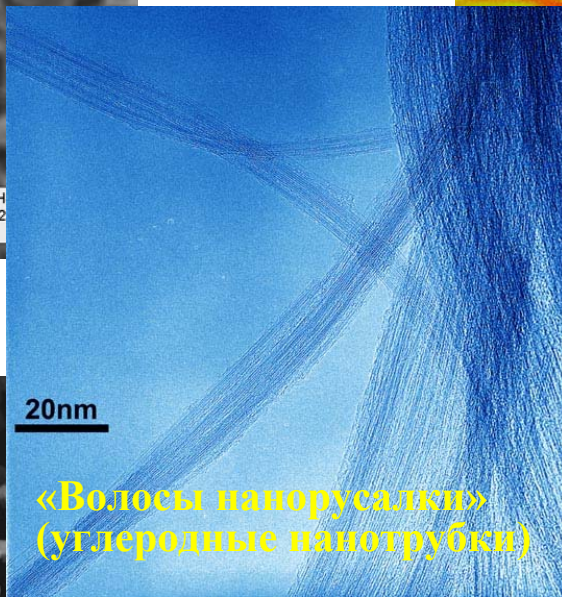
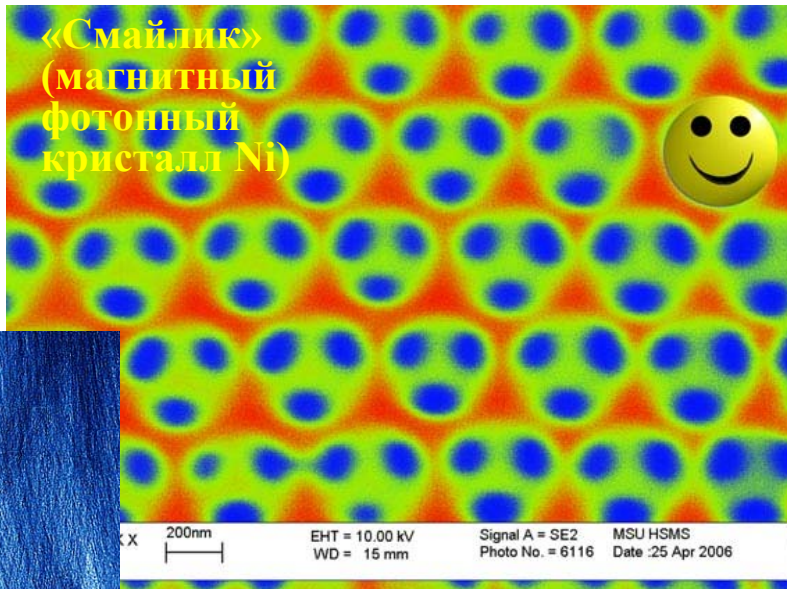
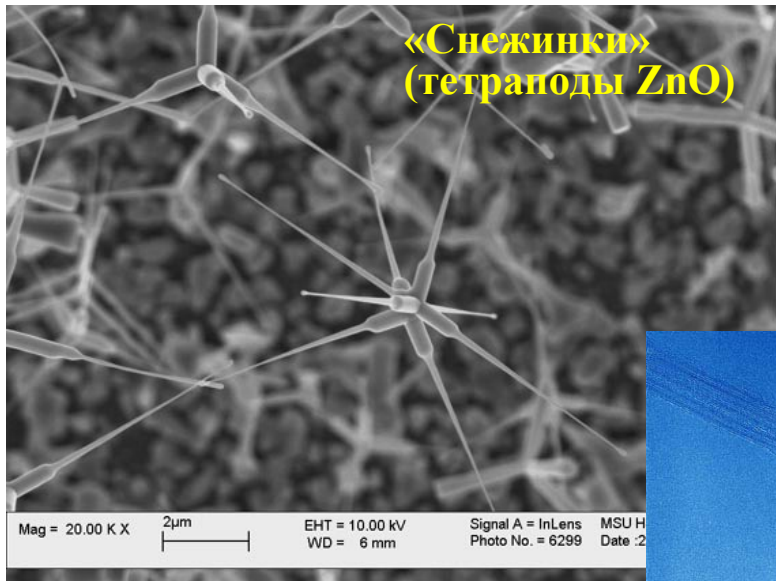
электронная микроскопия (ПЭМВС, АСМ, СЭМ), оптическая микроскопия

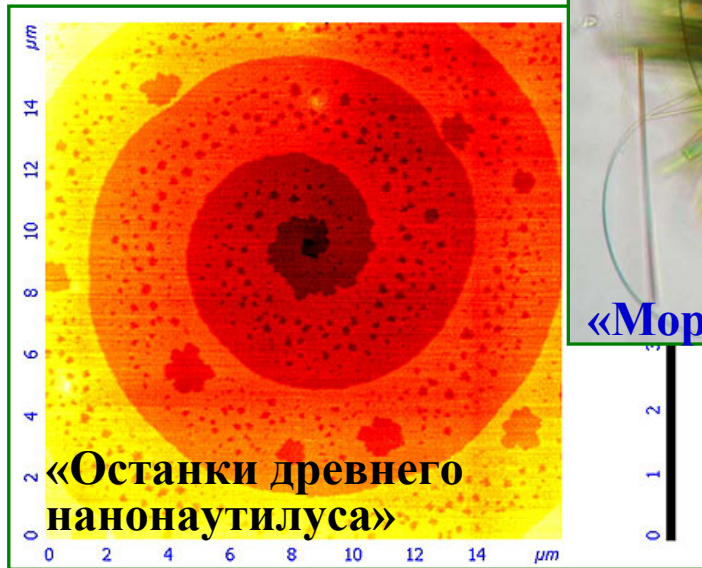
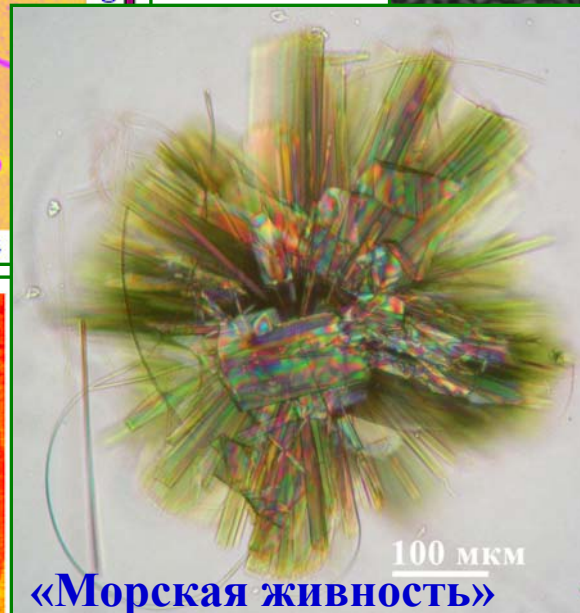
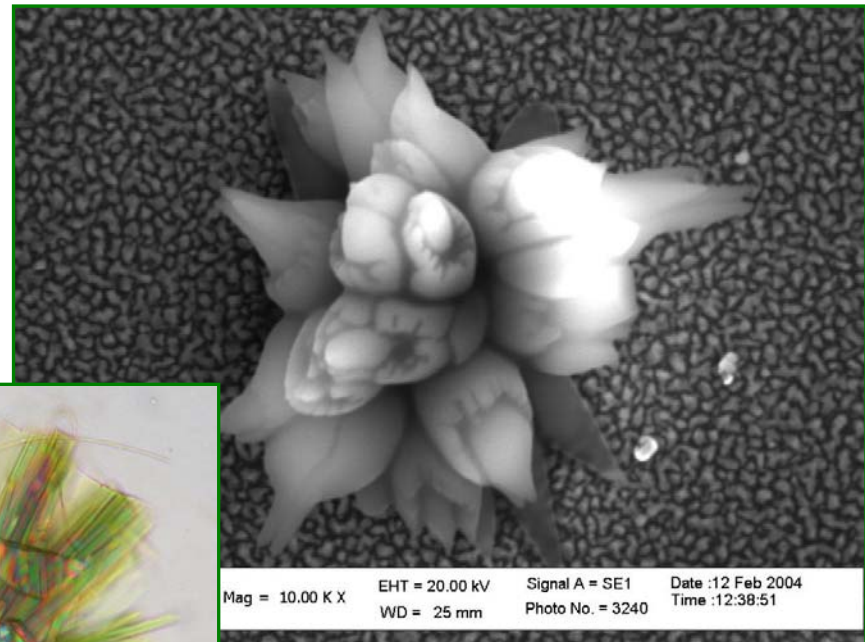
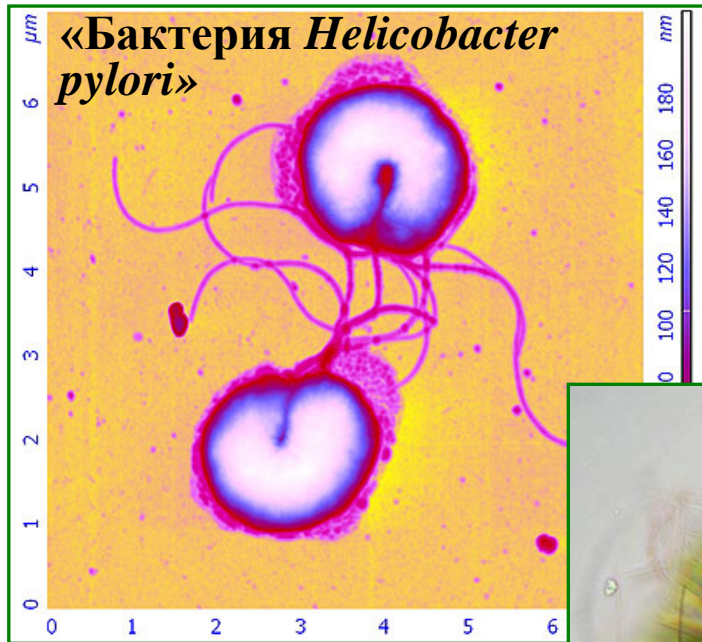
Электрофизические и магнитные методы

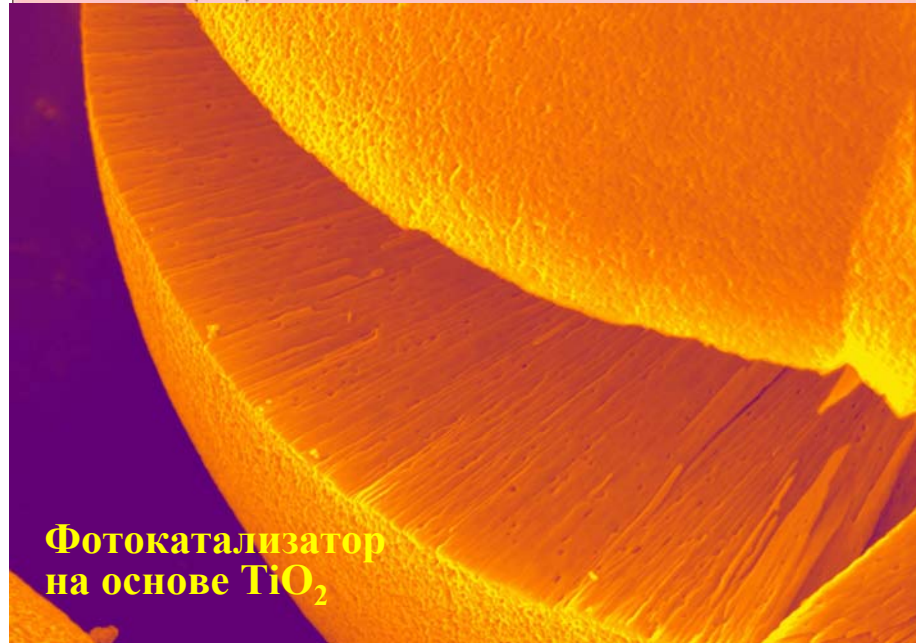
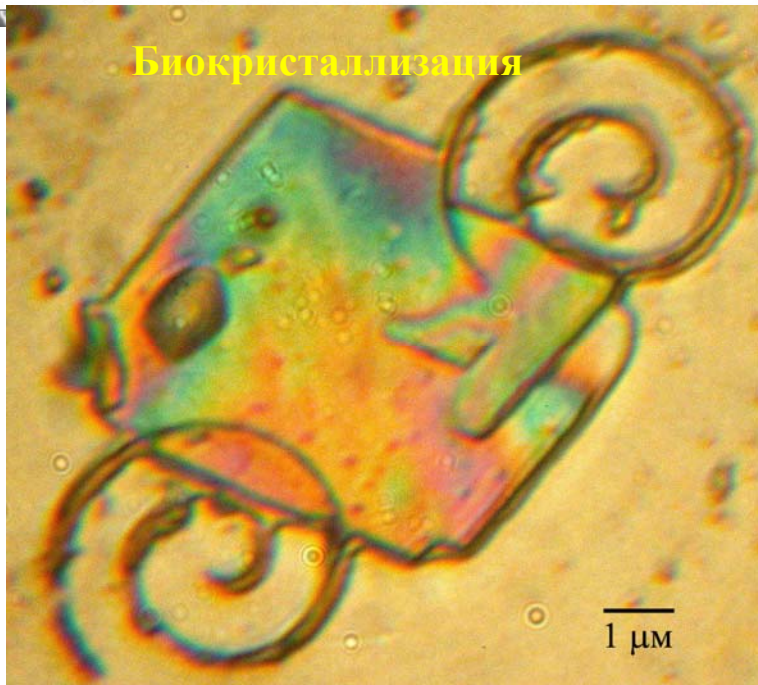
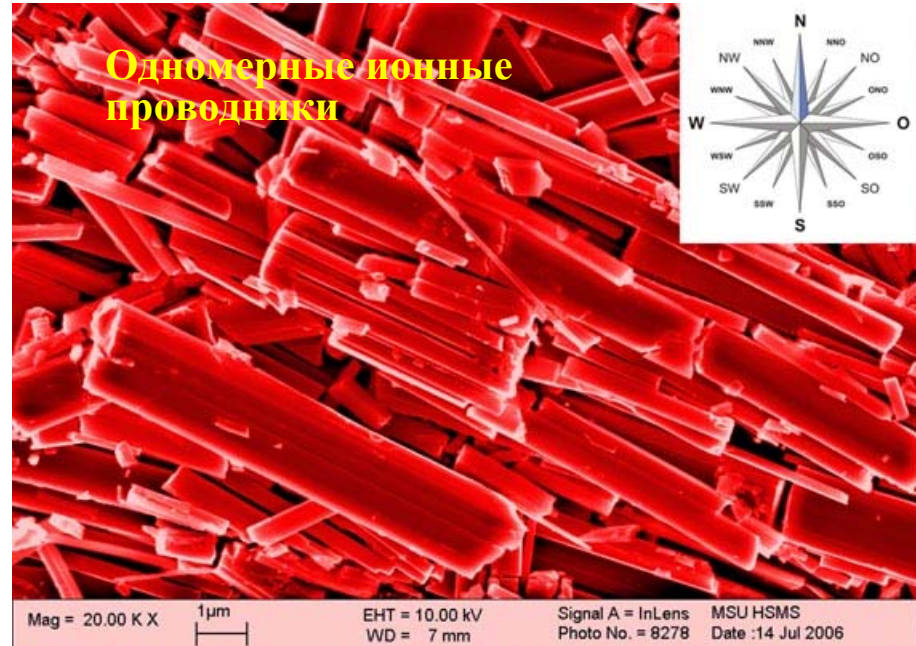
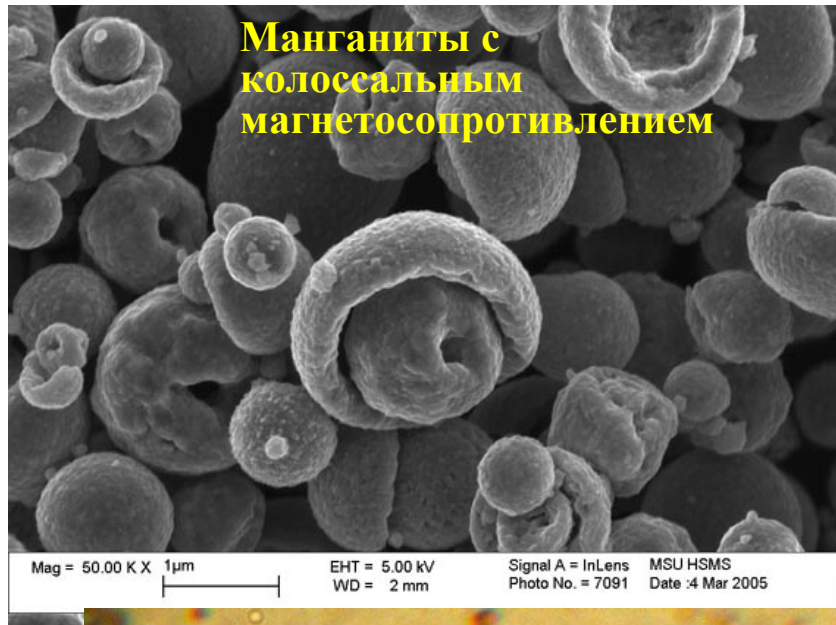
резистивные измерения, магнетохимия

Шкала масштабов

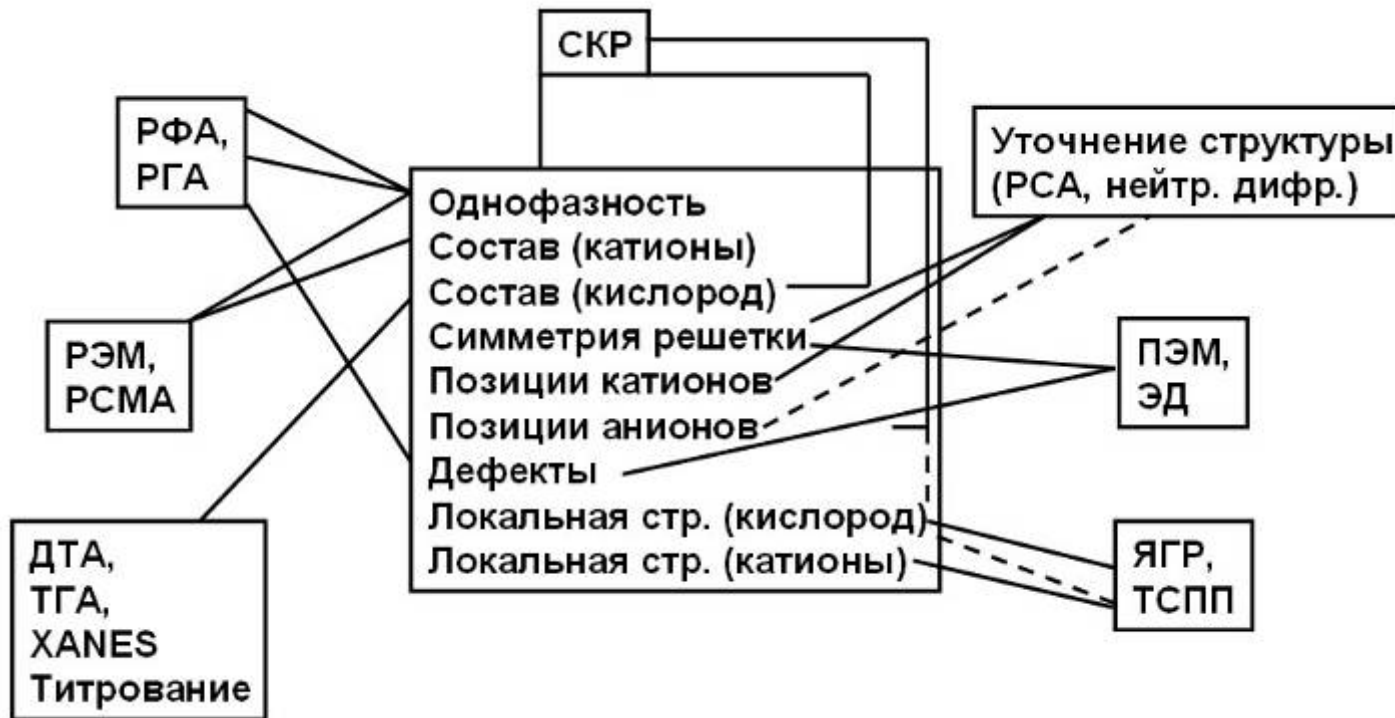








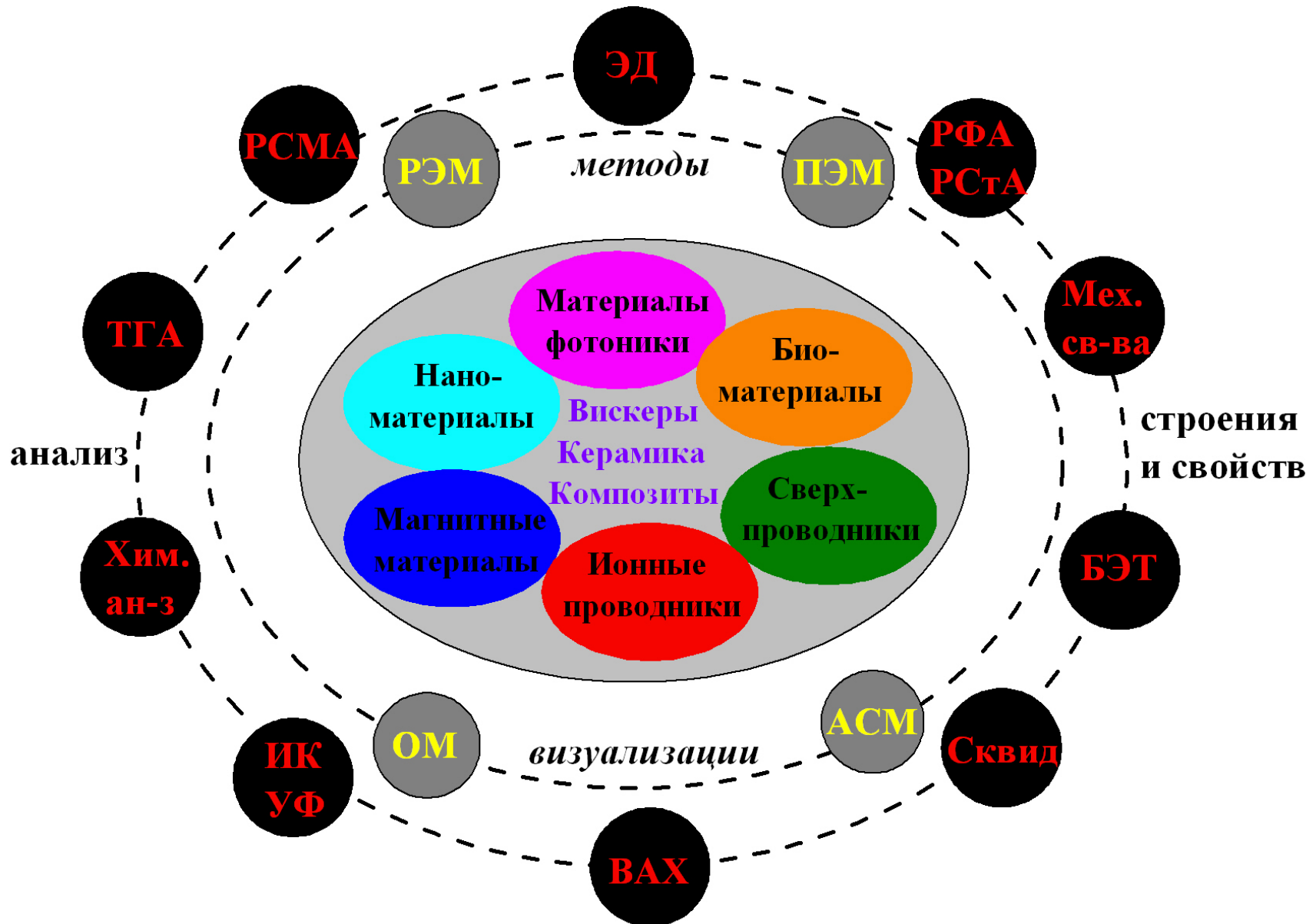
Центр коллективного пользования



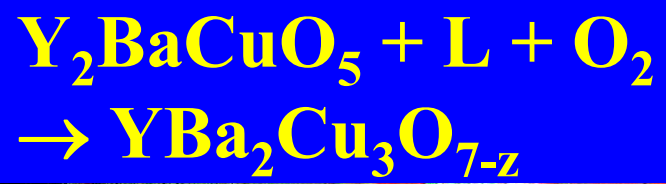
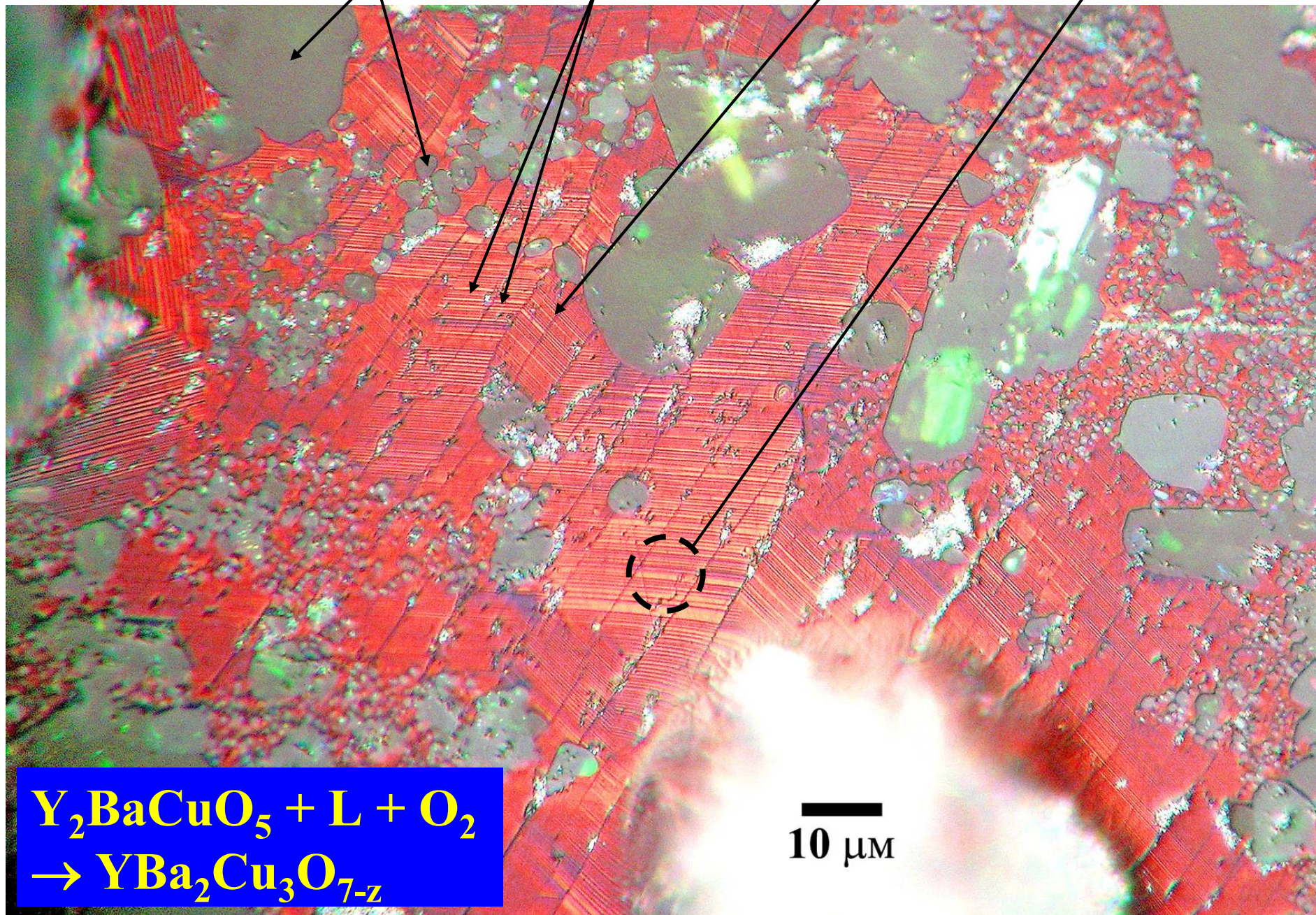
<http://www.hsms.msu.ru/ckp.html>

Центр коллективного пользования Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование» (ЦКП МГУ) создан весной 2003 г. на базе лабораторий физического, химического факультетов и факультета наук о материалах с целью объединения усилий ученых МГУ по разработке и совершенствованию нанотехнологий и для расширения возможностей использования имеющегося в МГУ аналитического и технологического оборудования.

