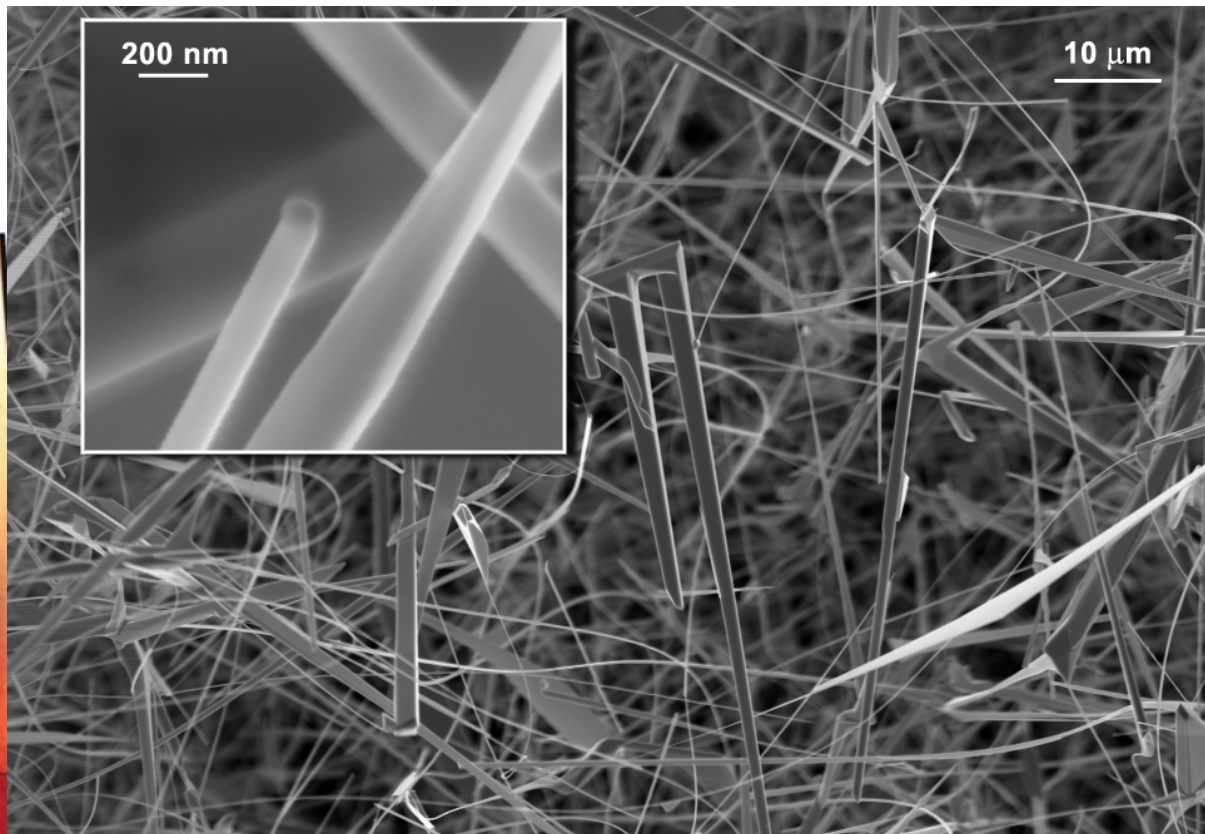


«Химия твердого тела»



Химия твердого тела

-структуры, дефекты

-гетерофазные 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)