Комплексный подход

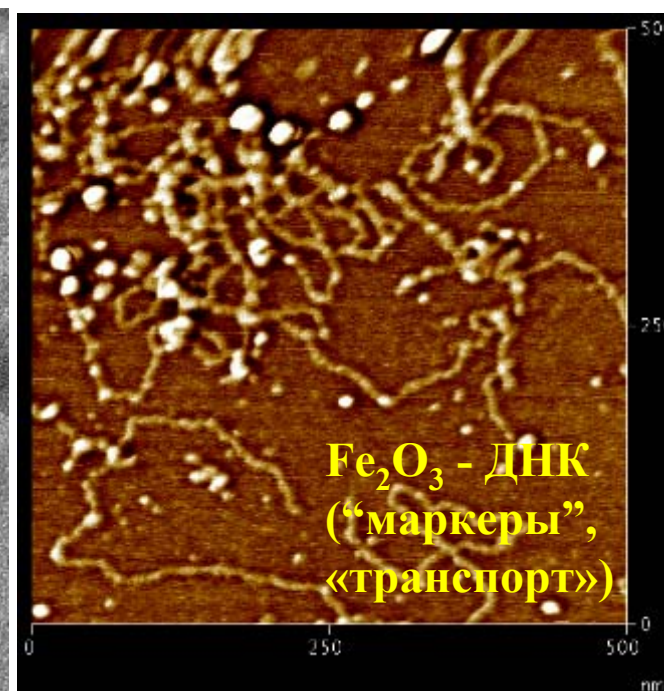
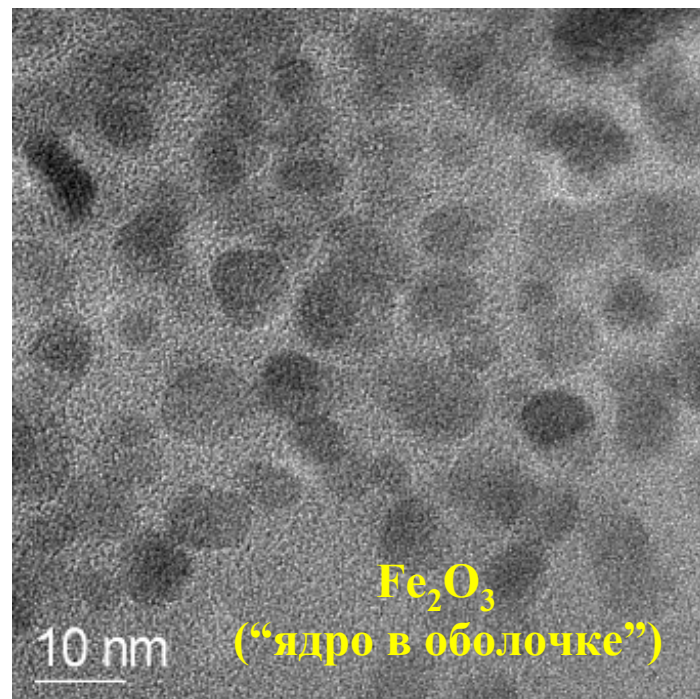
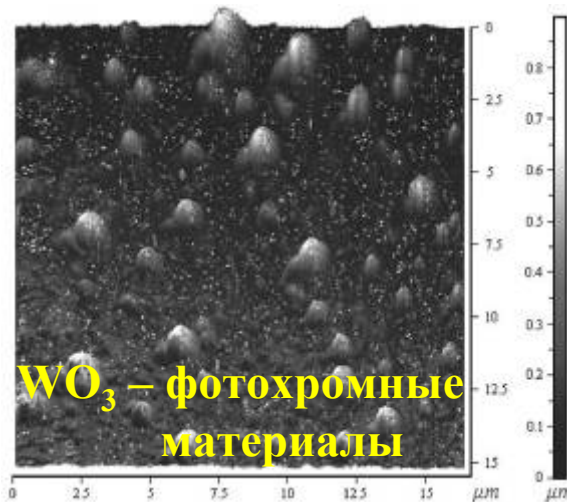
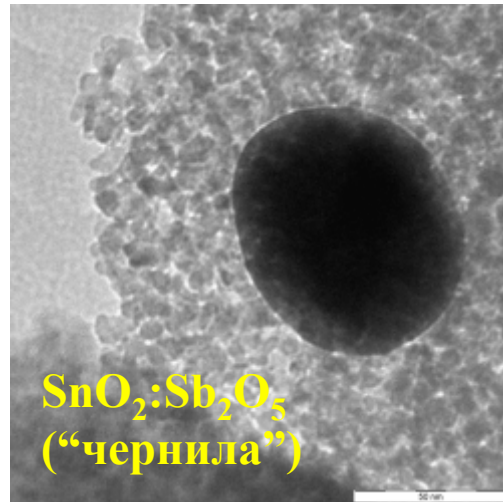


включения ламели границы зерен двойники



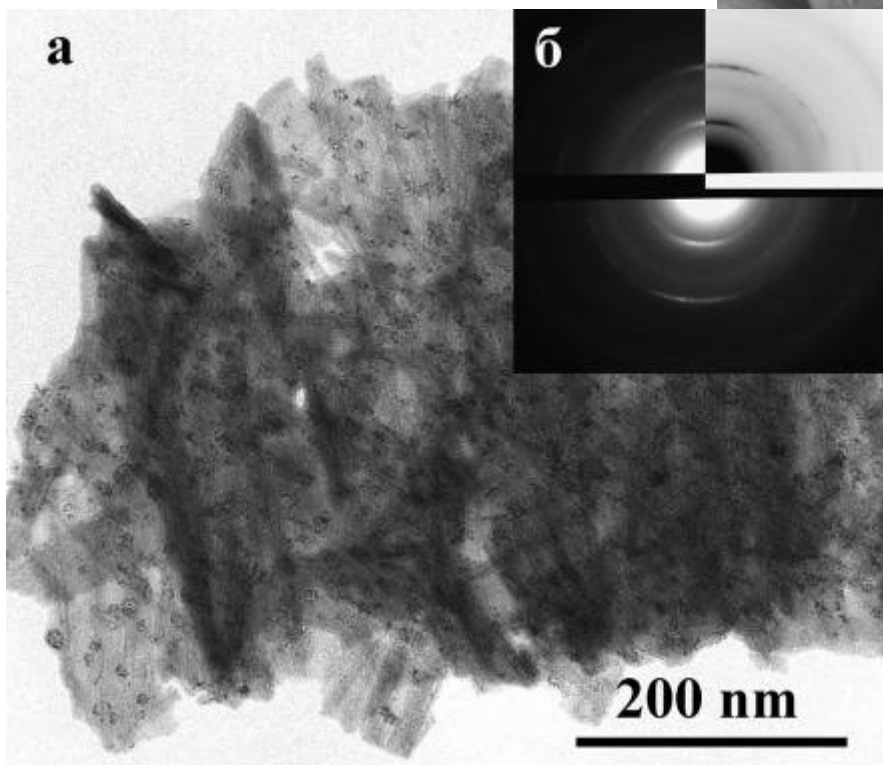
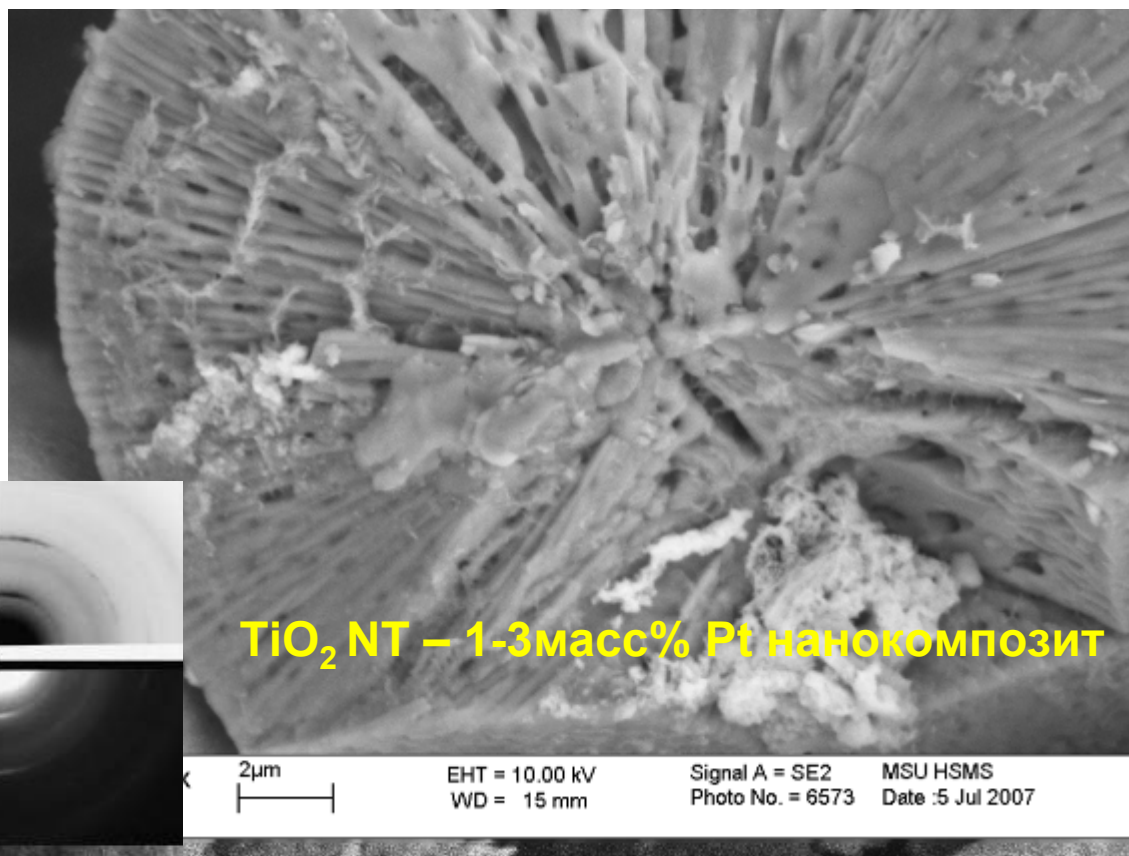
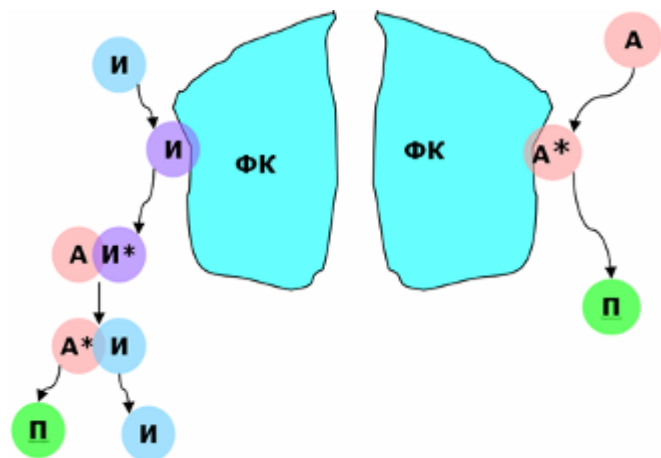
10 μm

Наночастицы



В России
смерть
от рака –
каждые 2
минуты!

Экология



Конверсия CO при комнатной температуре

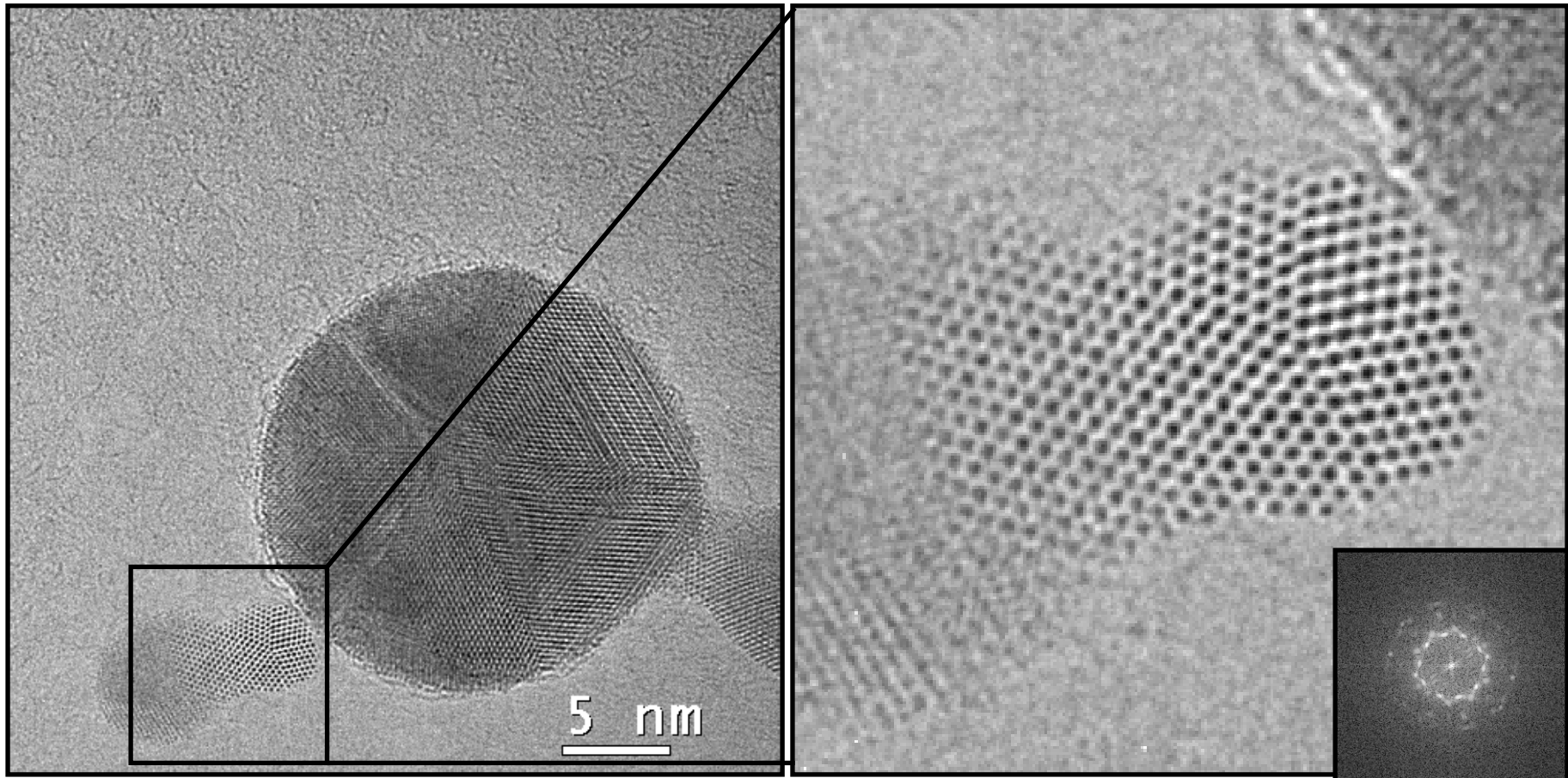
Фотокатализ (экология)

15 15

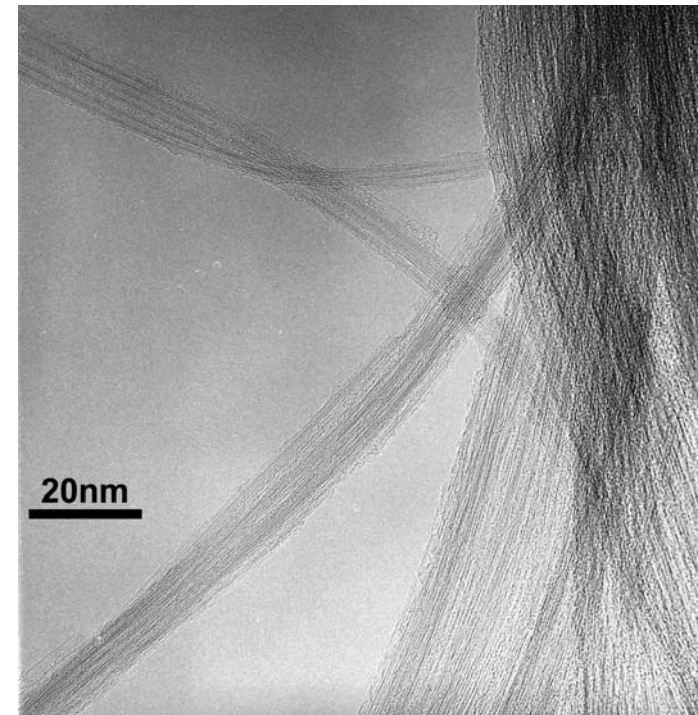
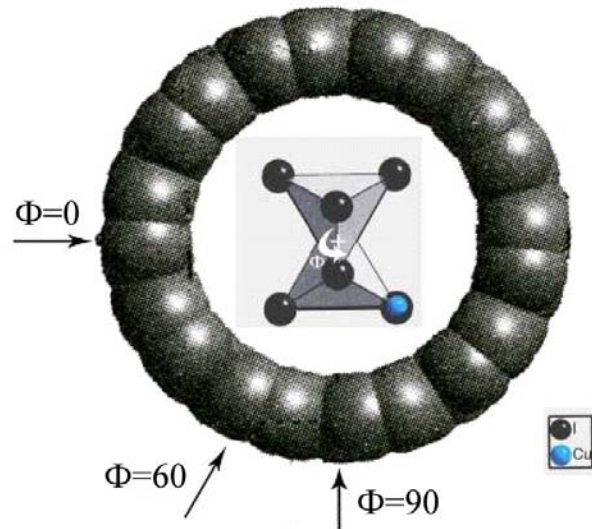
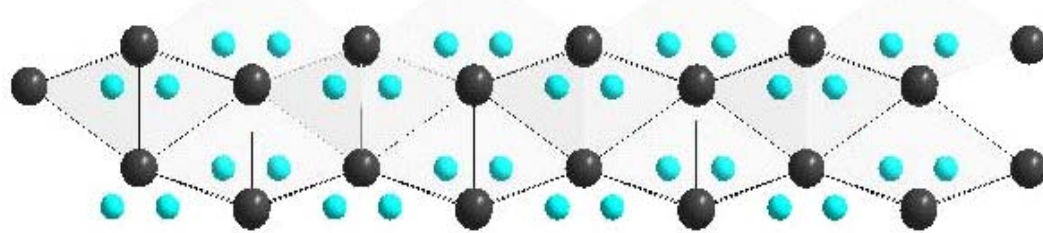
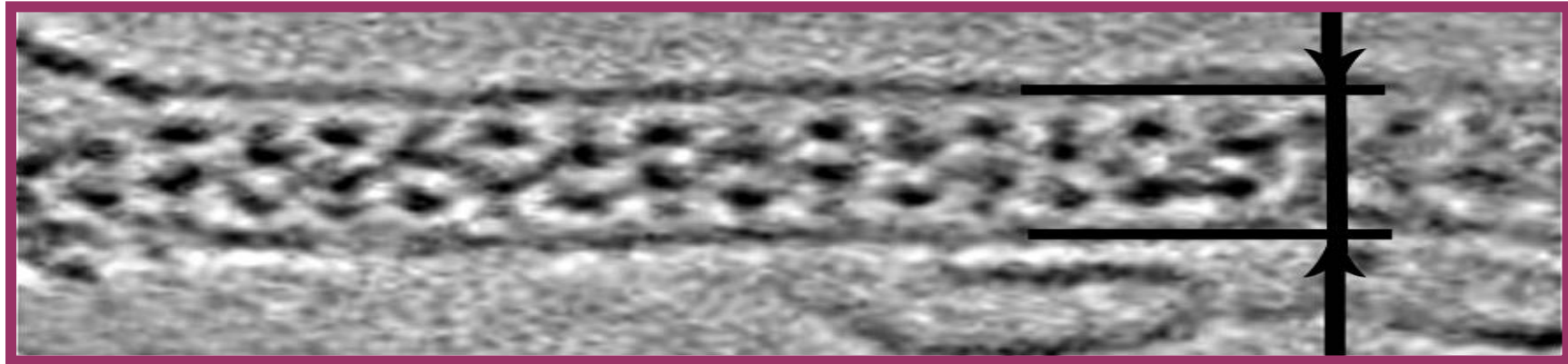
Субангстремный электронный микроскоп высокого разрешения FEI Titan



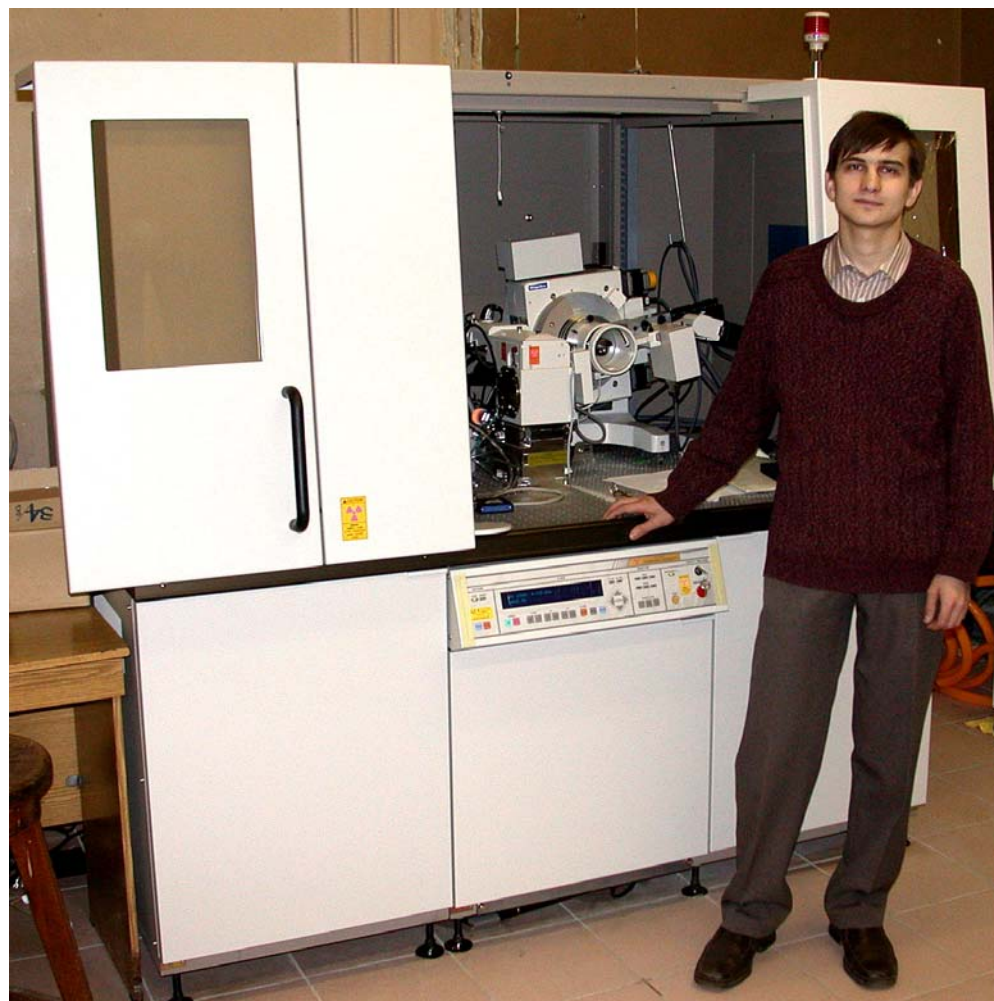
Наночастицы золота



Интеркаляция в углеродные нанотрубки



Рентгеновский дифрактометр с высокотемпературной приставкой



(Rigaku, Япония, 2006 г.)

Дифракционные методы

*наиболее важные методы при исследовании
кристаллических твердых тел!*

РФА, РСА, РГА

Методы:

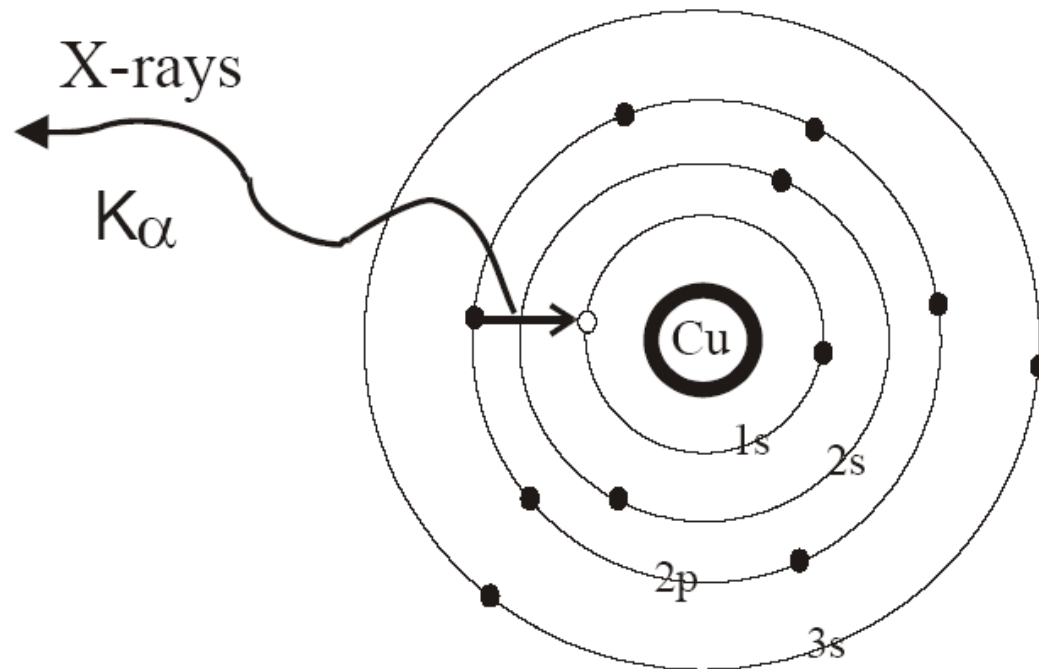
1. дифракция рентгеновских лучей
2. дифракция электронов
3. дифракция нейтронов

Получаемая информация:

1. фазовый состав смеси (продуктов реакции)
2. идентификация твердых тел
3. параметры элементарной ячейки
4. размер частиц и степень аморфизации
5. кристаллическая структура твердого тела

Рентгеновские «лучи»

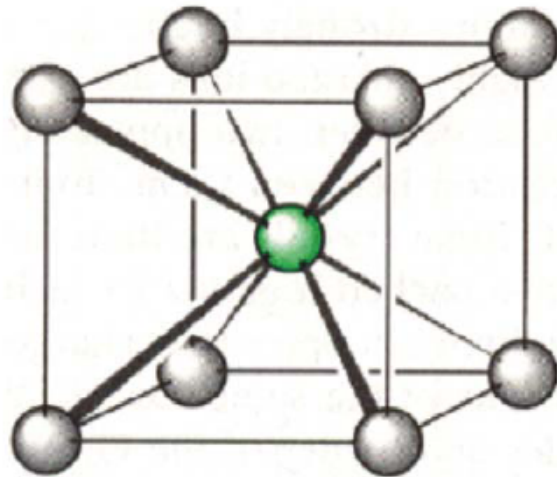
- ✓ Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке металлической мишени электронами высокой энергии
- ✓ Электроны высокой энергии выбивают электроны внутренних оболочек атомов
- ✓ На место выбитых электронов перемещаются электроны с более удаленных оболочек, испуская при переходе рентгеновские лучи
- ✓ Длина волны рентгеновского излучения зависит от природы мишени



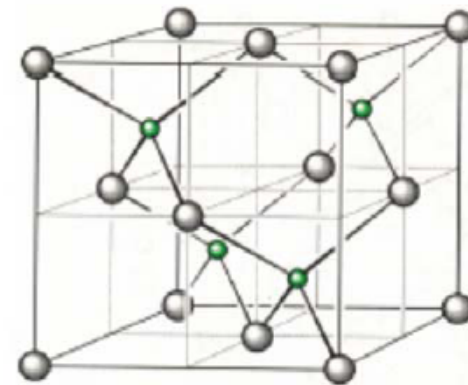
Cr	0.22909 nm
Fe	0.19373 nm
Cu	0.15418 nm
Mo	0.07107 nm
Ag	0.05608 nm

Дифракция

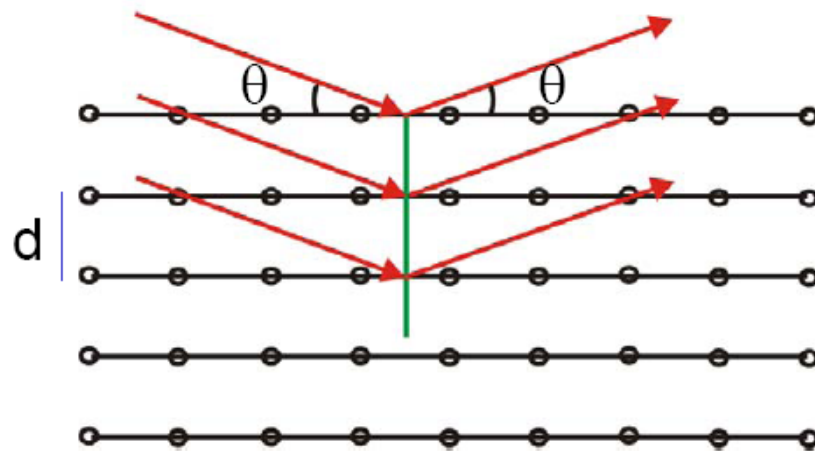
Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь.



CsCl



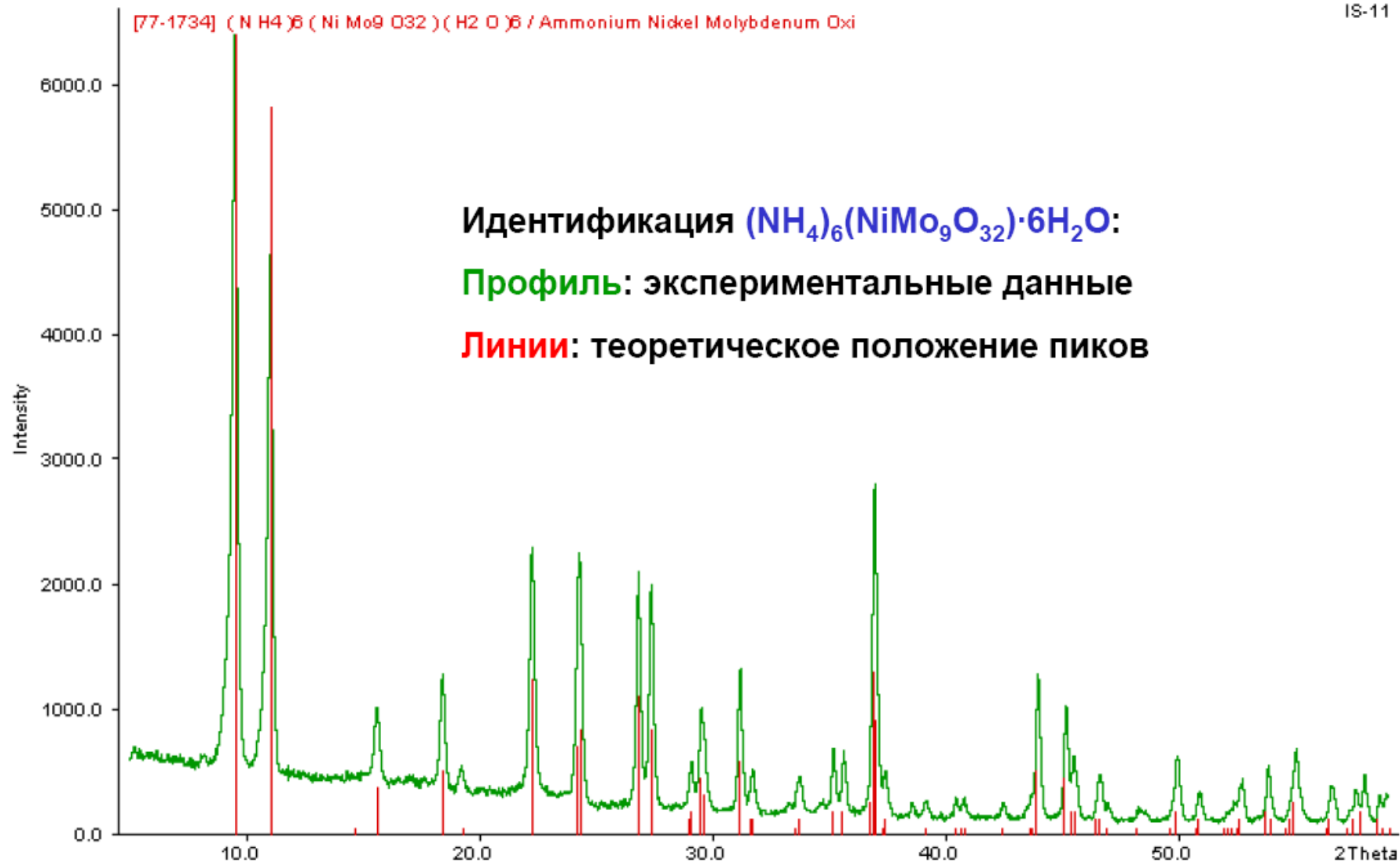
ZnS



Закон Брэгга:
 $2d \sin \theta = n\lambda$

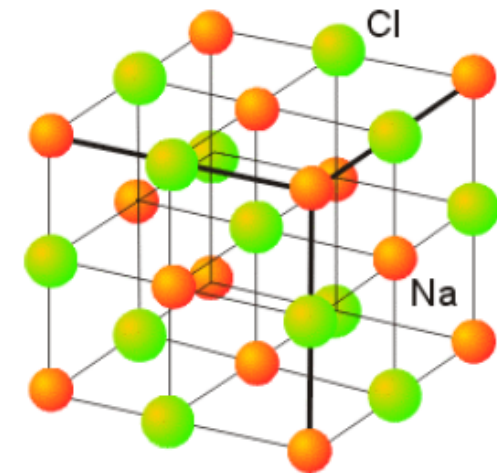
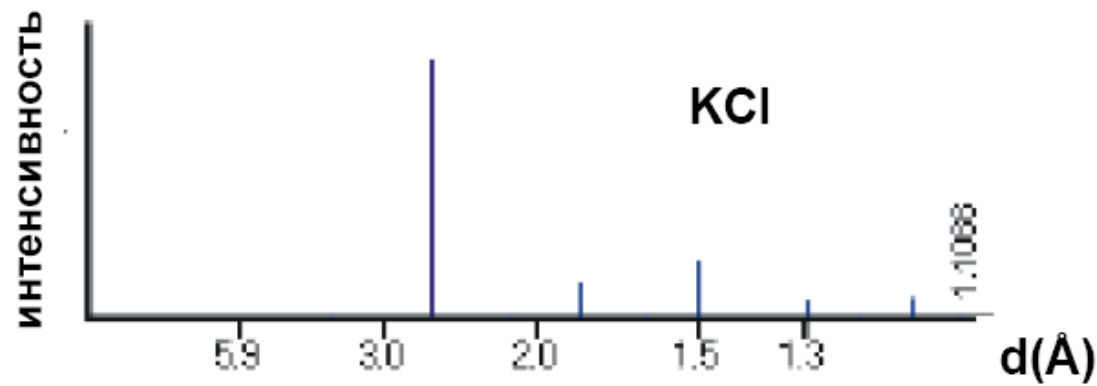
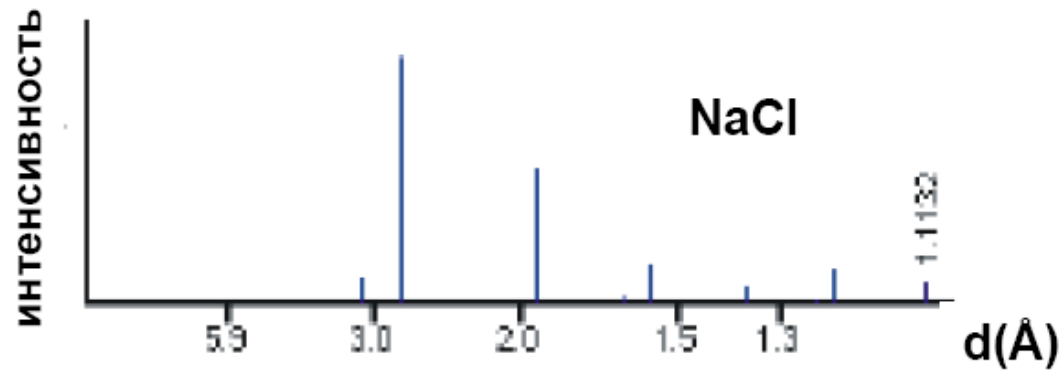
Идентификация

IS-11



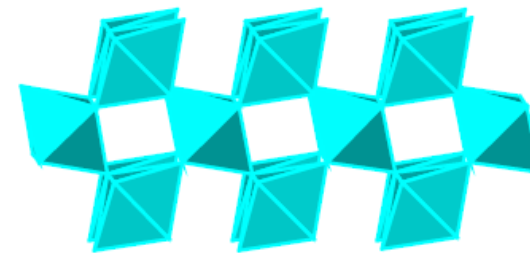
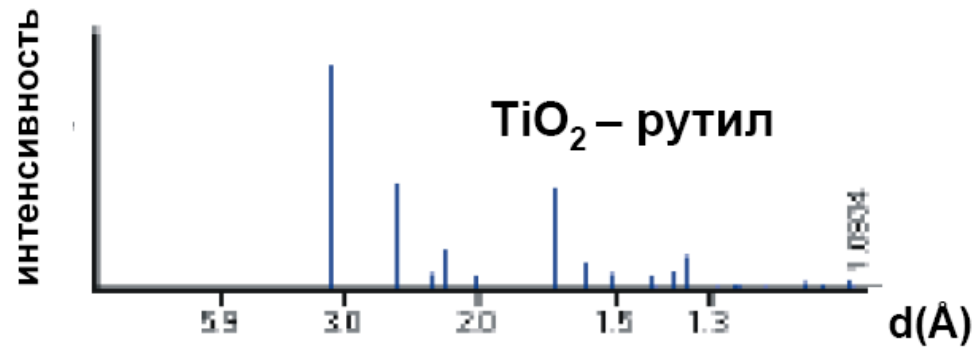
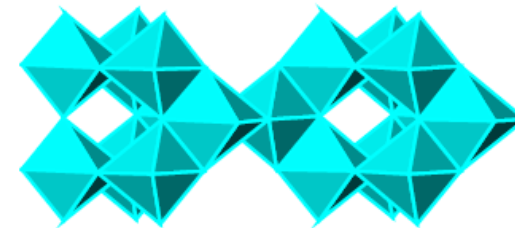
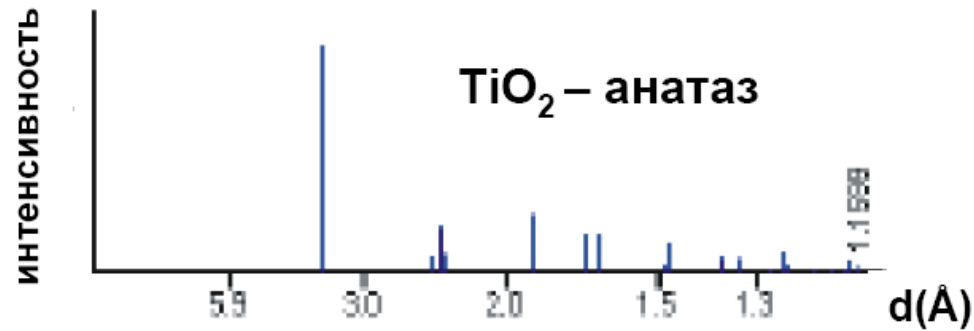
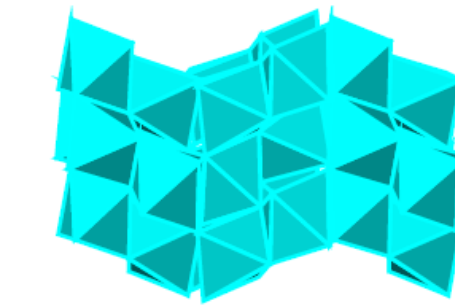
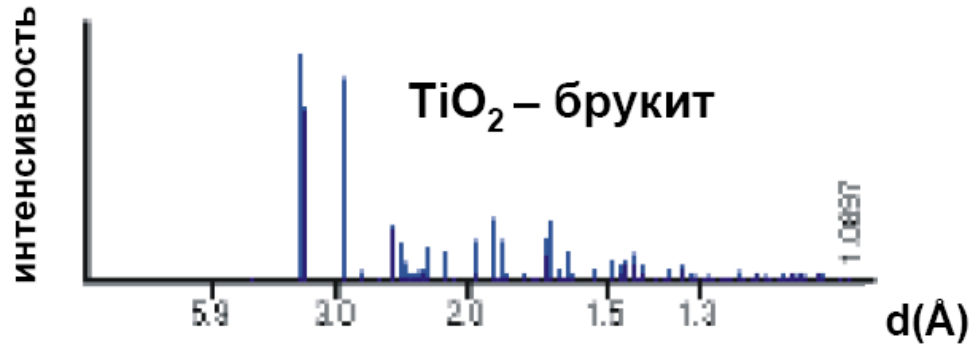
Фазовый анализ

Фазы с разным составом,
но одинаковой структурой



Фазовый анализ

Фазы с одинаковым составом, но разными структурами



Индицирование

Формулировка закона Брэгга с учетом особенностей кристаллического строения:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

h, k, l – индексы Миллера, определяющие, на сколько частей соответствующая их набору плоскость делит элементарную ячейку.

Для *ортогональных* ячеек: $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$

(в частности для *кубической* ячейки $1/d^2 = h^2/a^2$)

Для *гексагональной* ячейки: $1/d^2 = (4/3)([h^2 + k^2 + hk]/a^2) + l^2/c^2$

Процедура присвоения индексов Миллера каждому межплоскостному расстоянию для данного вещества называется индицированием. В результате процесса определяются параметры элементарной ячейки.

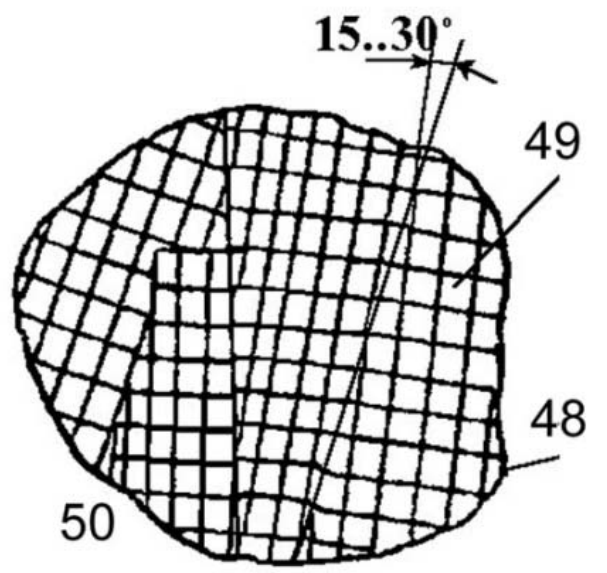
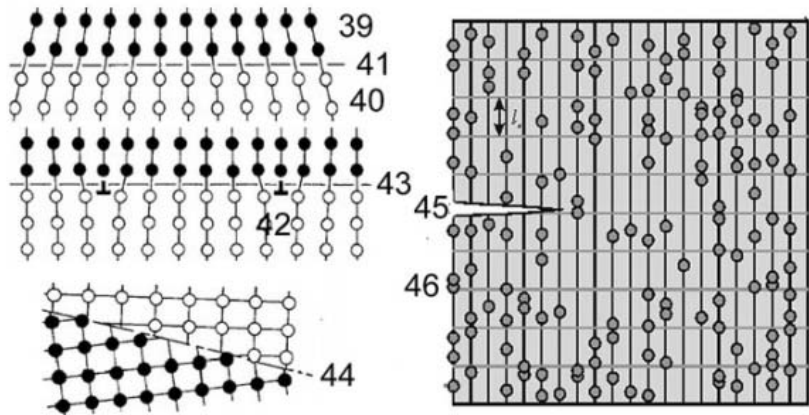
Как индексировать рентгенограмму?

Пример – рентгенограмма NaBr

Кубическая симметрия: $1/d^2 = h^2/a^2$

d (Å)	$10^4/d^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	a (Å)
3.449	840.65	3	111	5.973843
2.987	1120.80	4	200	5.974000
2.112	2241.88	8	220	5.973638
1.801	3082.99	11	311	5.973241
1.725	3360.64	12	222	5.975575
1.493	4486.22	16	400	5.972000
1.370	5327.93	19	331	5.971692
1.336	5602.57	20	420	5.974774
1.219	6729.65	24	422	5.971856
1.149	7574.60	27	333	5.970379
1.055	8984.52	32	440	5.967981
1.009	9822.40	35	531	5.969325

$$a = 5.9723 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

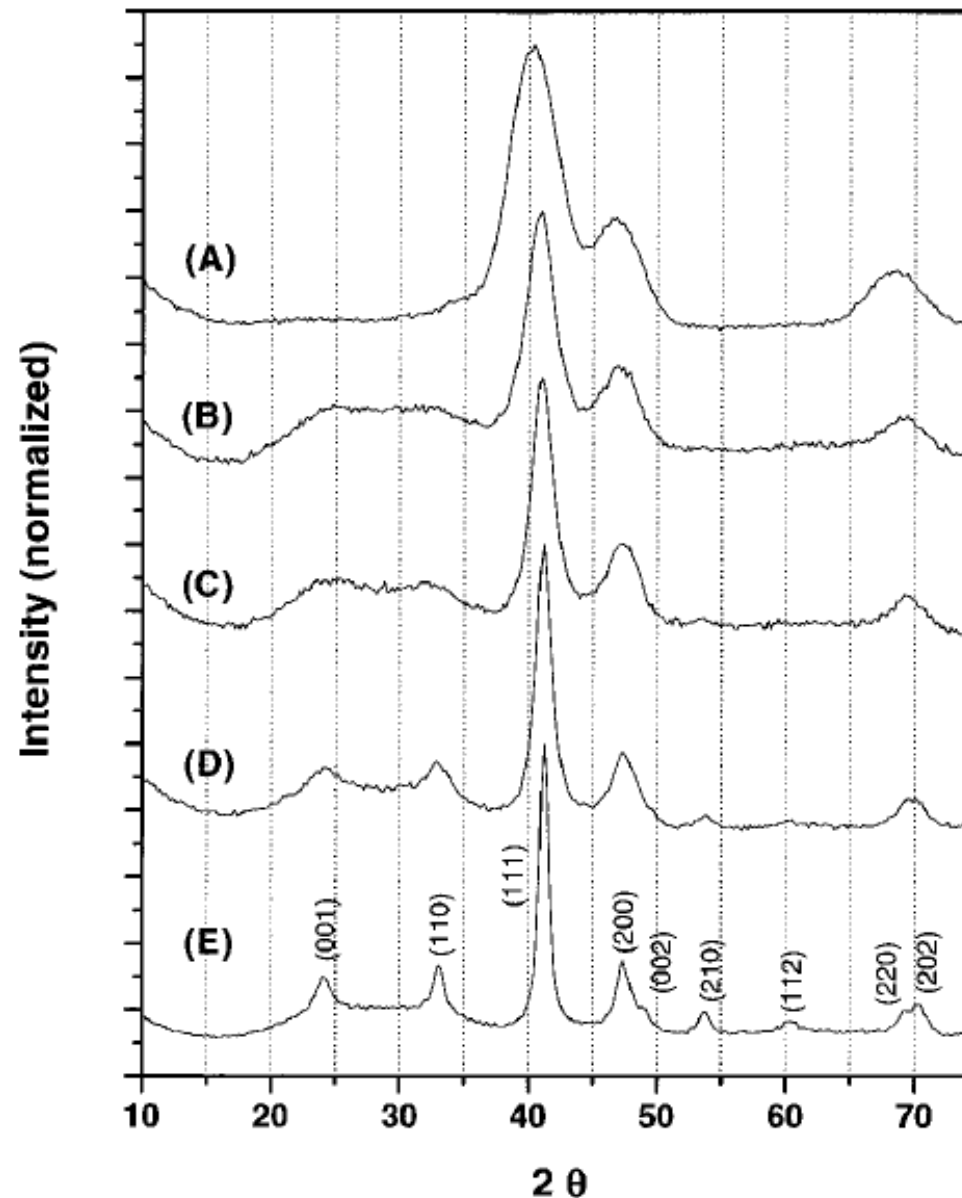


Включения и мозаичная структура.

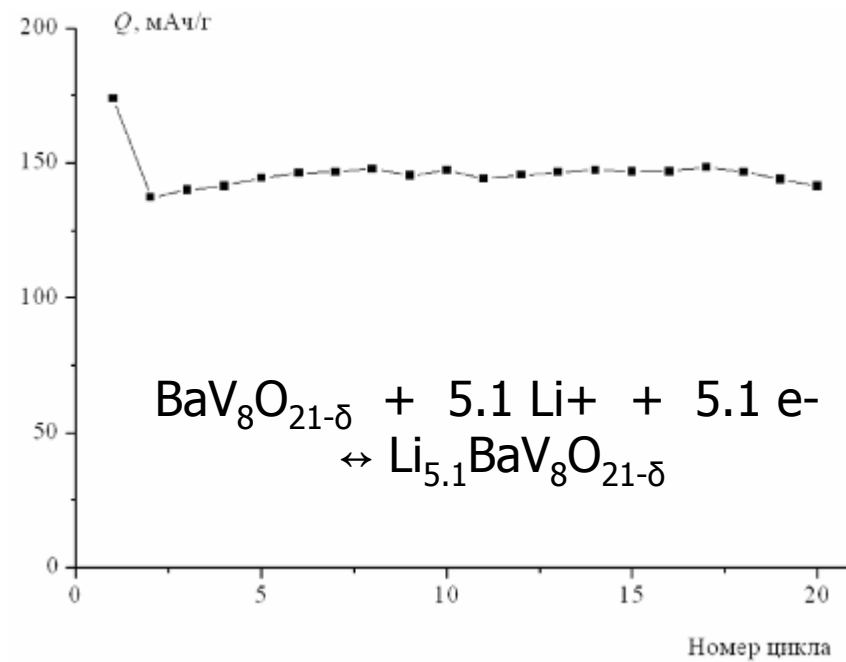
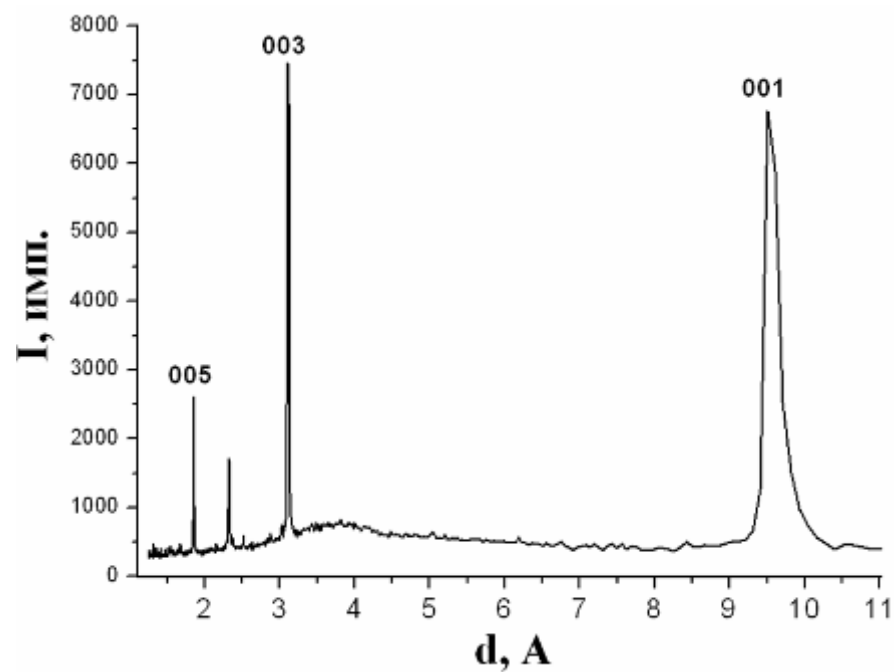
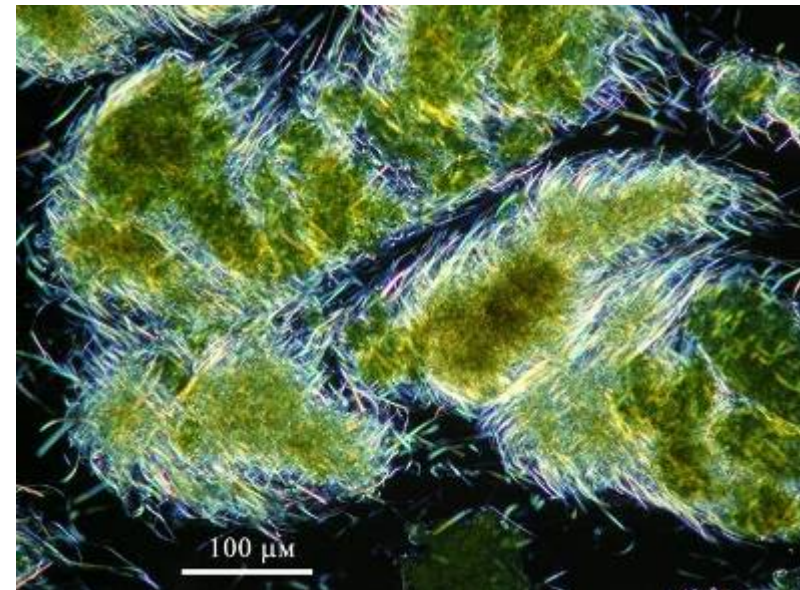
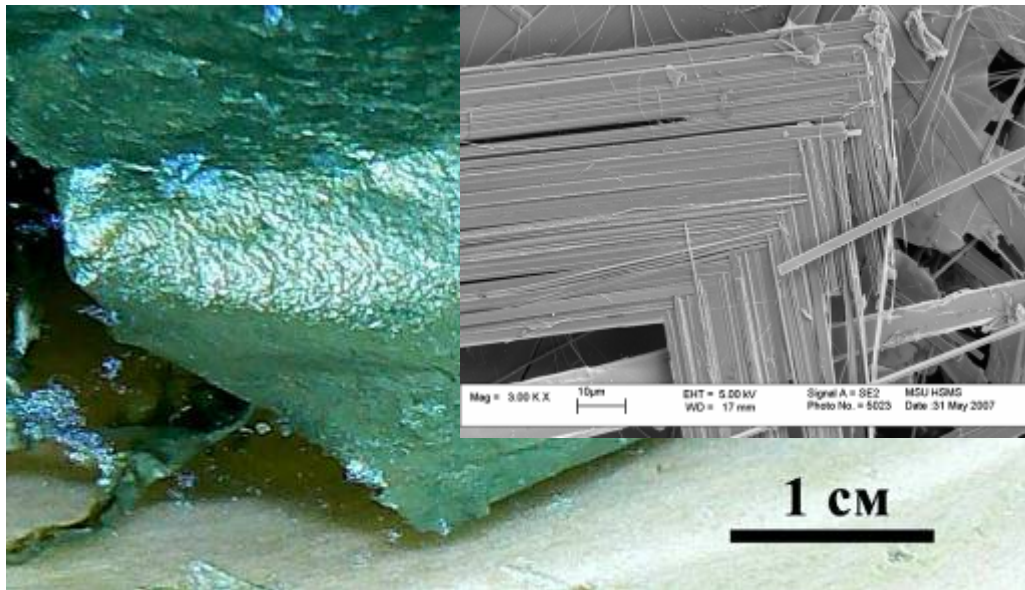
39 – 44 – строение границ раздела около включений, 39 – 41 – граница (41) когерентного включения, 39 – матрица, 40 – атомные ряды включения, 42 – дислокации несоответствия для полукogerентного включения (43), 44 – граница раздела некогерентного включения, 45-46 – включения (46) как стопор развития микротрещин (45), 47 – объемная реконструкция областей спинодального распада (флуктуации состава), 48-50 – доменное (мозаичное) строение зерен поликристаллического материала, 48 – поверхность зерна (высокоугловая граница), 49 – блоки мозаики (области когерентного рассеяния), 50 – низкоугловые границы между блоками.

Уширение рентгеновских пиков

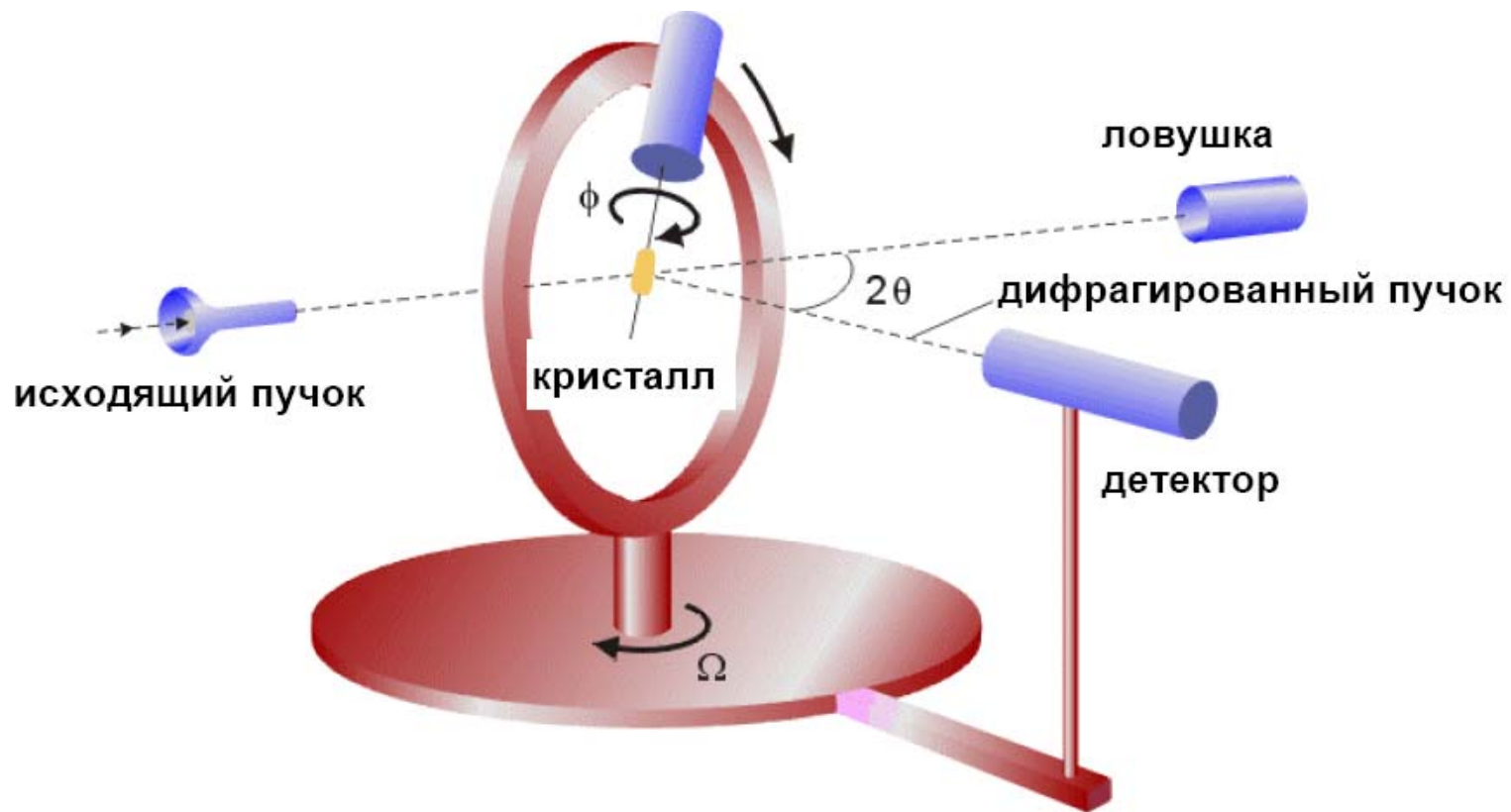
Fig. 2. XRD patterns (A) of as-synthesized 4-nm $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ particle assemblies and a series of similar assemblies annealed under atmospheric N_2 gas for 30 min at temperatures of (B) 450°C , (C) 500°C , (D) 550°C , and (E) 600°C . The indexing is based on tabulated fct FePt reflections (25). The diffraction patterns were collected with a Siemens D-500 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation (wavelength $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).



Наноионика



Уточнение структуры

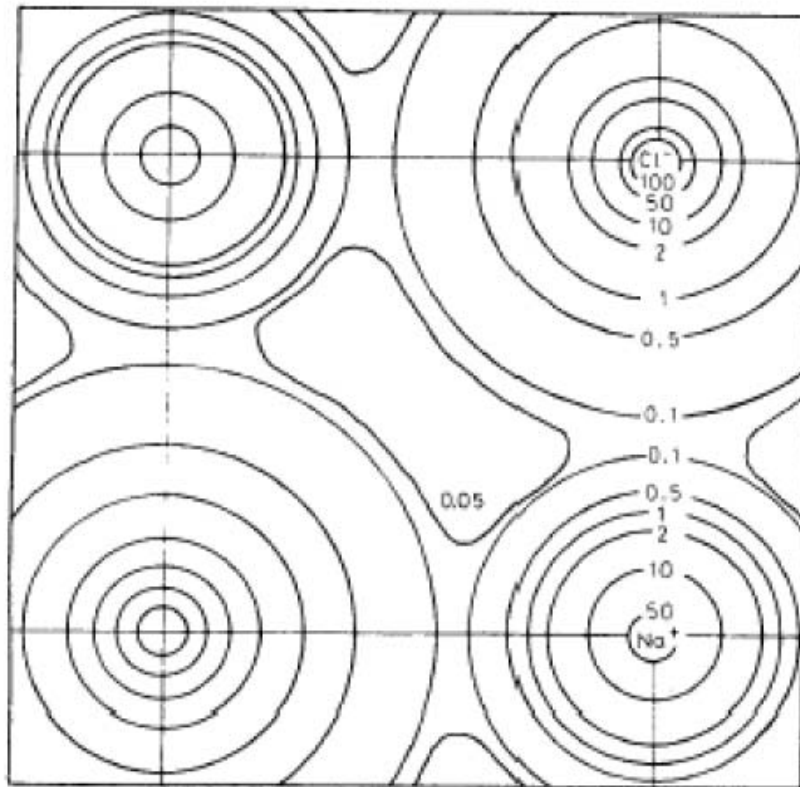


Основные параметры кристаллической структуры:

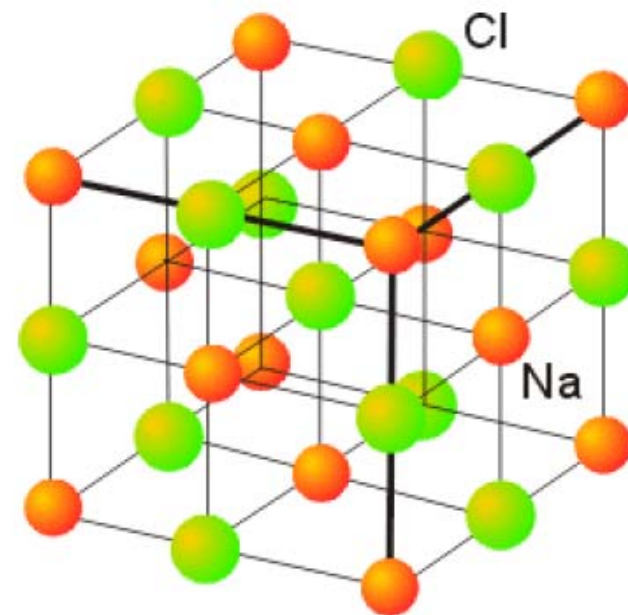
1. Сингония и параметры элементарной ячейки
2. Координаты атомов, длины связей и величины валентных углов
3. Фактор достоверности

Электронная плотность

Электронная плотность по данным рентгеновской дифракции



Карта электронной плотности NaCl



Особенности дифракции нейтронов

1. Нейтроны очень дороги – требуются реакторы для их получения
2. Используется для анализа кристаллических структур, содержащих легкие атомы – H, Li, B
3. Единственный метод для анализа магнитной структуры

Особенности электронной дифракции

1. Можно использовать для очень малого количества вещества
2. Используется для анализа особенностей кристаллической структуры на очень тонких образцах

Раман - спектрометр



Рамановский спектрометр Renishaw inVia Reflex (Англия) 19 млн. руб.

Спектроскопия

Что такое спектр?

1) Система атомов устойчива в определенных состояниях, которым соответствуют значения энергии $E_0 < E_1 < E_2 < E_3 < \dots$

2) Переход из состояния с E_i в состояние с E_j связан с электромагнитным испусканием или поглощением, причем

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} = kT$$

h – постоянная Планка, $6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

ν – частота излучения (с^{-1} , Гц)

c – скорость света, $2.997 \cdot 10^8$ м/с

λ – длина волны излучения (м, см, нм)

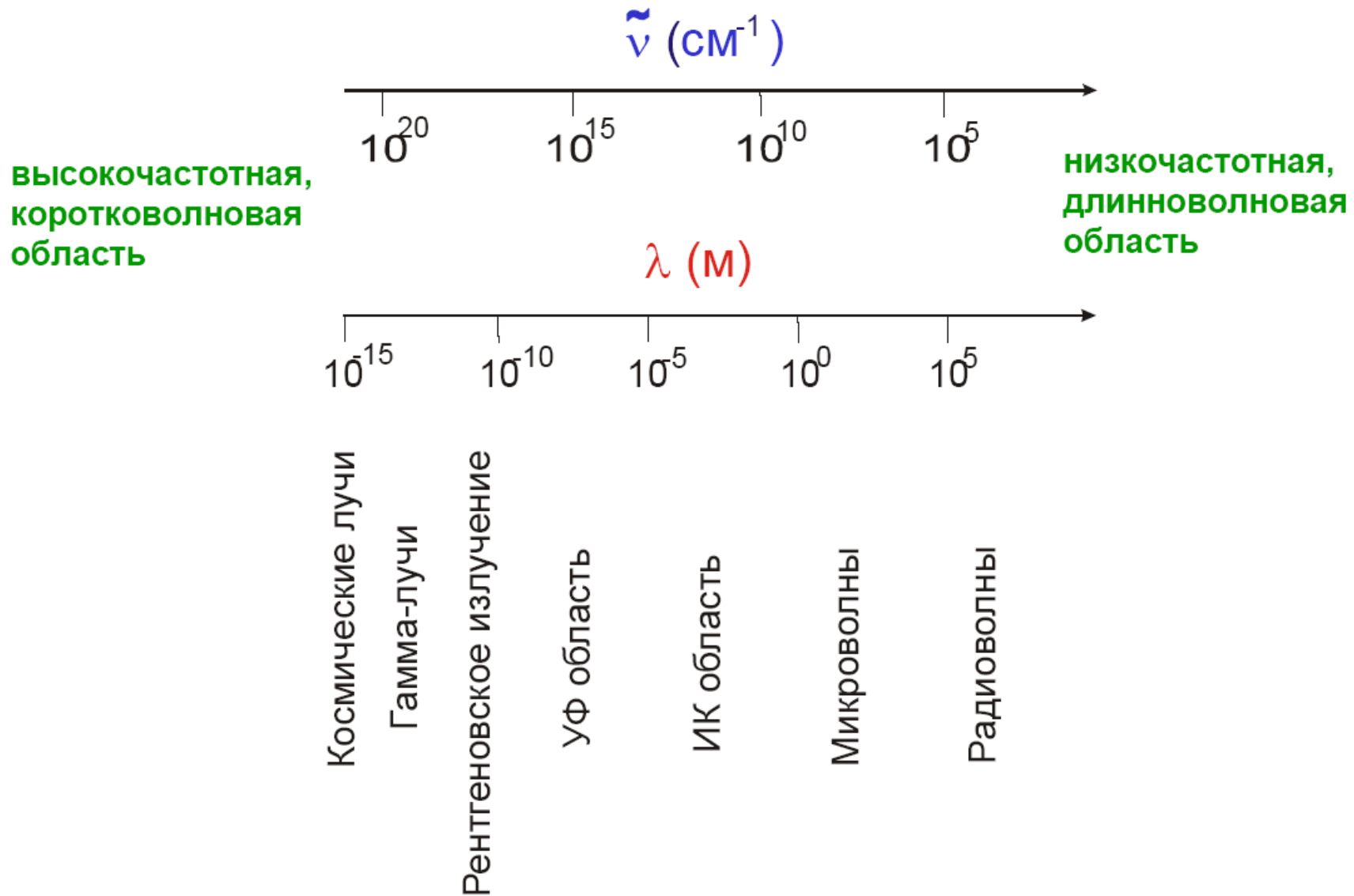
$\tilde{\nu}$ – волновое число (см^{-1})

k – константа Больцмана, $1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

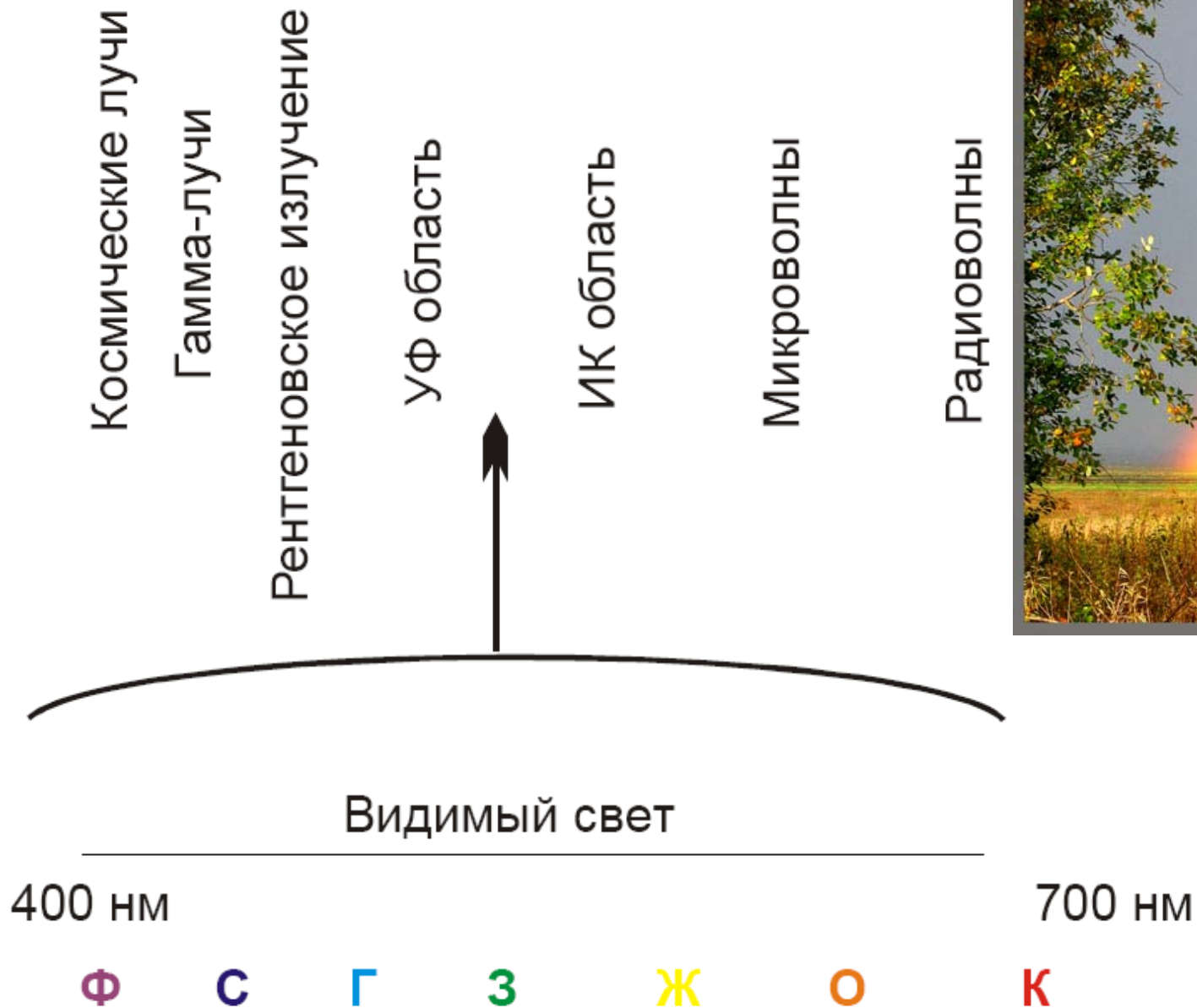
T – абсолютная температура (К)

3) Набор дискретных переходов на разных частотах называется **спектром**

Шкала частот



Радуга



Шкала

Шкала / спектр	гамма-лучи	X-лучи	УФ область	видимый свет	ИК область	микро-волны	радиоволны
частота, Гц	$10^{20}-10^{18}$	$10^{18}-10^{17}$	$10^{17}-10^{15}$	10^{14}	$10^{13}-10^{12}$	$10^{12}-10^9$	10^9-10^7
волновое число, см^{-1}	$10^{10}-10^8$	10^8-10^7	10^7-10^5	10^4	10^3-10^2	10^2-10^{-1}	$10^{-1}-10^{-3}$
длина волны, см	$10^{-10}-10^{-8}$	$10^{-8}-10^{-7}$	$10^{-7}-10^{-5}$	10^{-4}	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^1$	10^1-10^3
энергия, эВ	10^7-10^5	10^5-10^3	10^3-10^1	1	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-5}$	$10^{-8}-10^{-7}$
спектроскопия	ЯГР	РФЭС	УФ-вид.		ИК, КР	ЭПР	ЯМР, ЯКР

УФ-видимая спектроскопия

Электронные спектры обусловлены переходами между электронными энергетическими уровнями.

Чем определяются электронные спектры?

Для **атомов**

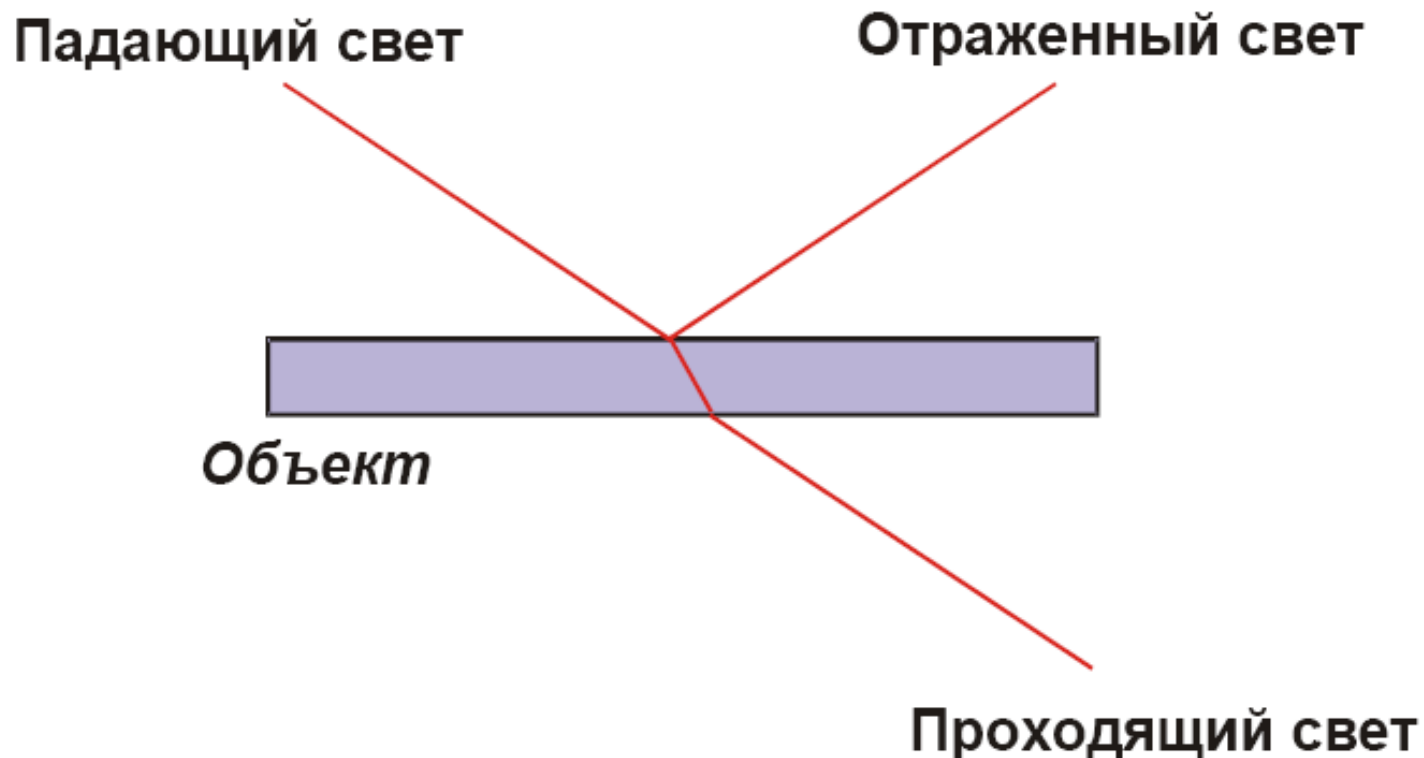
- электронной конфигурацией атомов

Для **комплексов**

- электронной конфигурацией центрального иона и его окружением

Электронные переходы в **комплексах** имеют энергию, соответствующую **УФ** и **видимой** областям электромагнитного спектра

Дополнительные цвета

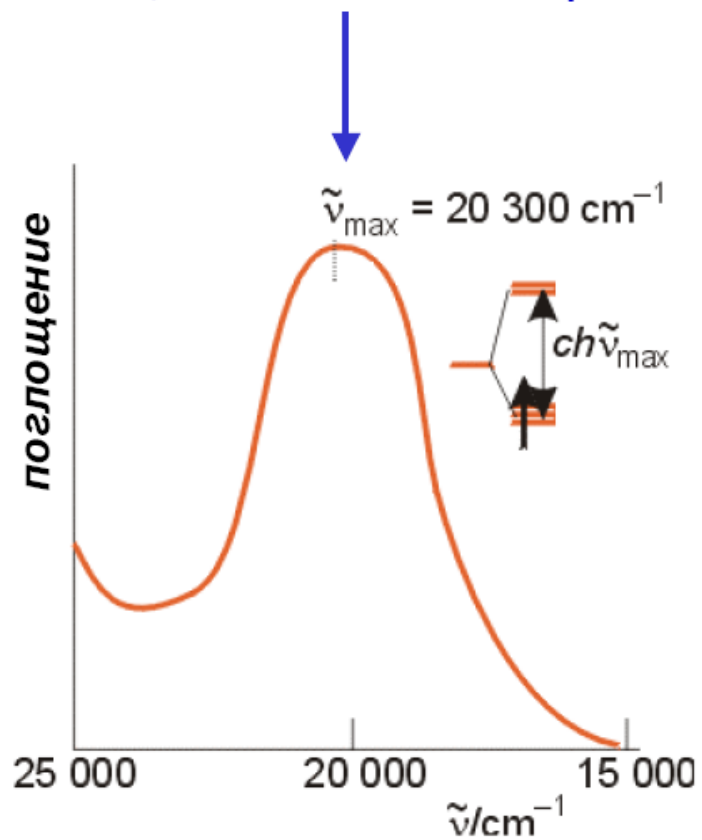


Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете

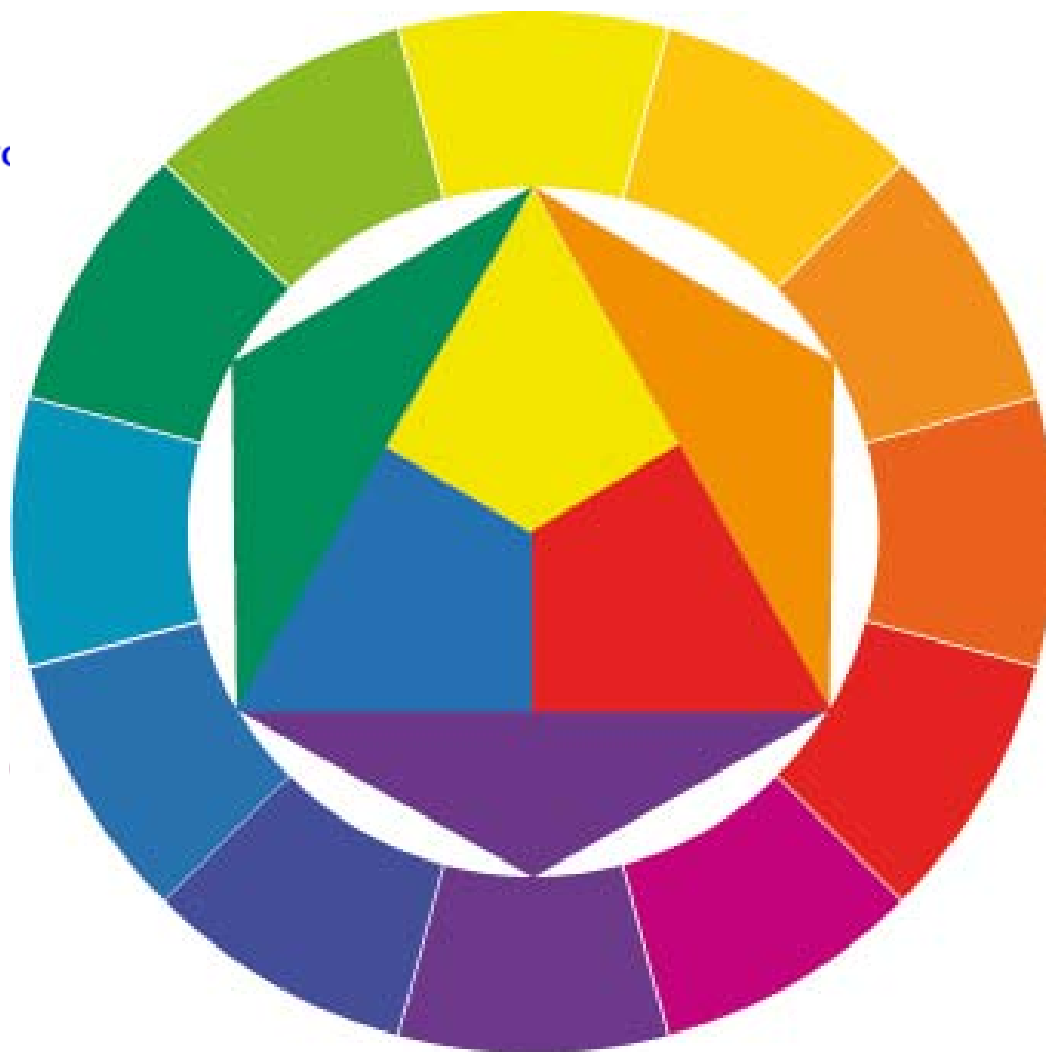
Окраска комплексов



желтый; дополнительный – фиолетс



$$E = ch\tilde{\nu}_{\max} N_A \text{ (кДж/моль)}$$



Колебательная спектроскопия (ИК, КР)

Каждая молекула представляется как набор шариков (атомы) и пружин (связи между ними)

Применяется модель гармонического осциллятора:

При отклонении от равновесного положения возникает возвращающая сила F :

$$F = -kx$$

k – силовая константа, x – параметр смещения.

Энергия колебания гармонического осциллятора:

$$E \sim h\nu = (h/2\pi) (k \cdot \mu)^{1/2}$$

(μ – эффективная масса)

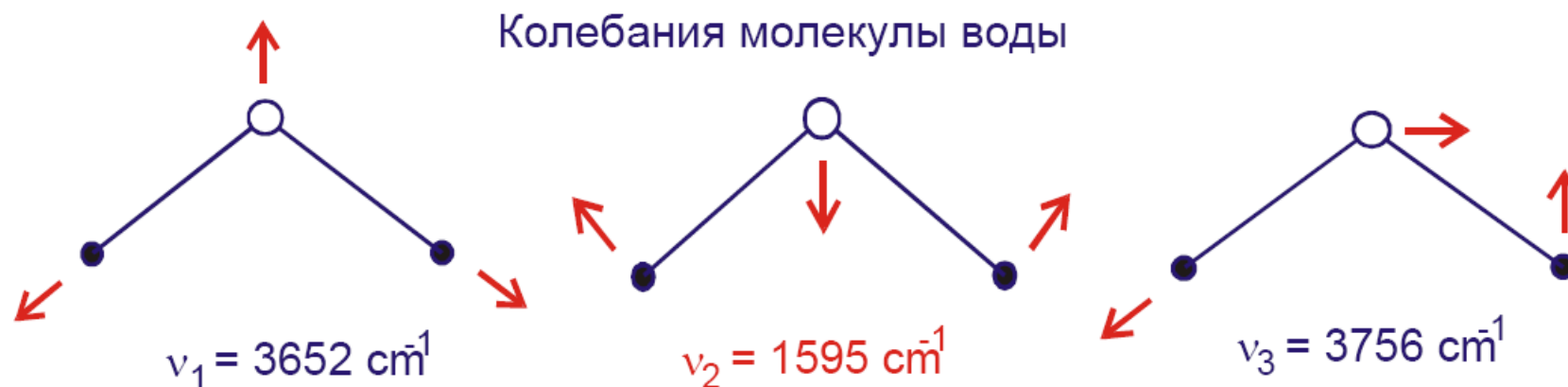
Колебания проявляются в диапазоне $40 - 4000 \text{ см}^{-1}$

соответствует ИК-области

Колебания молекул воды

Для каждой молекулы есть свой набор колебаний с характеристическими частотами

Их число определяется формулой $3N-6$ или $3N-5$ для линейных молекул



Частоты смещаются, если вода – лиганд. Смещение зависит от:

- 1) природы и степени окисления ц.а.
- 2) дентатности воды как лиганда

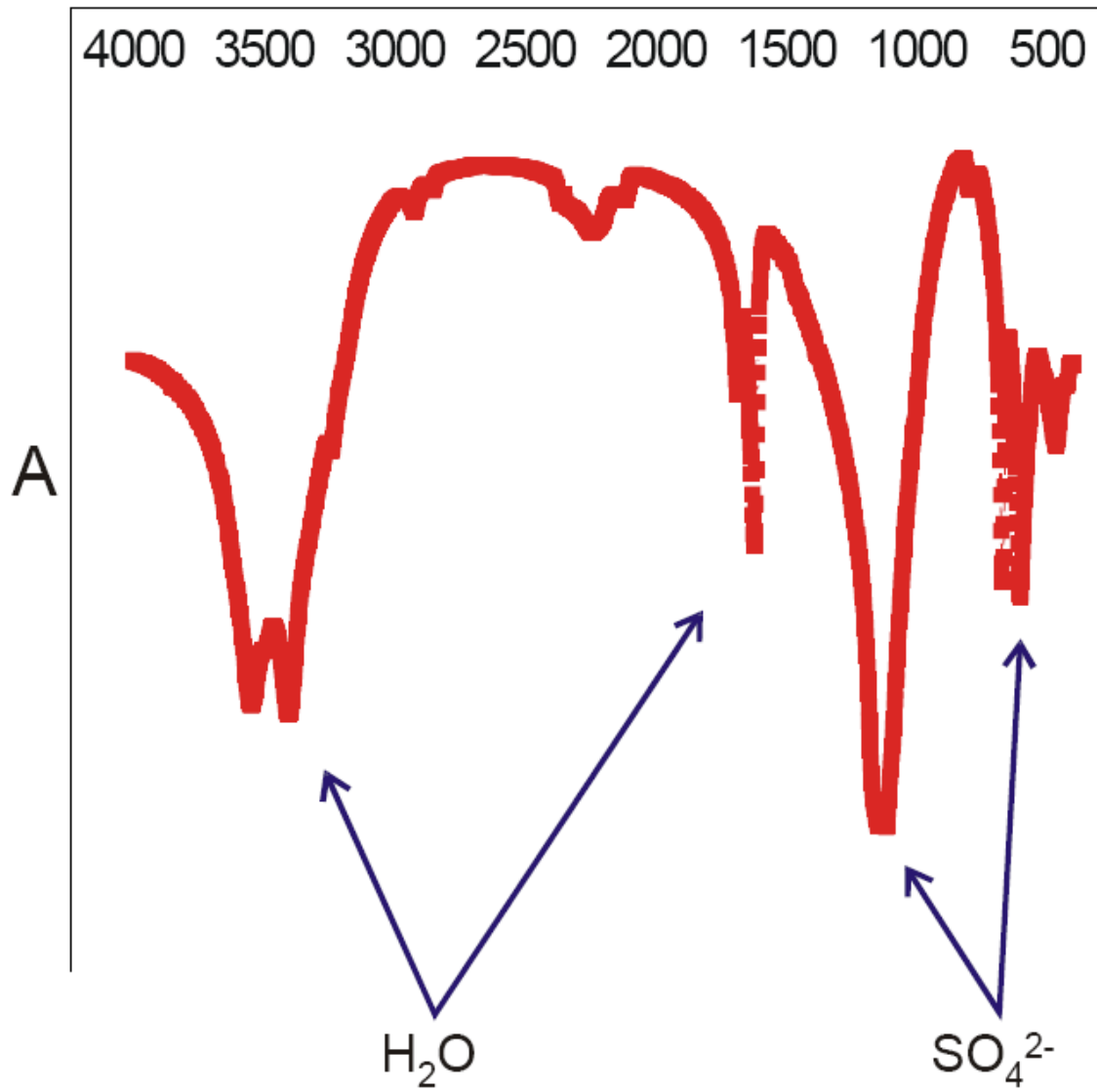
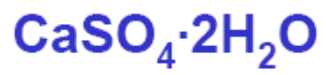
ν_1 ν_3 3600 - 3320
 ν_2 1650 - 1600

Типичные частоты колебаний

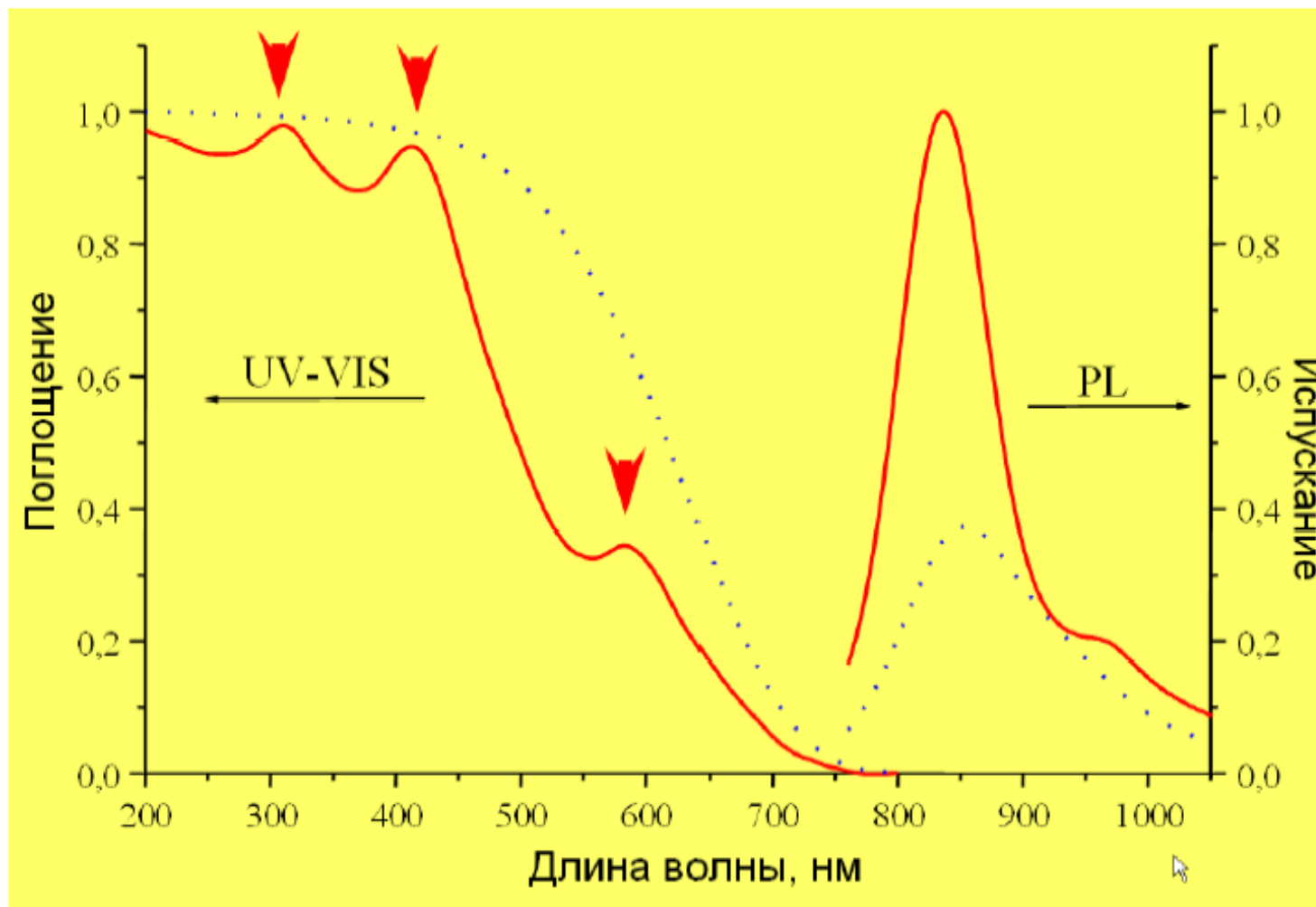
Тип колебания	Диапазон частот	Тип колебания	Диапазон частот
Валентные колебания		Деформационные колебания	
ν (O–H)	3600–3000	δ (O–H), δ (N–H)	1650–1550
ν (C \equiv C), ν (C \equiv N)	2400–2100	δ (C–H)	1450–1250
ν (P–H), ν (C–H)	2250–2100	δ (C–O), δ (C–N)	1300–1000
ν (C=O)	1850–1650	δ (C–H), δ (N–H)	950–800
ν (C=C), ν (N=O),	1750–1600	δ (Si–O), δ (P=O)	700–550
ν (C=N)			
ν (N=N)	1650–1450	δ (S–O)	650–450
ν (Si–O), ν (P=O)	1300–1000		
ν (S–O)	1000–800		
ν (C–Cl)	750–690		

Гипс

cm^{-1}



Квантовые точки



Спектры поглощения и люминесценции нанокompозита PbS/СДГ, полученного УФ-облучением $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ при $T = 77\text{K}$

«Кальмар»



**СКВИД-магнетометр S700 производства компании Cryogenic
(Англия) 12 млн.руб.**

Магнетохимия

При наличии неспаренного электрона возникает парамагнетизм

Соединения с неспаренным электроном парамагнитны

Соединения без неспаренных электронов диамагнитны

Парамагнитные вещества втягиваются магнитным полем,

Диамагнитные вещества выталкиваются магнитным полем

В веществе, помещенном в магнитное поле напряженностью H , развивается намагниченность $M = \chi H$,

где χ – магнитная восприимчивость.

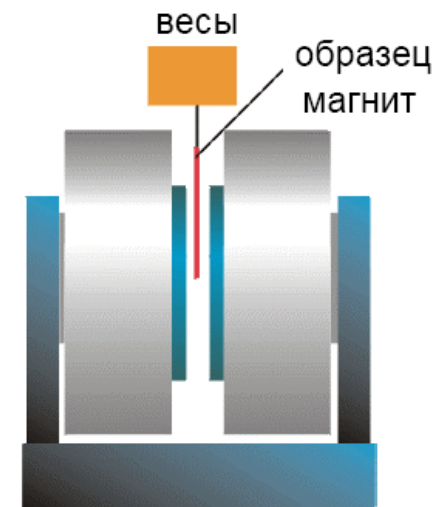
χ мала и отрицательна для диамагнетиков,

χ мала и положительна для парамагнетиков

а также

χ велика и положительна для ферромагнетиков

χ велика и отрицательна для сверхпроводников



Магнитные измерения

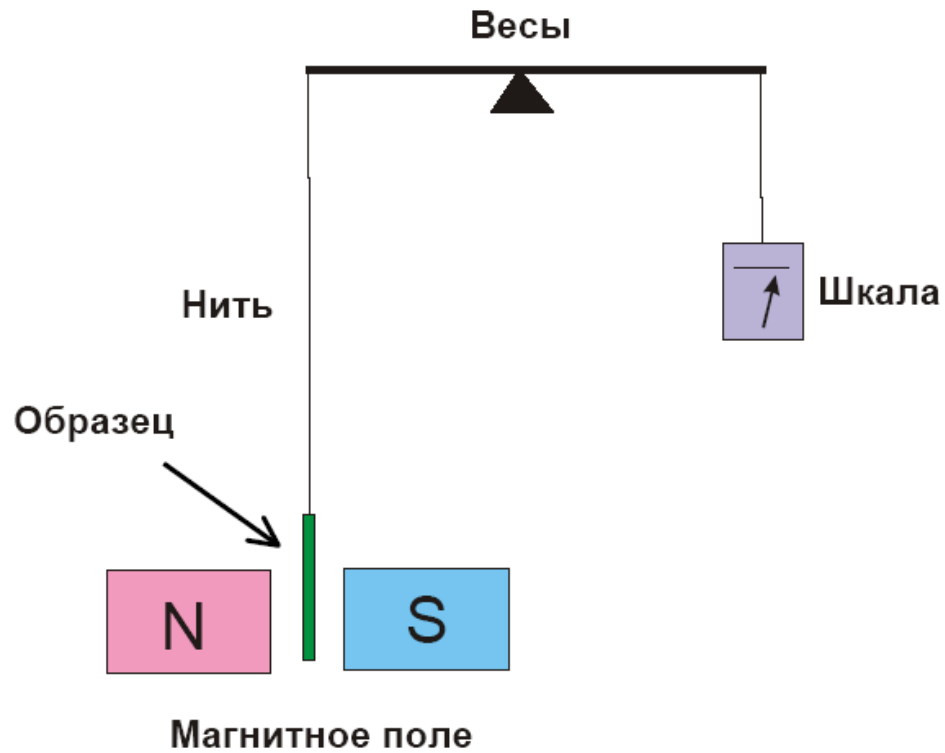


Схема измерения магнитной восприимчивости

Измеряется магнитная восприимчивость χ

Рассчитывается магнитный момент μ

$$\mu = \frac{\sqrt{3R}}{N_A} \sqrt{\chi T}$$

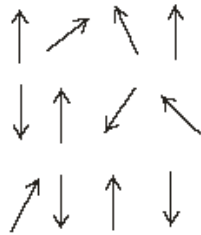
Магнитный момент выражается в магнетонах бора (мБ)

Предсказание для d-металлов:

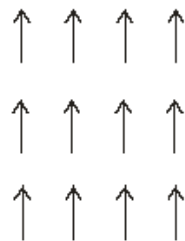
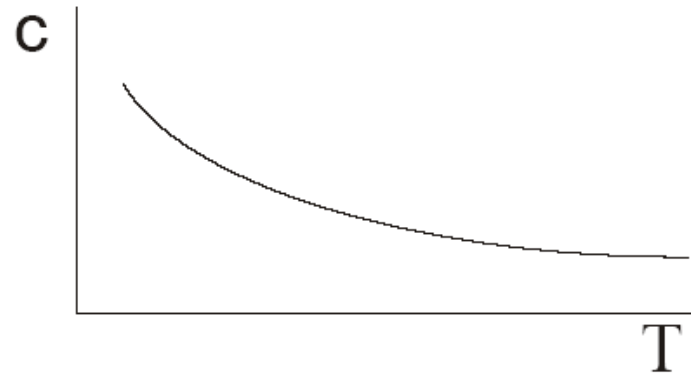
$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = 4 \sqrt{S(S+1)}$$

n – число неспаренных электронов; S – суммарный спин

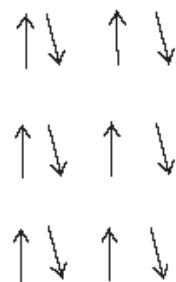
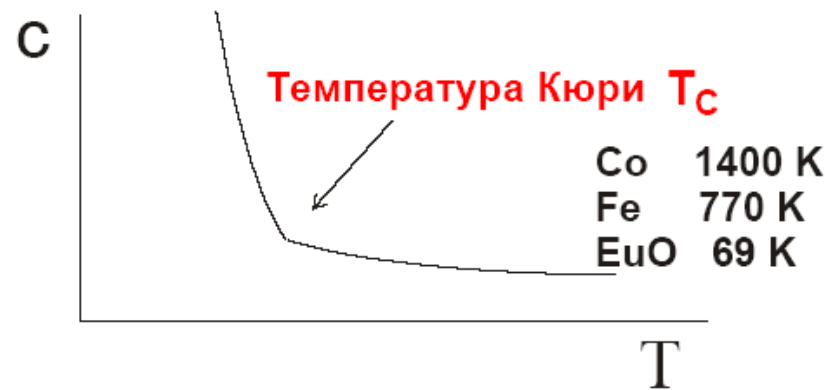
Магнитные материалы



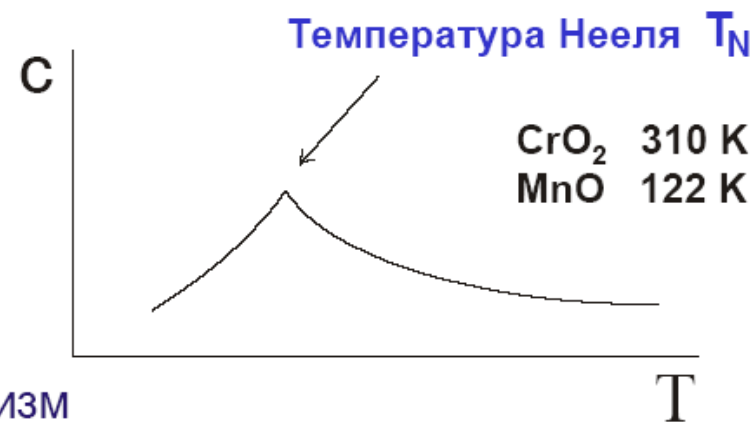
Парамагнетизм
Кюри-Вейсса



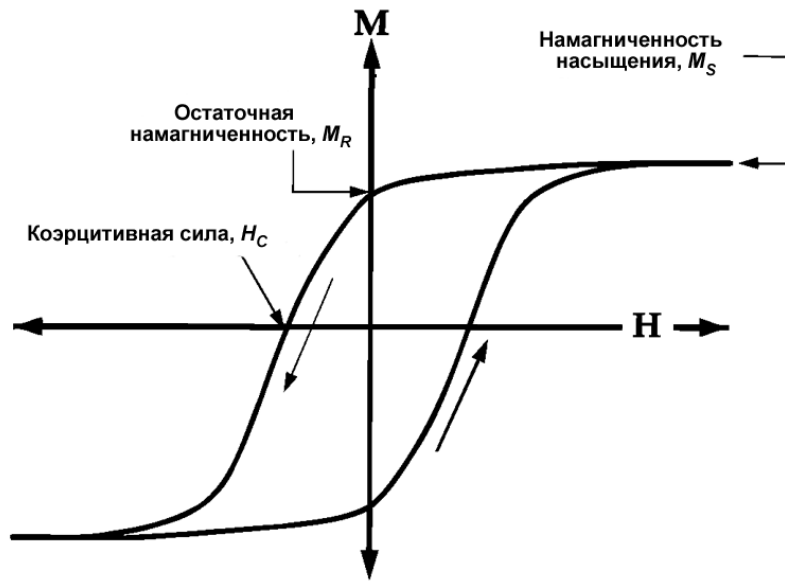
Ферромагнетизм



Антиферромагнетизм

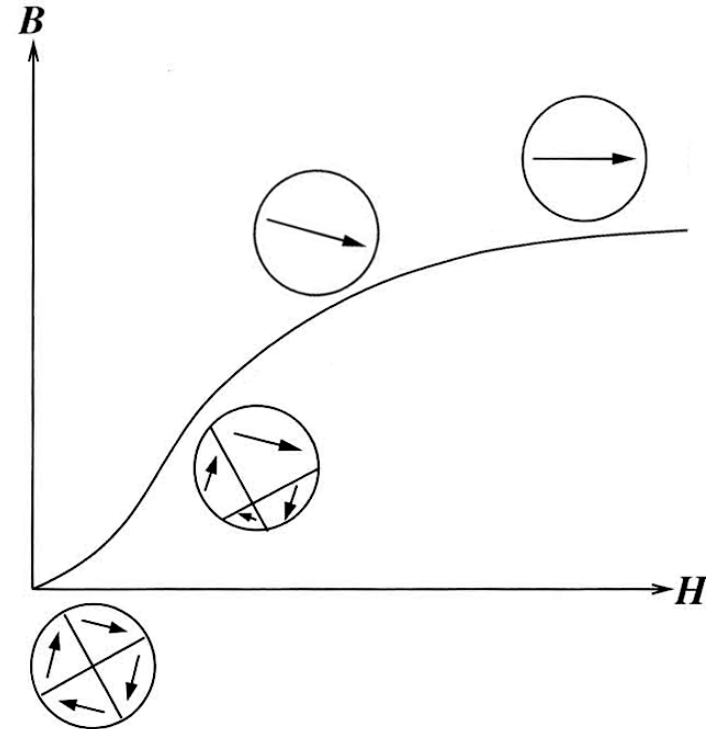


Петля гистерезиса



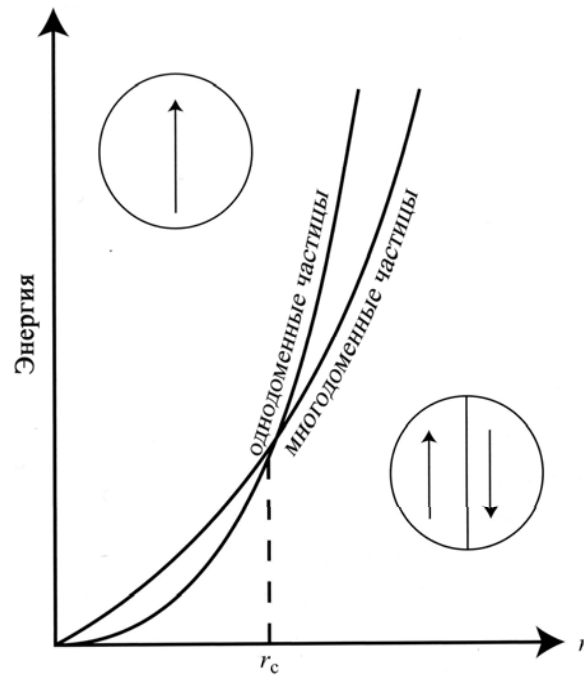
$$\bar{\mu} = \mu \left(\operatorname{cth} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H} \right),$$

Петля гистерезиса и основные параметры магнитных материалов.

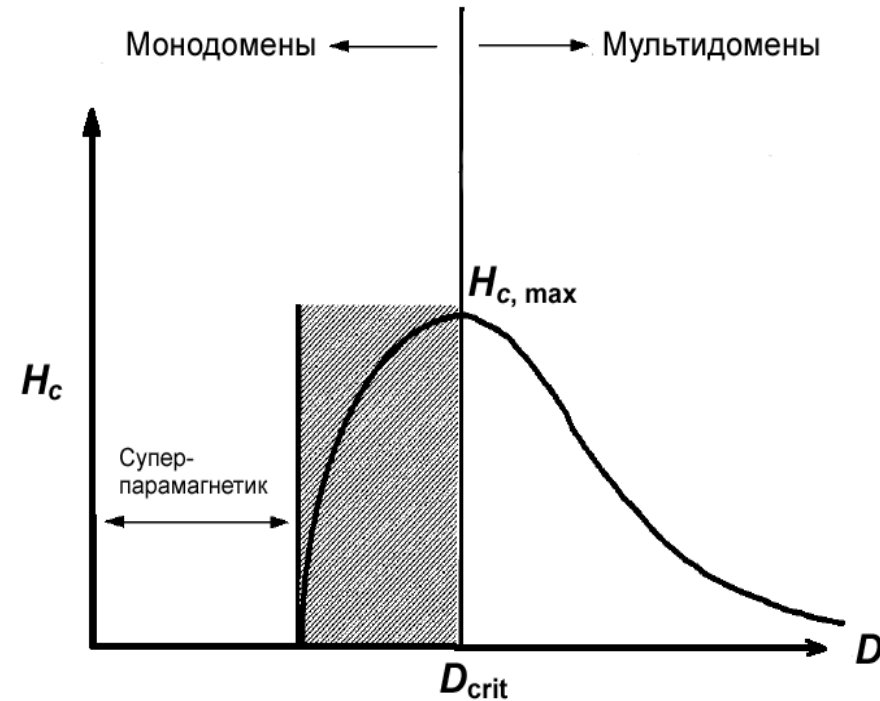


Изменение доменной структуры в процессе намагничивания ферромагнитного материала.

Суперпарамагнетизм



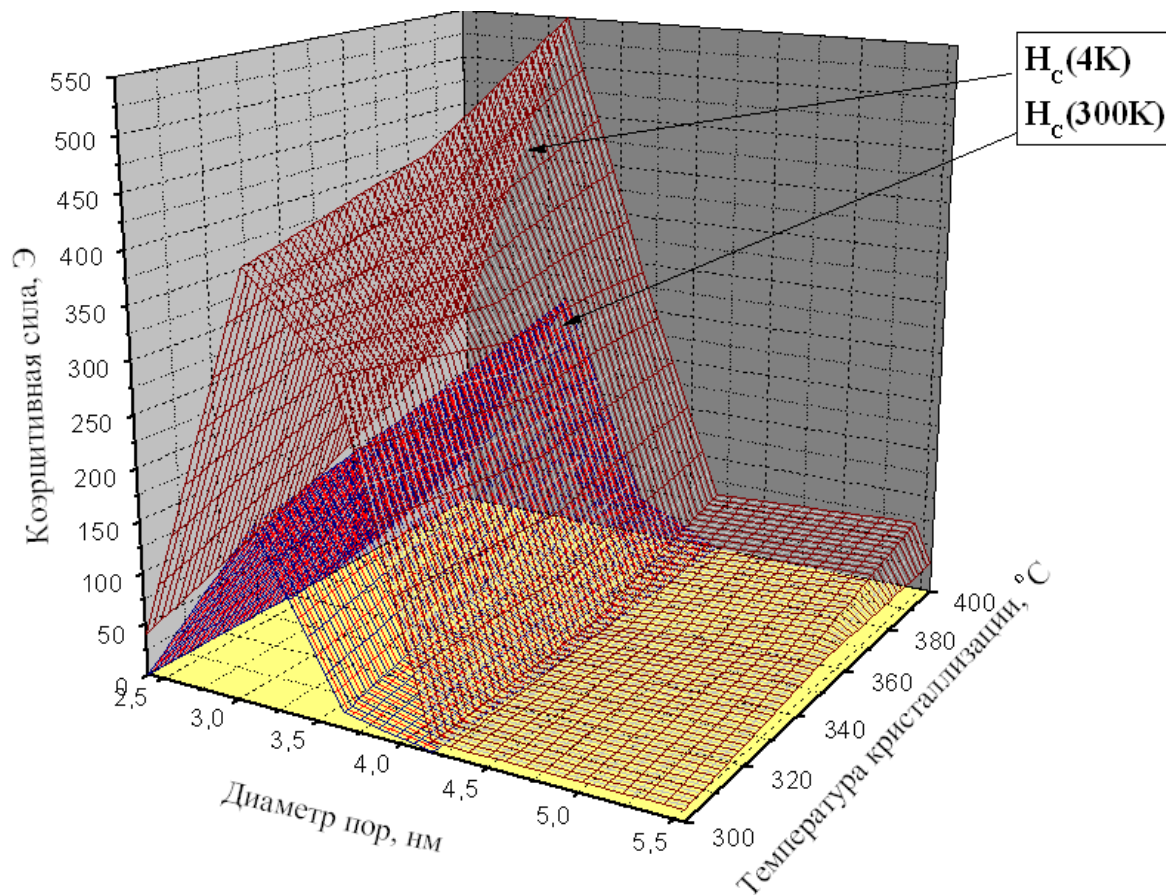
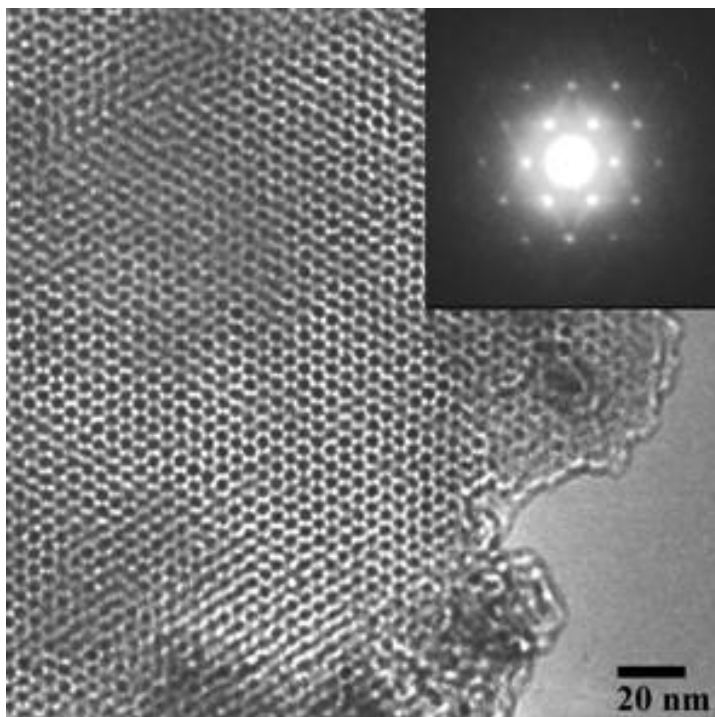
Относительная стабильность
одно- и многодоменных частиц.



Зависимость коэрцитивной
силы от размера частиц.

Магнитные наноконпозиты SiO₂-Fe

Сверхвысокая плотность записи информации (1-10 Тбит/кв.дюйм)

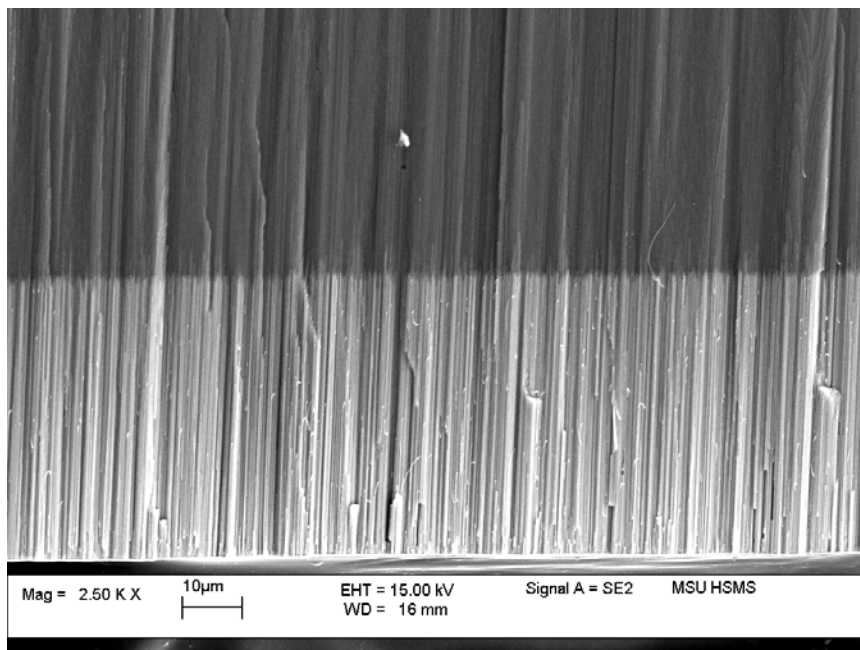


Нано-
провода
Fe в
мезо-
пористом
SiO₂

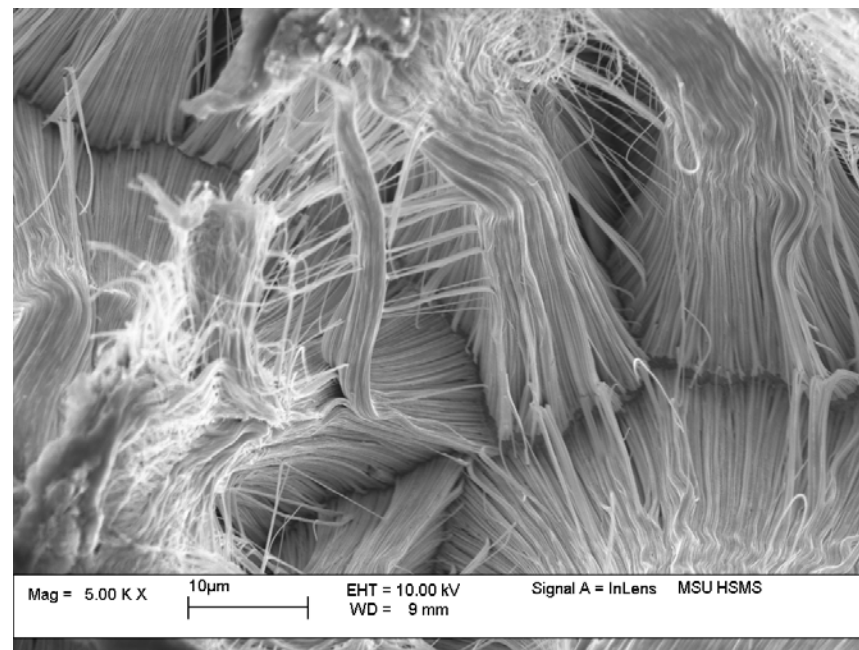
T _{крист} , °C	T _{блок} , K	Анизотропия	Коэрцитивная сила, Э		Намагн.-насыщ., 300К, э.м.е./г
			4К	300К	
350	260	32	464	201	0,53
375	>300	>40	536	222	0,61
400	280	35	532	185	0,76

Ферромагнитные нанопроволоки

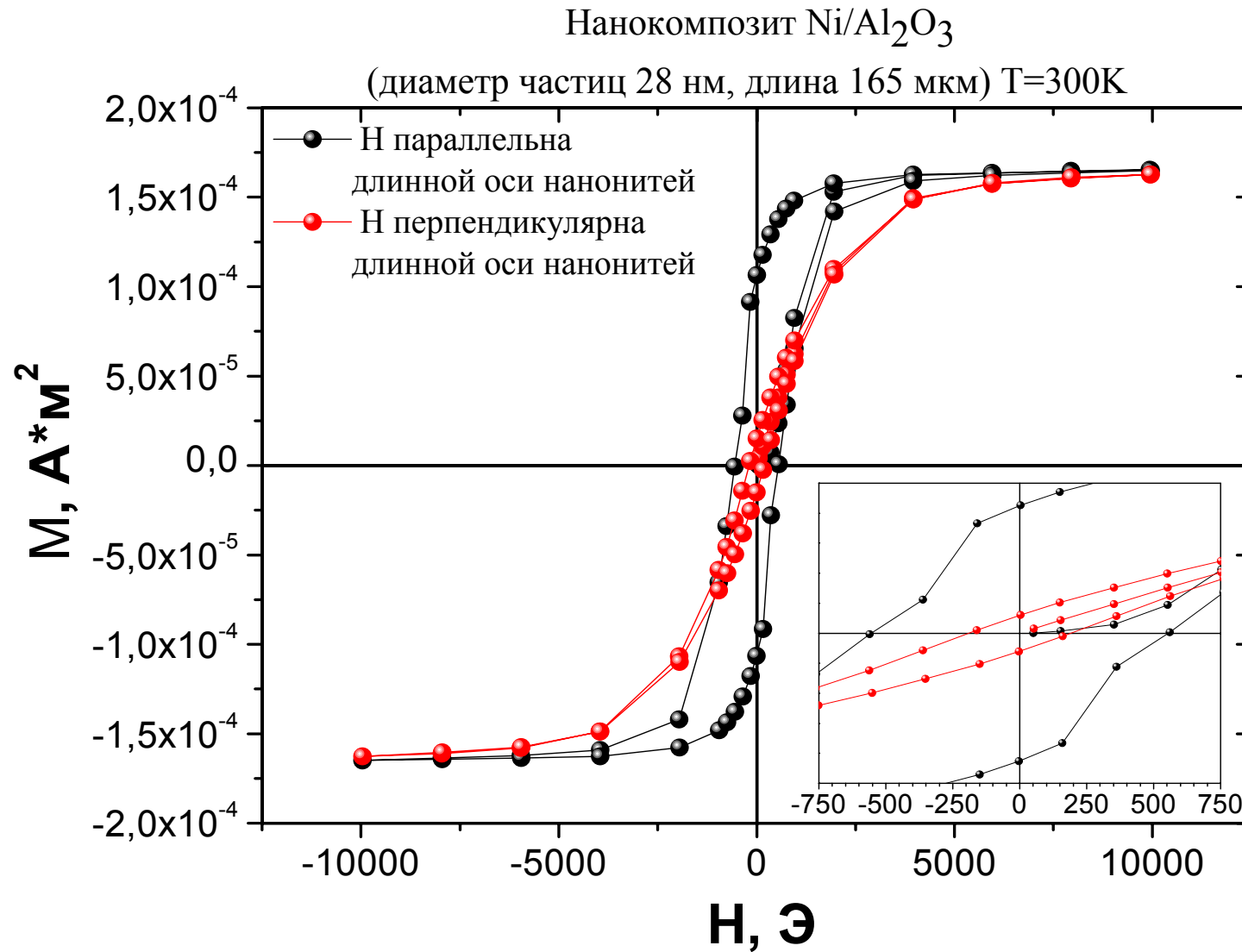
«Разрез»



Растворение пористой матрицы



Анизотропия свойств



Термический анализ



(Perkin Elmer США, 2002)

Диапазон температур – 20 - 1300°C

Скорость нагрева - от 0.01 - 100 °C/мин

Масса навески – от 5 до 200 мг

Материал тиглей - Pt

Чувствительность весов - 0.2 мкг

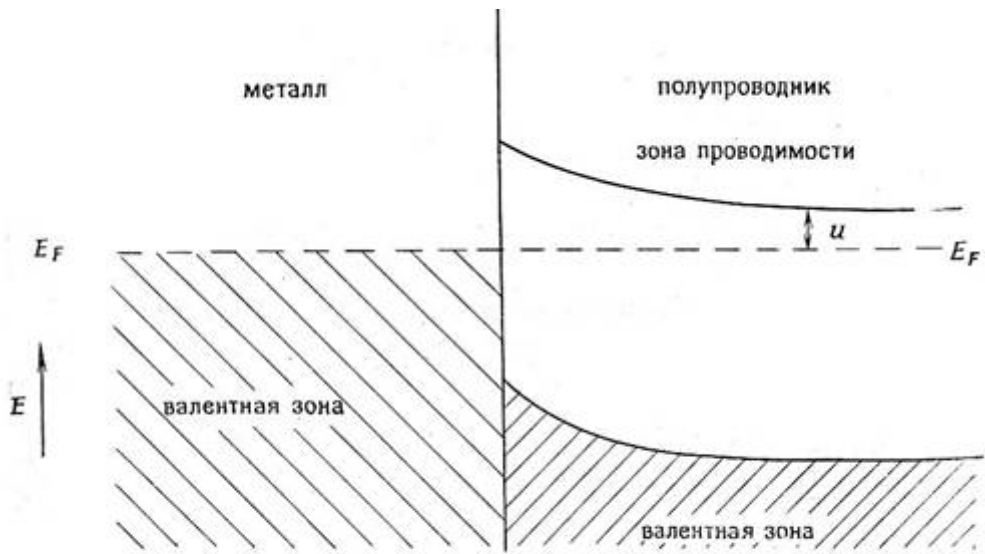
Атмосфера: воздух, инертный газ или вакуум (до 2 Торр)

Скорость потока газа - до 1000 мл/мин

Формат вывода: Excel файл

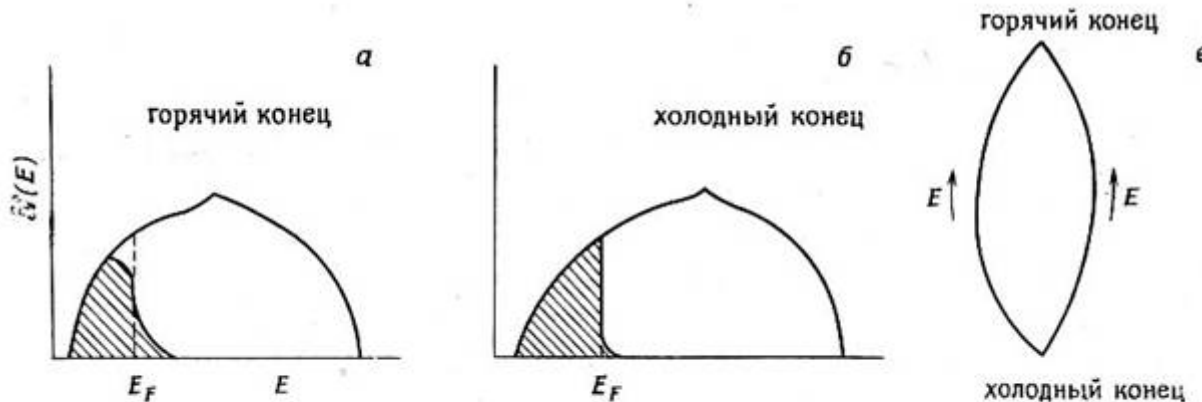
Термоанализатор Perkin Elmer Pyris Diamond

Эффекты Пельтье и Томсона



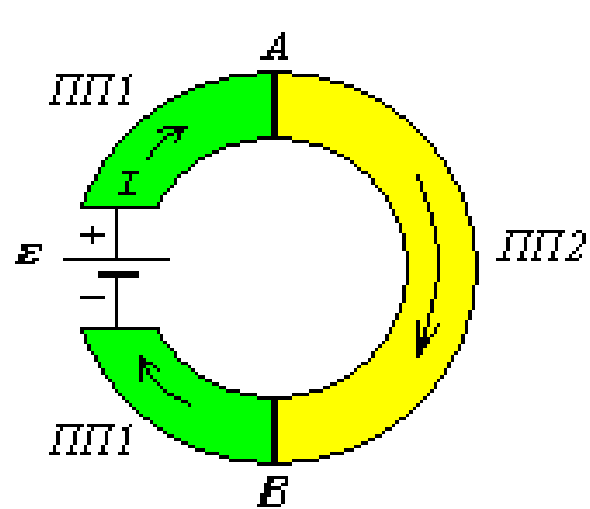
Зонная структура на границе металл — полупроводник, приводящая к возникновению э. д. с. Пельтье.

При пропускании электрического тока в определенном направлении на границе двух разнородных проводников выделяется теплота (или поглощается в зависимости от направления пропускания тока) — электроны переходят из одного проводника в другой, пока не возникнет эдс, препятствующая дальнейшему переходу (разные положения уровней Ферми).

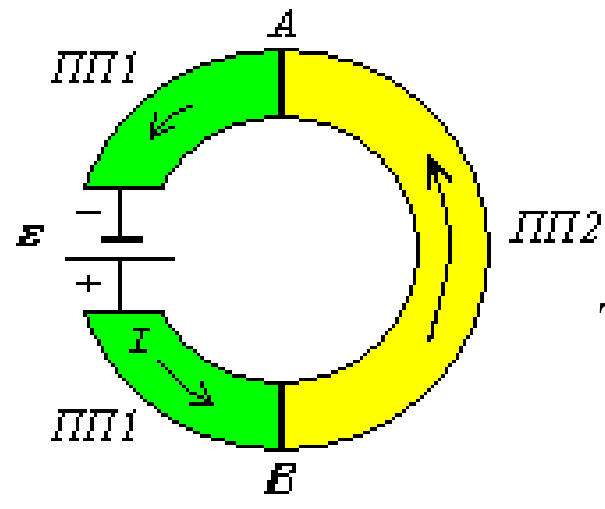


Эффект Томсона.

Наличие градиента температуры вдоль однородного проводника приводит к эдс — из-за разности распределений электронов проводимости по энергиям на холодном и горячих концах проводника.

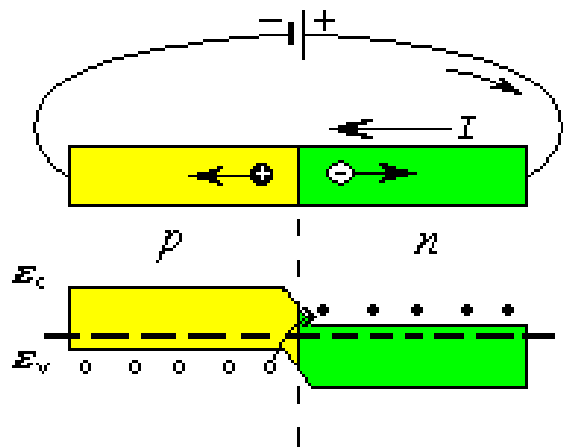


$$Q_P(A) > 0 \quad Q_P(B) < 0 \quad T_A > T_B$$

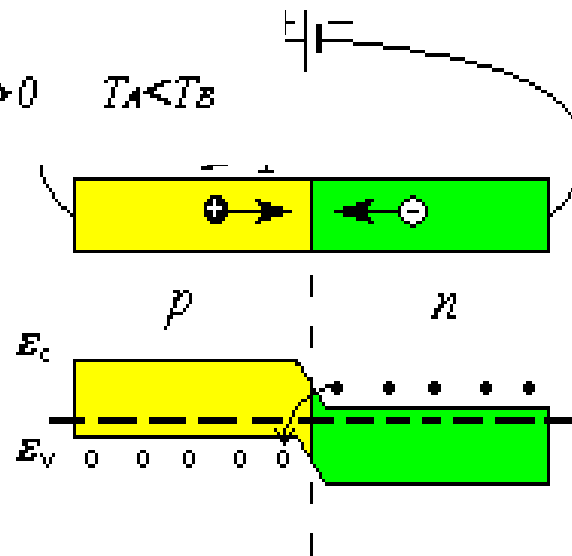


$$Q_P(A) < 0 \quad Q_P(B) > 0 \quad T_A < T_B$$

Термоэлемент

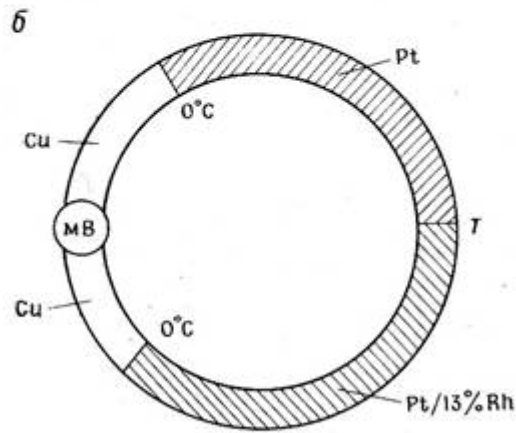
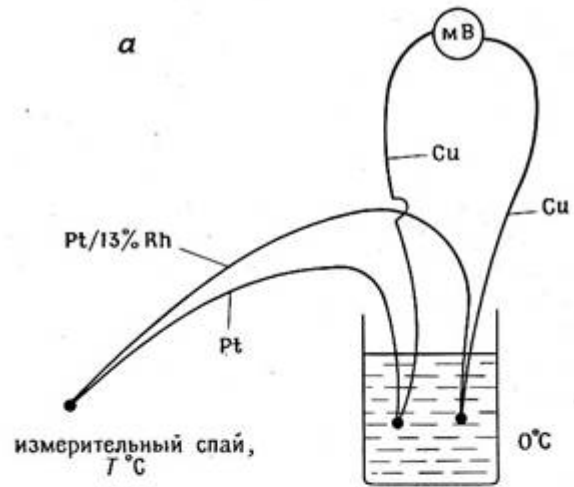


Поглощение тепла Пельтье на границе двух полупроводников (n и p - типа)



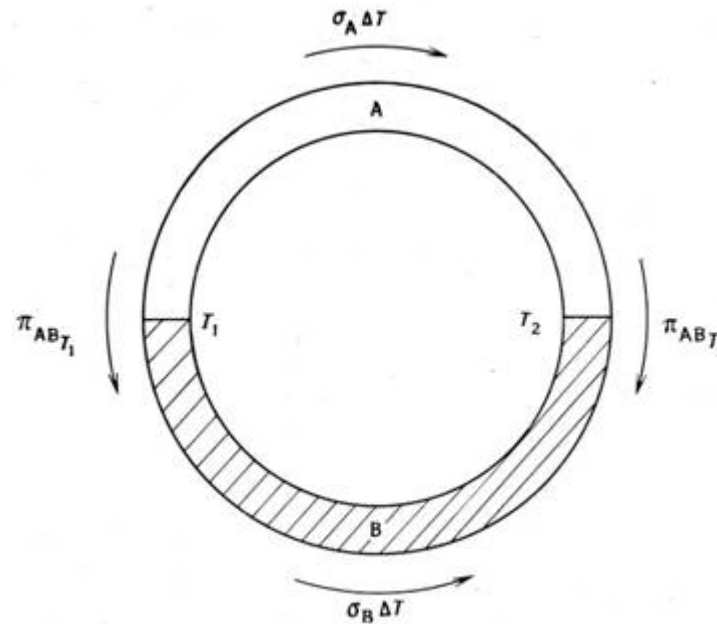
Выделение тепла Пельтье на границе двух полупроводников (n и p - типа)

Термопары



При 0°C : $\pi_{\text{Pt,Cu}} - \pi_{\text{Pt/13\%Rh,Cu}} = \pi_{\text{Pt,Pt/13\%Rh}}$

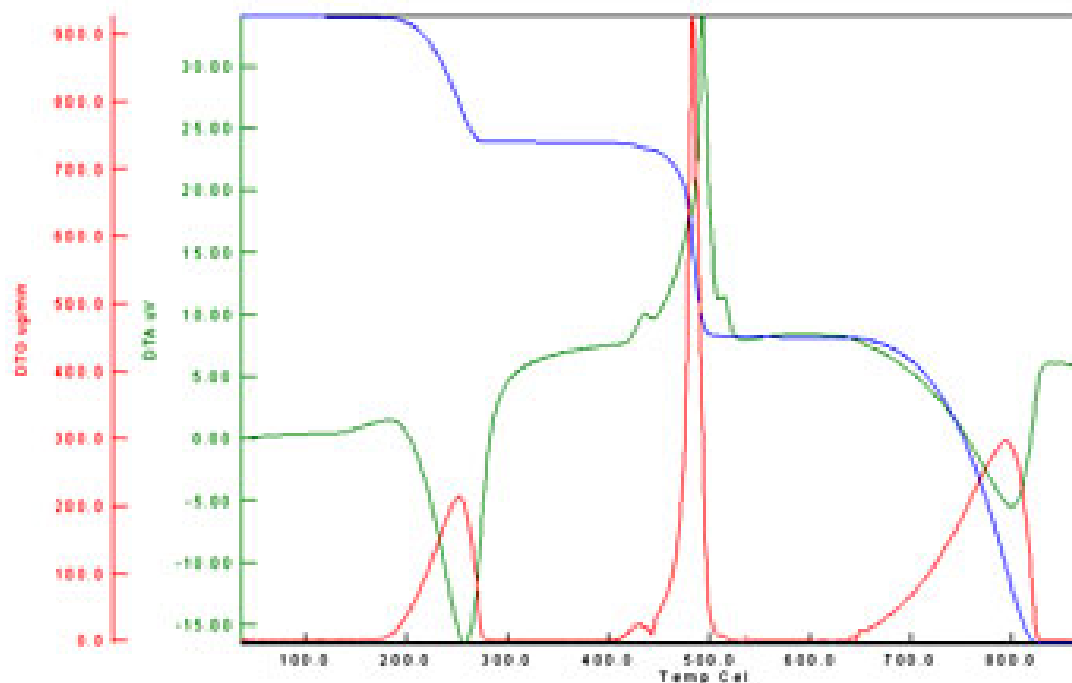
Схема цепи с термопарой.



Эффект Пельтье и Томсона в термопаре.

В обоих контактах (измерительный и холодный спай) возникает как эдс Пелтье, так и эдс Томсона (различны температуры и температурные градиенты). Результирующая по всему контуру эдс равна их алгебраической сумме и, как правило, отлична от нуля. В результате по контуру будет идти ток, зависящий от разности температур спаев (эффект Зеебека).

Термогравиметрия, ТГА - ДТА



Термический анализ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (красная - DTG, синяя - TG, зеленая - DTA)

Сканирующий Зондовый Микроскоп NT-MDT NTEGRA Aura



Атмосфера: съемка на воздухе или в вакууме до 10^{-2} Торр
Температура съемки: от комнатной до 150°C
Внешнее магнитное поле: до 0.2 Тл
Максимальное поле сканирования: 110×110 мкм
Минимальные достижимые шумы: менее 1 \AA

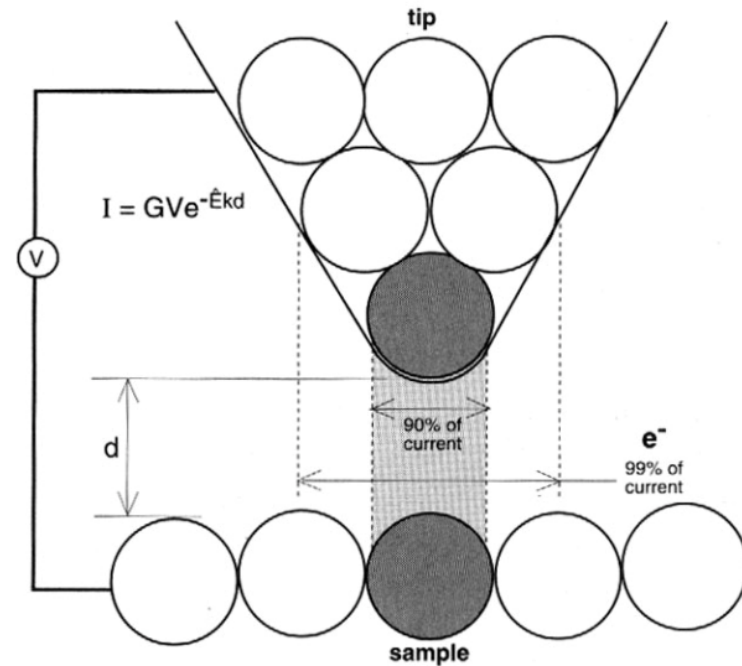
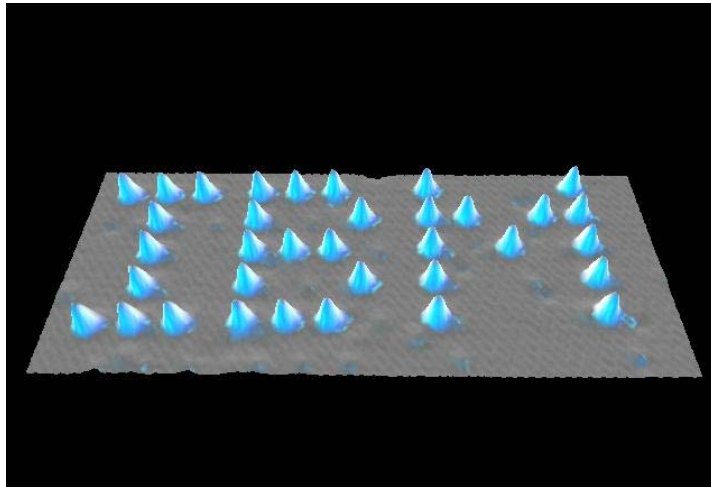
(NT-MDT, Россия 2005)

Сканирующая Туннельная Микроскопия

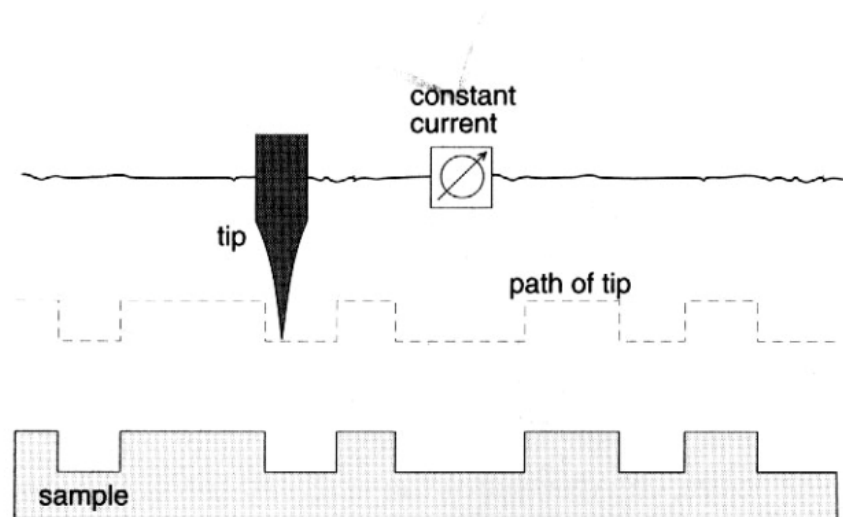
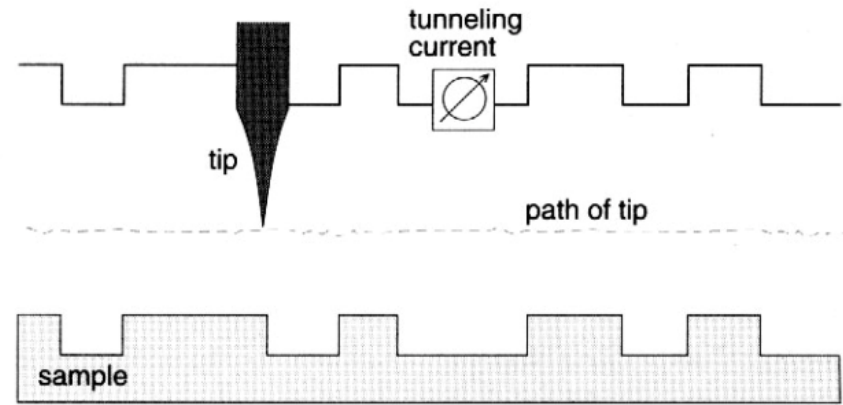
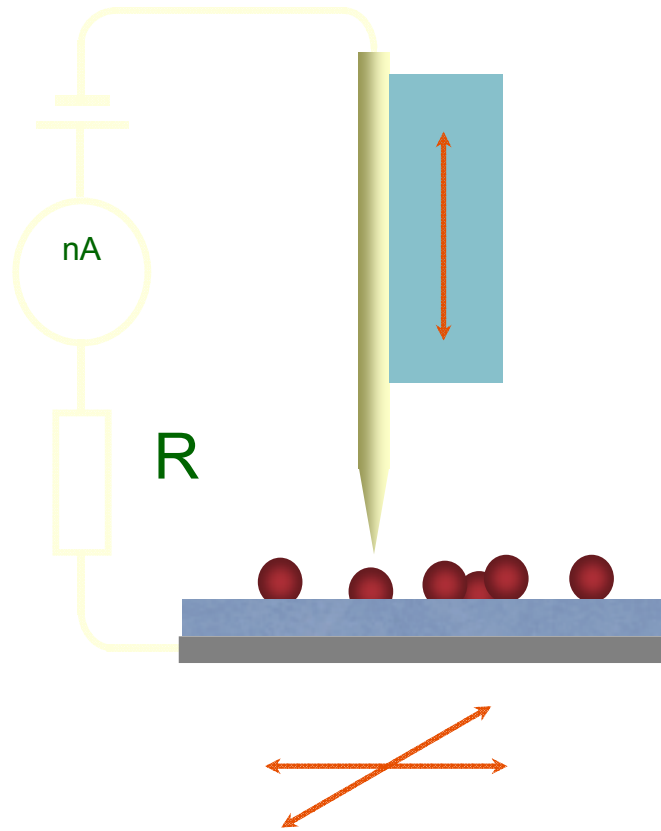


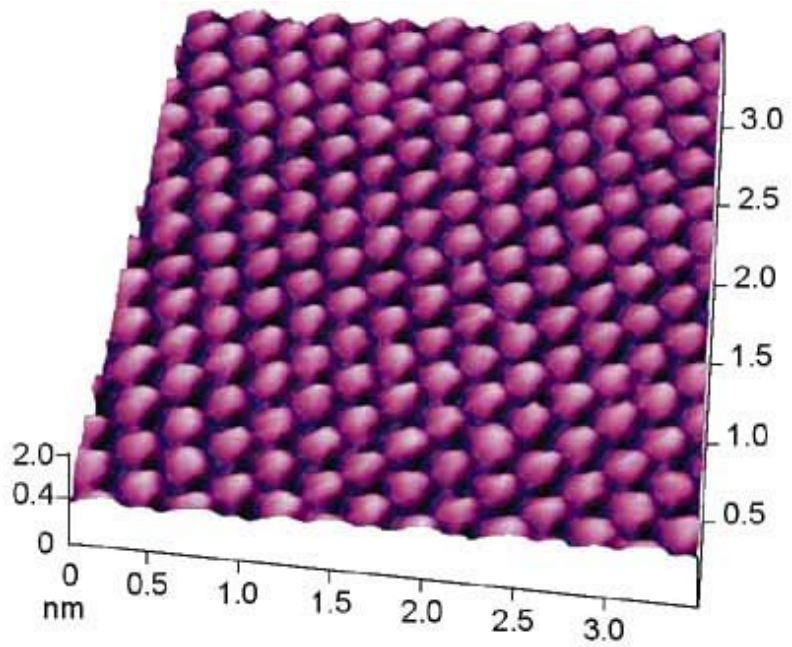
Gerd Binnig Heinrich Rohrer

- **1981** создание первого СТМ
получение атомарного разрешения
(IBM, Цюрих)
- **1986** Нобелевская премия

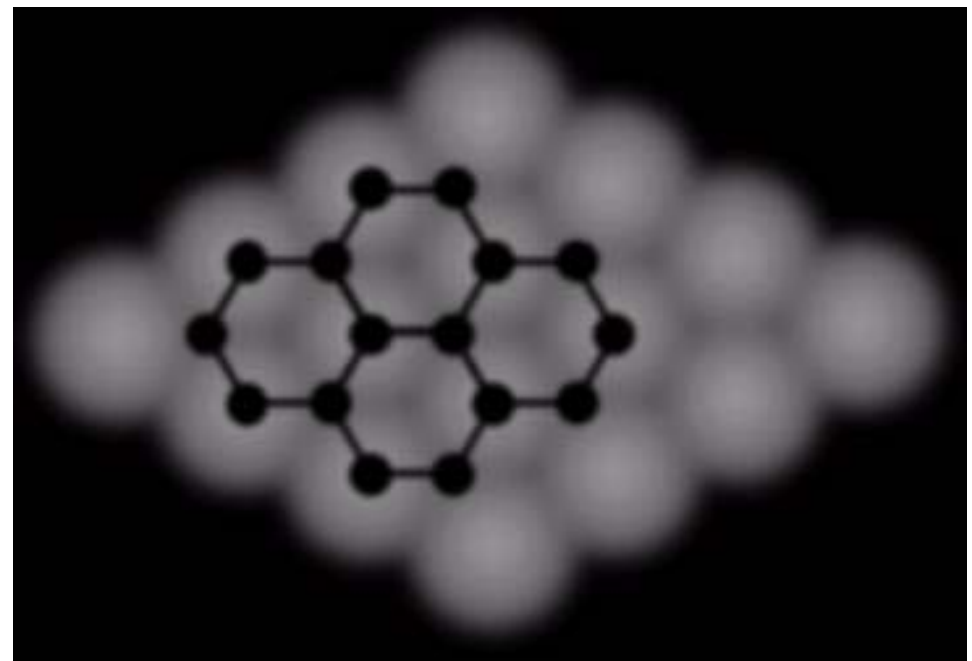


Сканирующая Туннельная Микроскопия

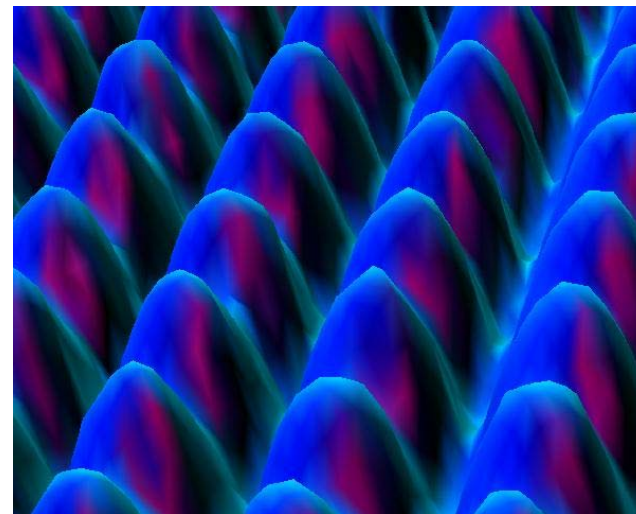
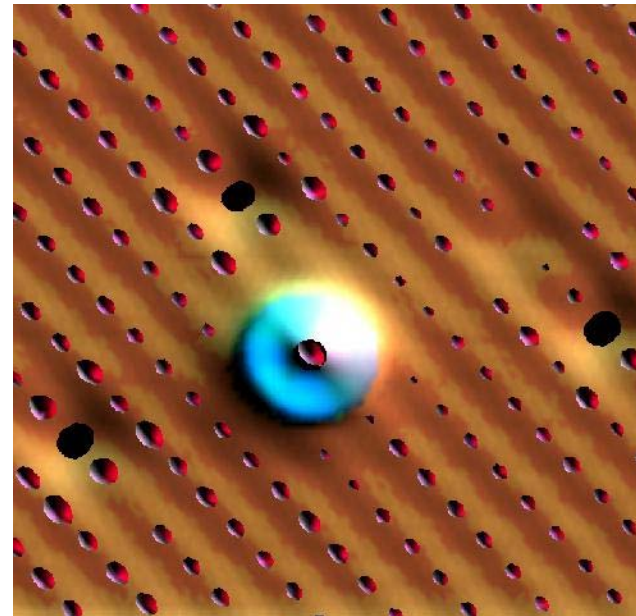
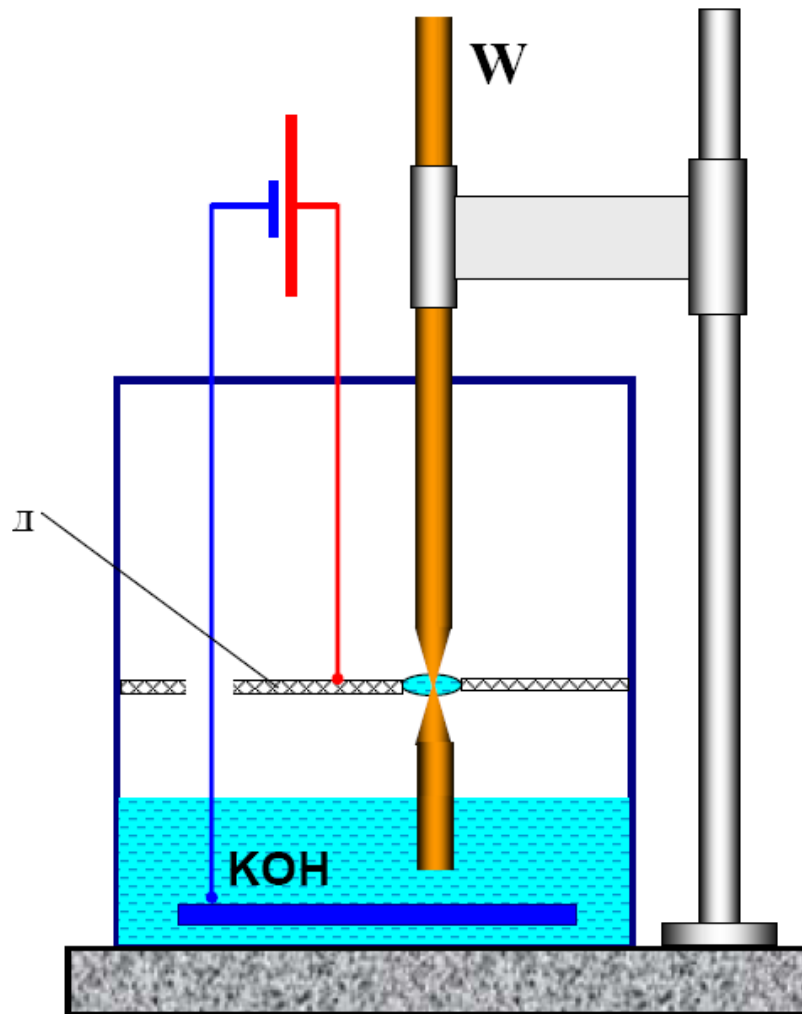




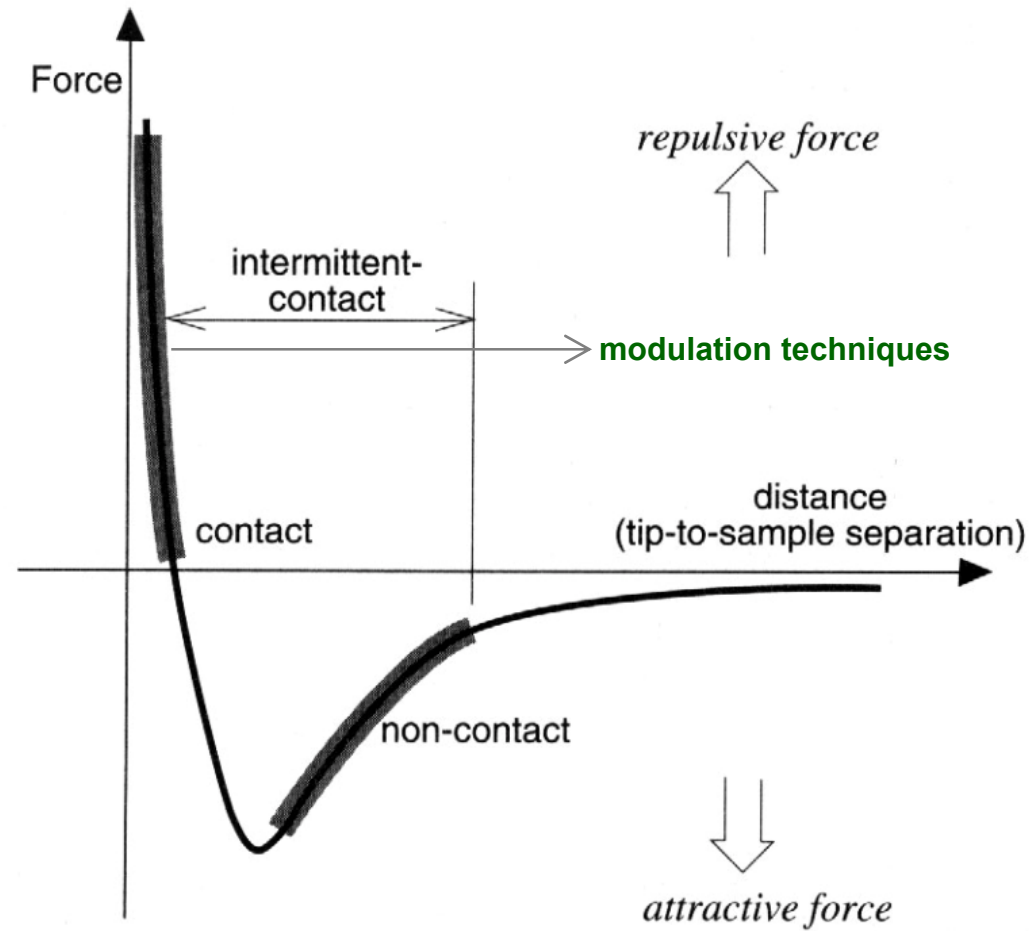
**Пиролитический
графит в вакууме**



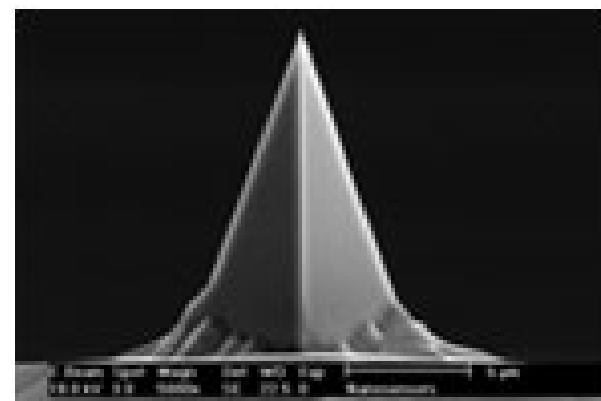
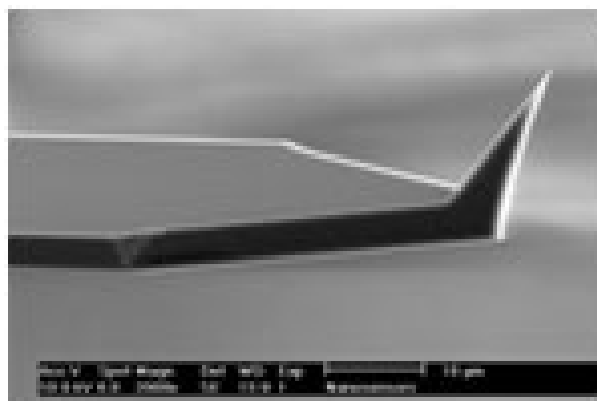
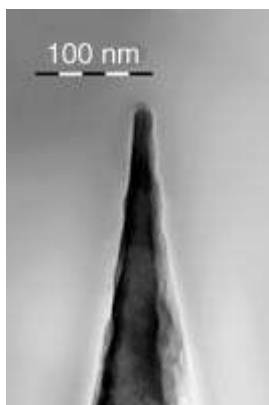
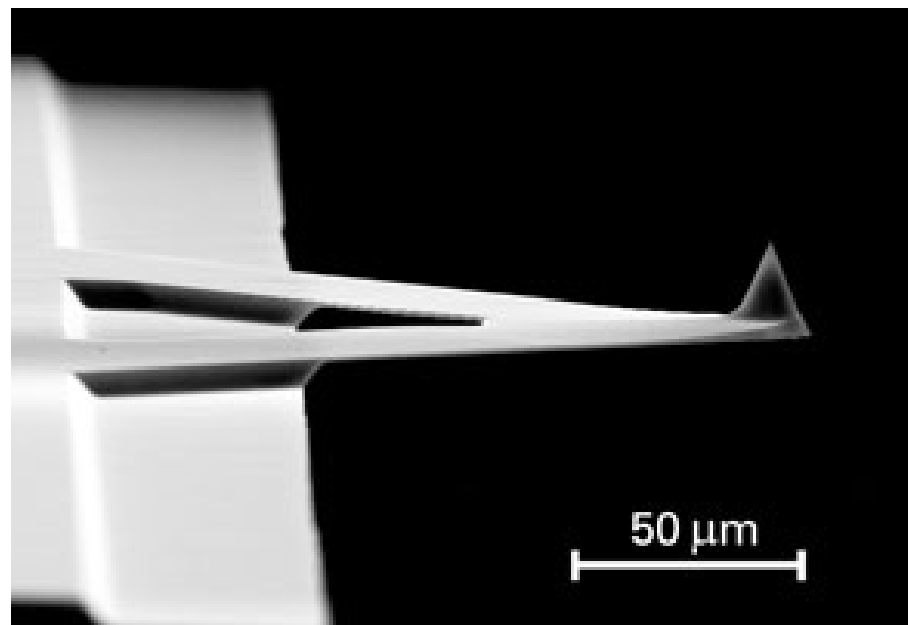
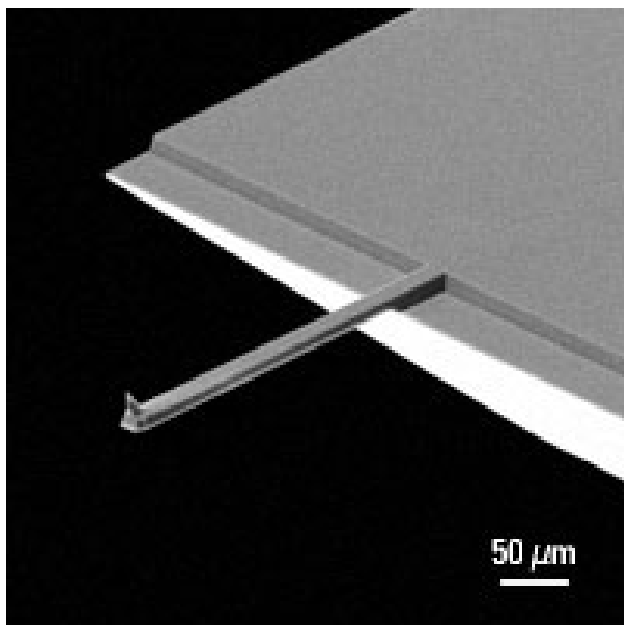
СТМ Зонды



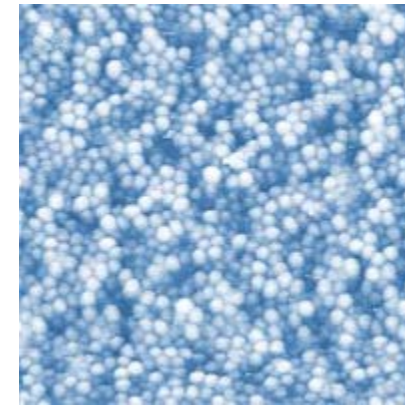
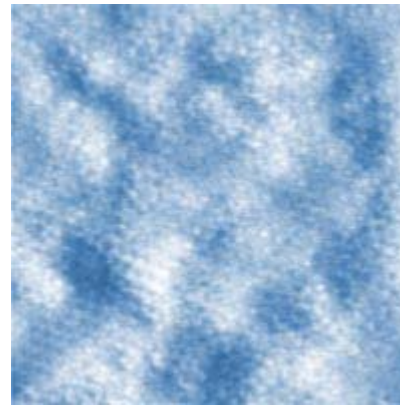
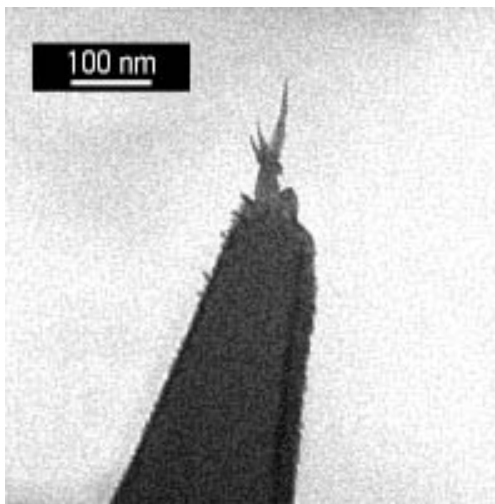
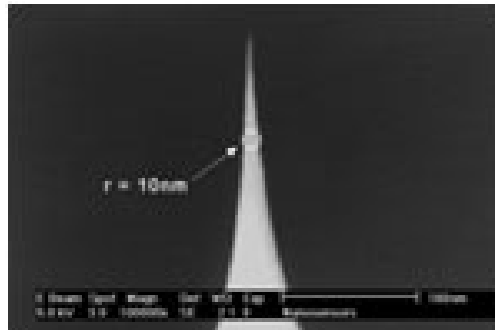
Атомно-Силовая Микроскопия



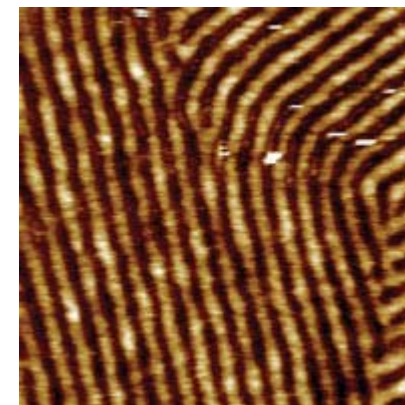
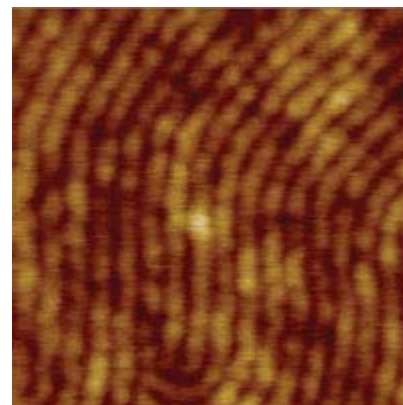
АСМ Зонды



АСМ Зонды высокого разрешения

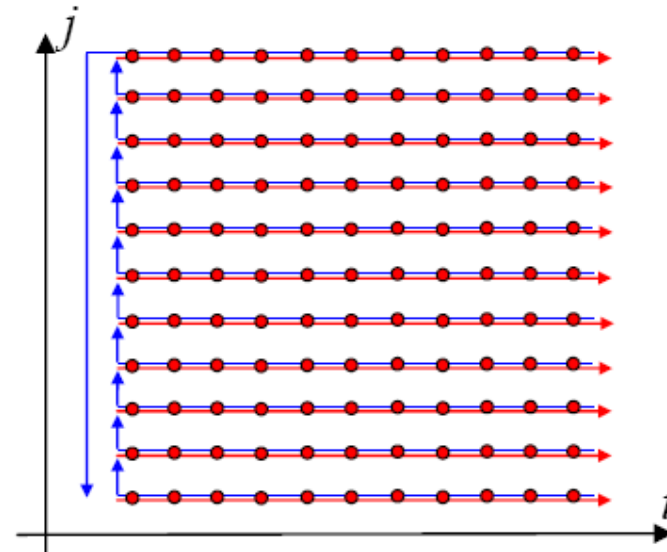
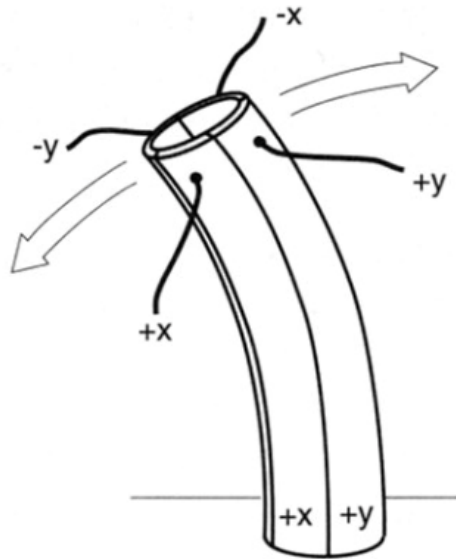


дендримеры

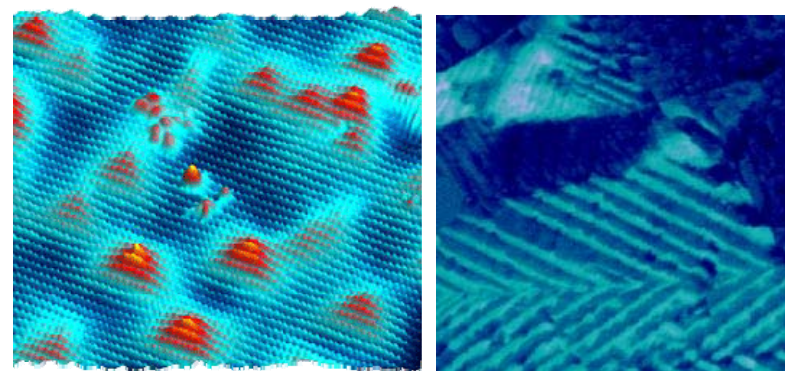


жидкие кристаллы

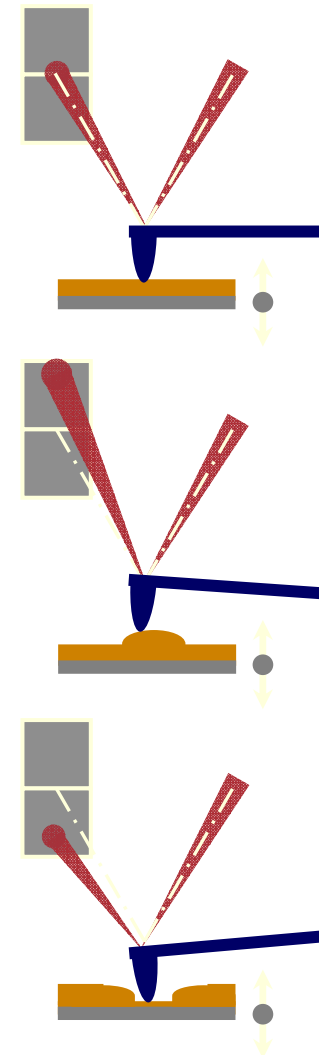
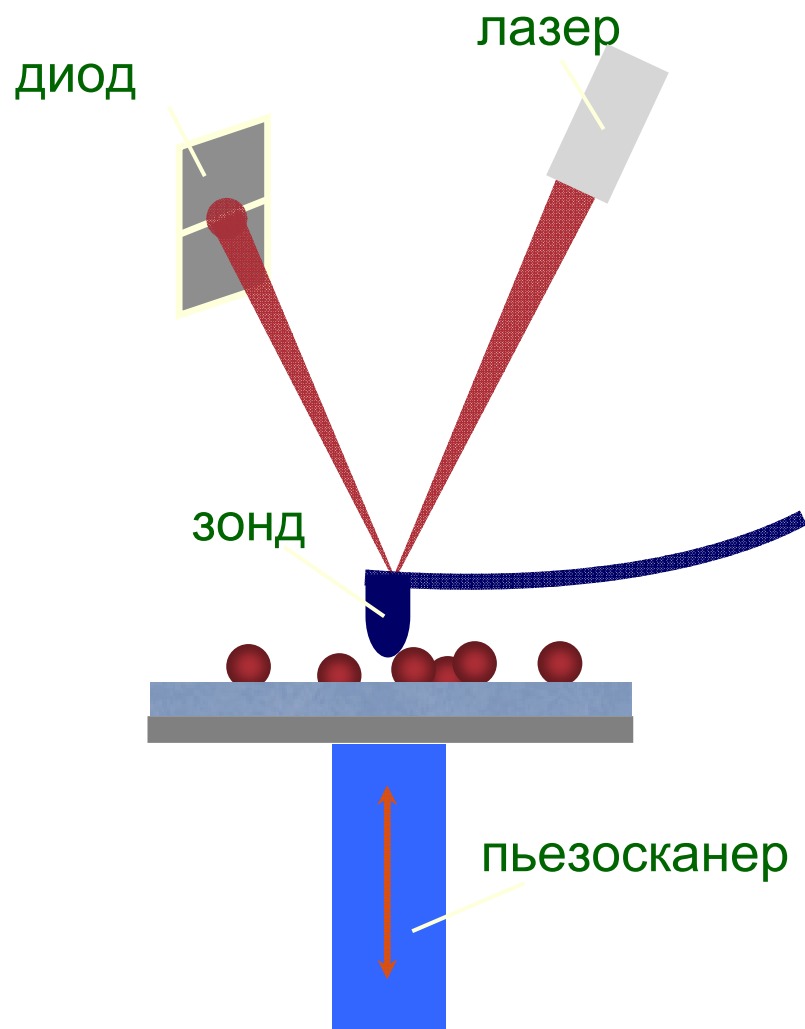
Сканирующая Зондовая Микроскопия



3D и 2D визуализация

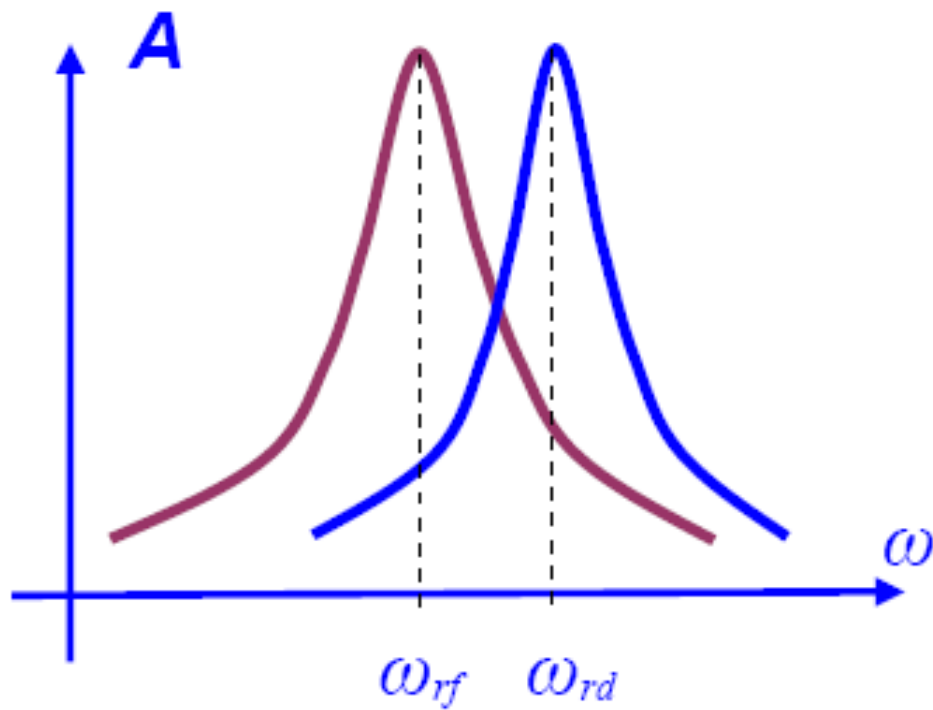
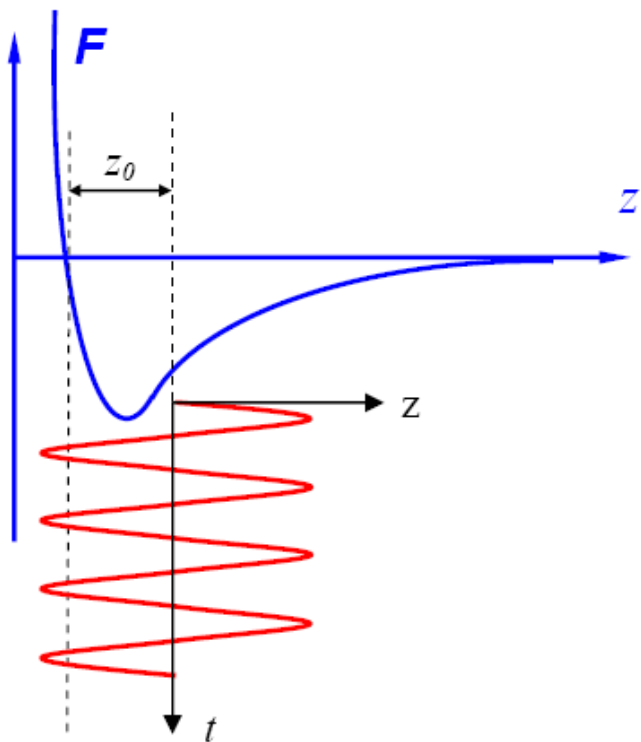


Атомно-Силовая Микроскопия

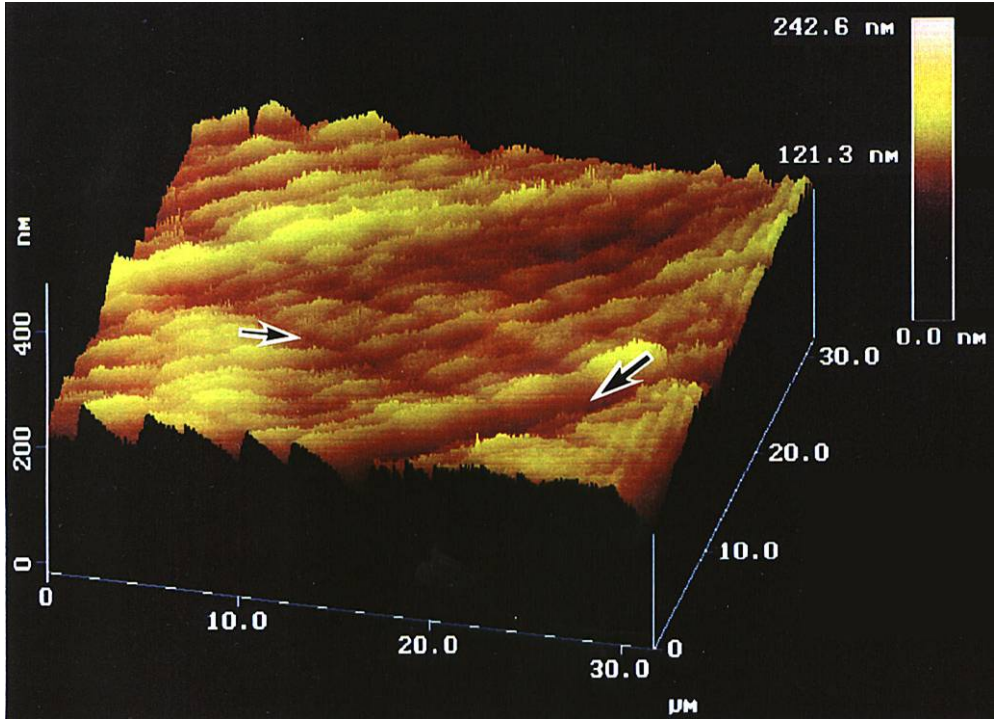
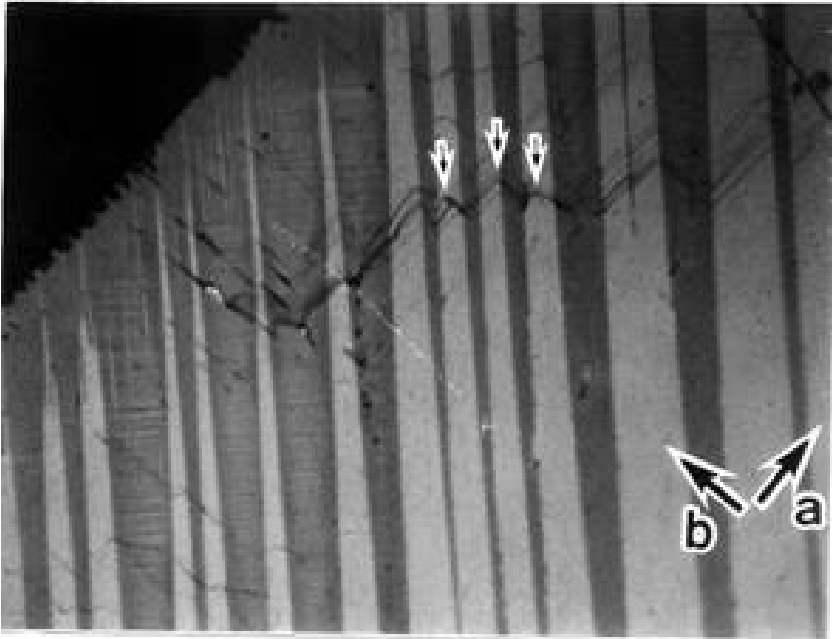


Атомно-Силовая Микроскопия

tapping mode™ и безконтактные режимы

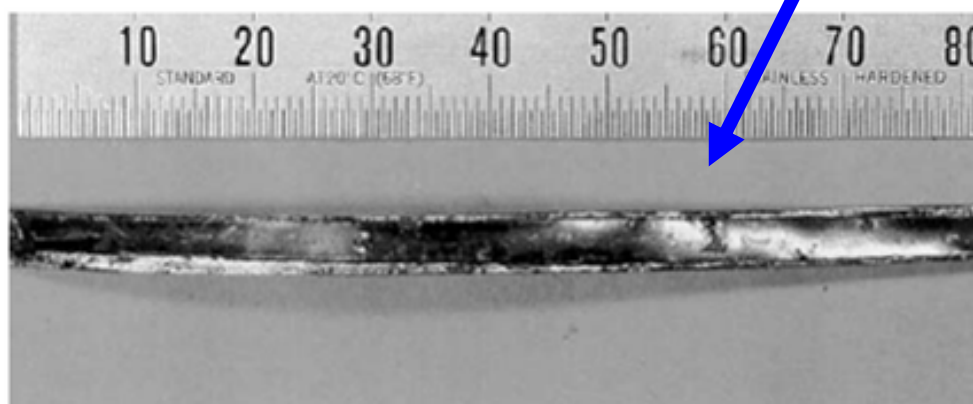
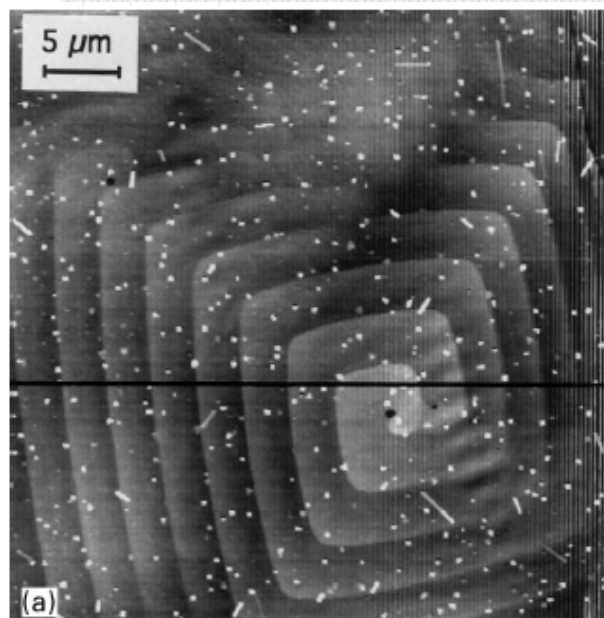
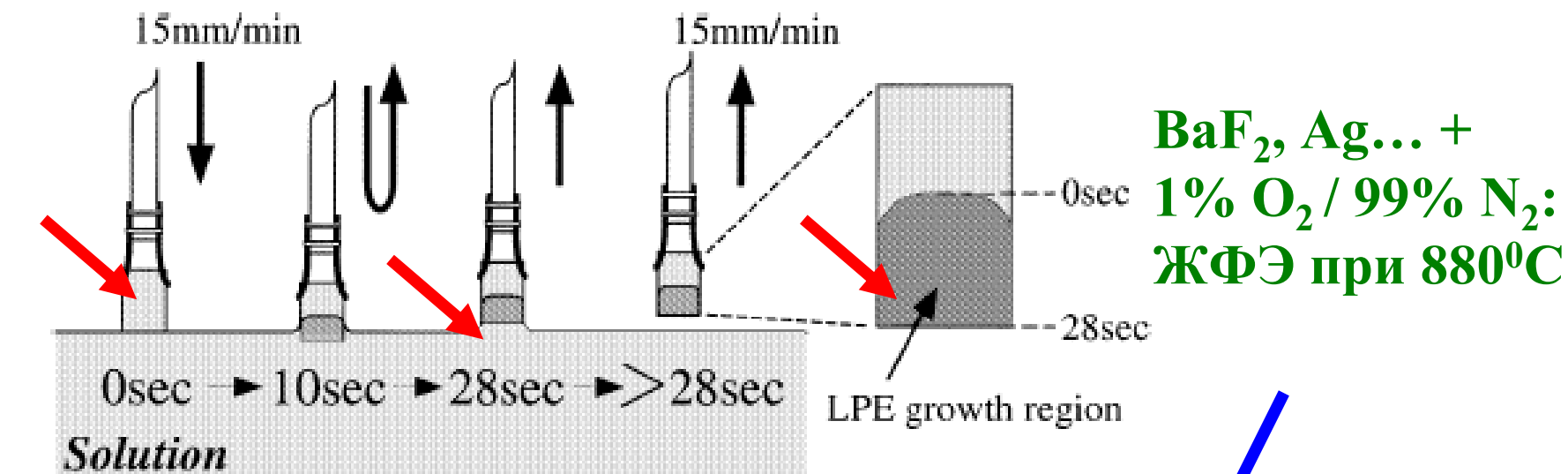


TPRE



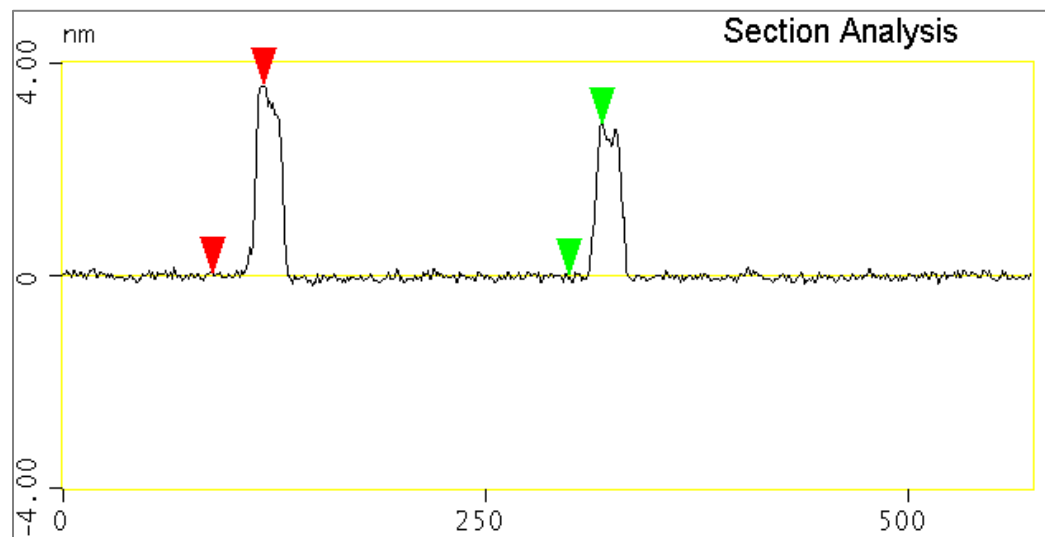
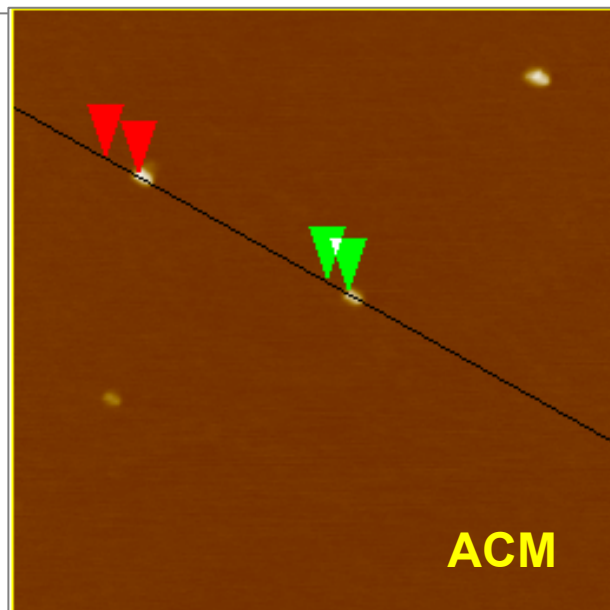
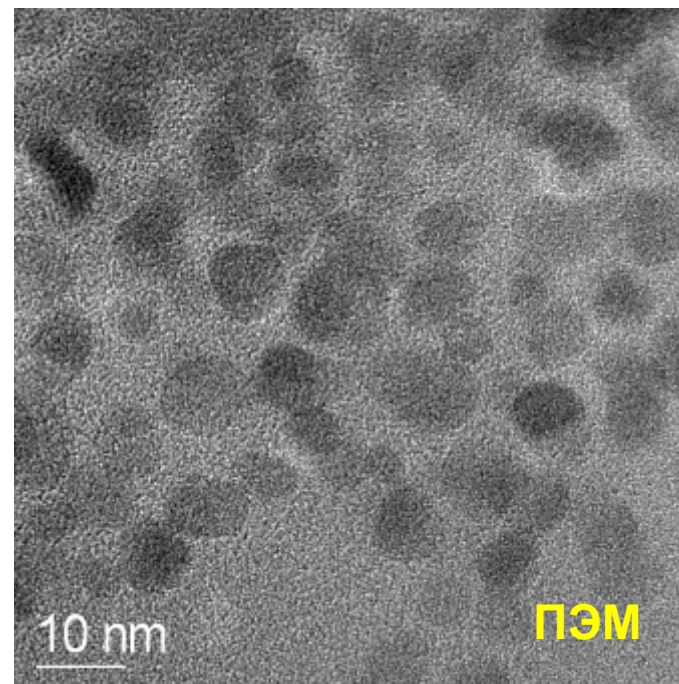
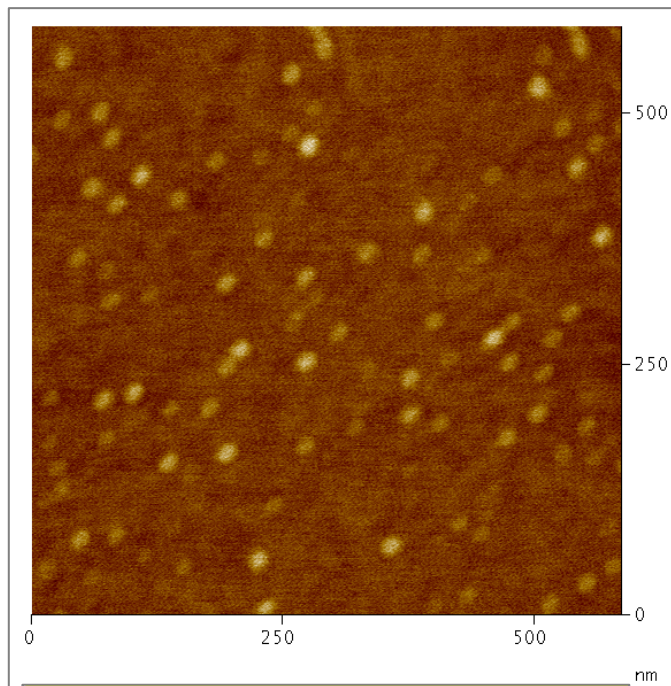
Twin-plane-reentrant-edge growth
-Nd213
-BaTiO₃

Жидкофазная эпитаксия



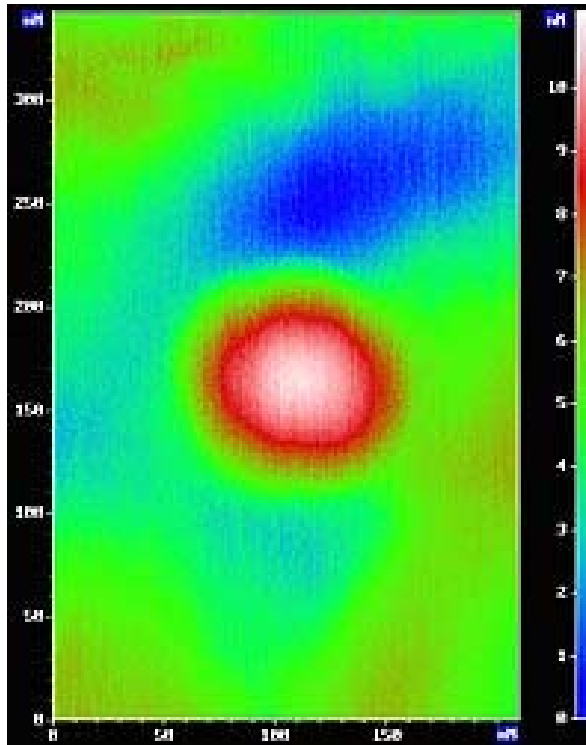
Полигональная (макро)спираль

Магнитные наночастицы Fe_2O_3

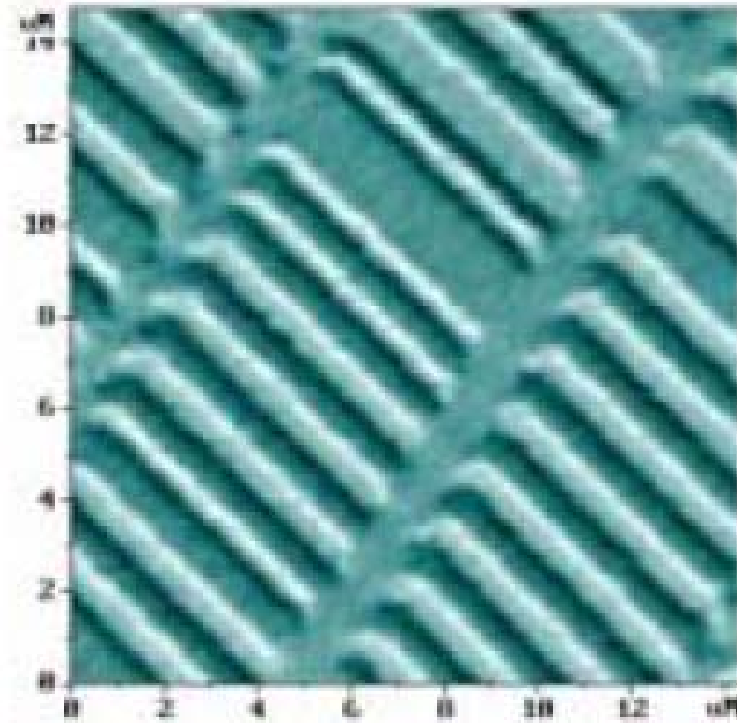


Магнитные АСМ Зонды

Со-Сг покрытие
300 – 400 Ое



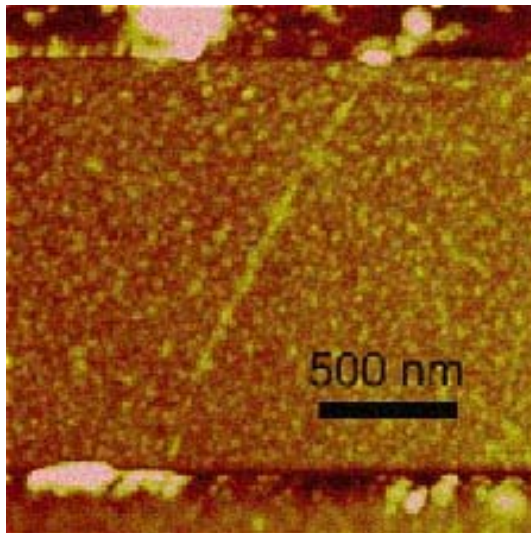
Со наночастица



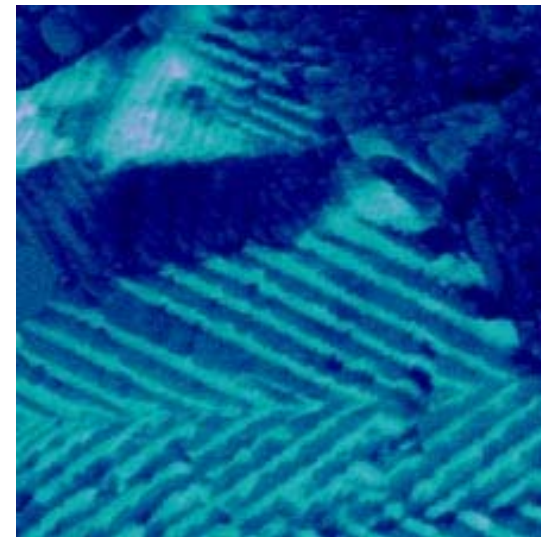
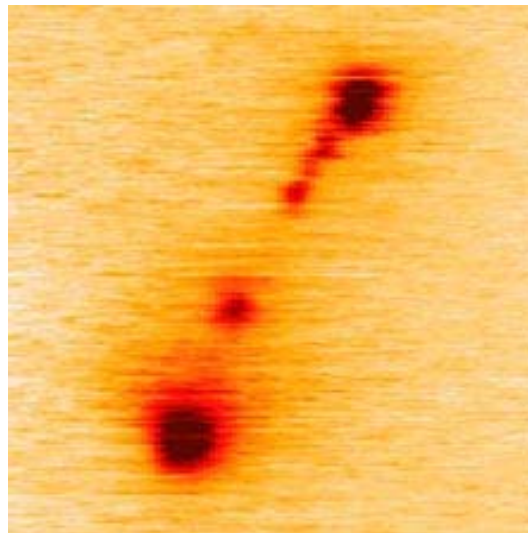
поверхность жесткого диска

Проводящие АСМ Зонды

Ti-Pt, Pt, Cr-Au, PtIr покрытия
зонды из высоколегированного кремния



SWNT



BaTiO₃

Примеры изображений