Биохимия

ВМС

Физическая химия

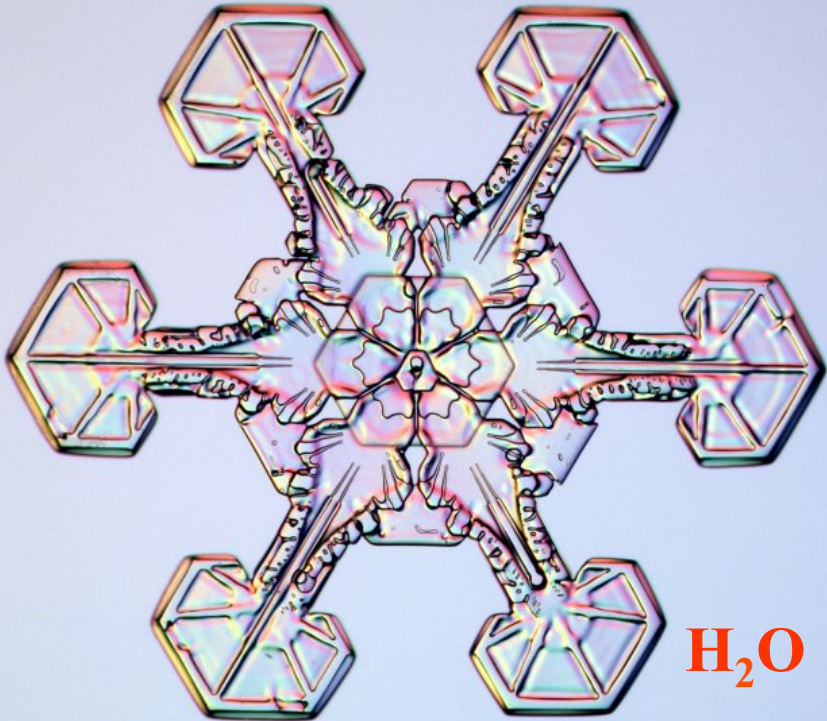
Аналитическая химия

Термодинамика
("мертвые системы")

Кинетика
(время)

предсказание возможного направления
реакций и конечного результата химического
взаимодействия

термохимия
электрохимия
фотохимия
сонохимия
магнетохимия...



H₂O

Изумруды

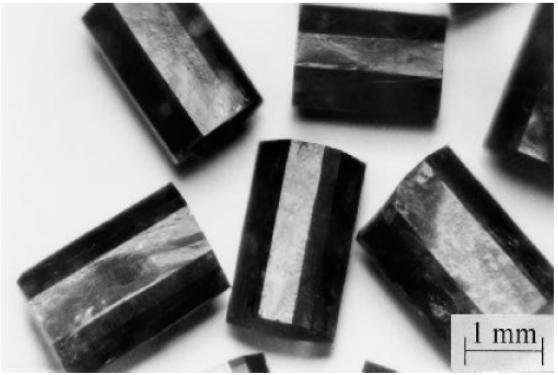
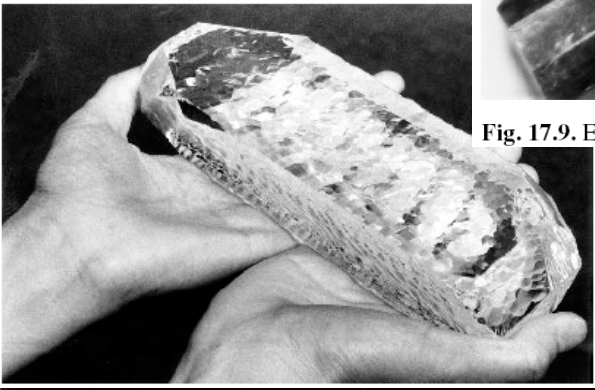
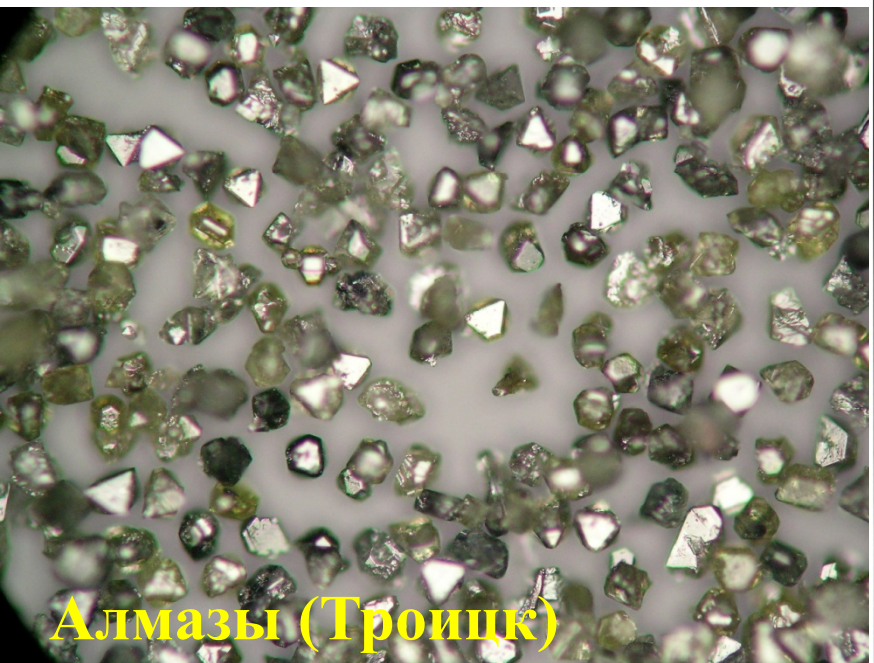


Fig. 17.9. Emerald crystals grown from Li₂O-MoO₃ flux



Кварц

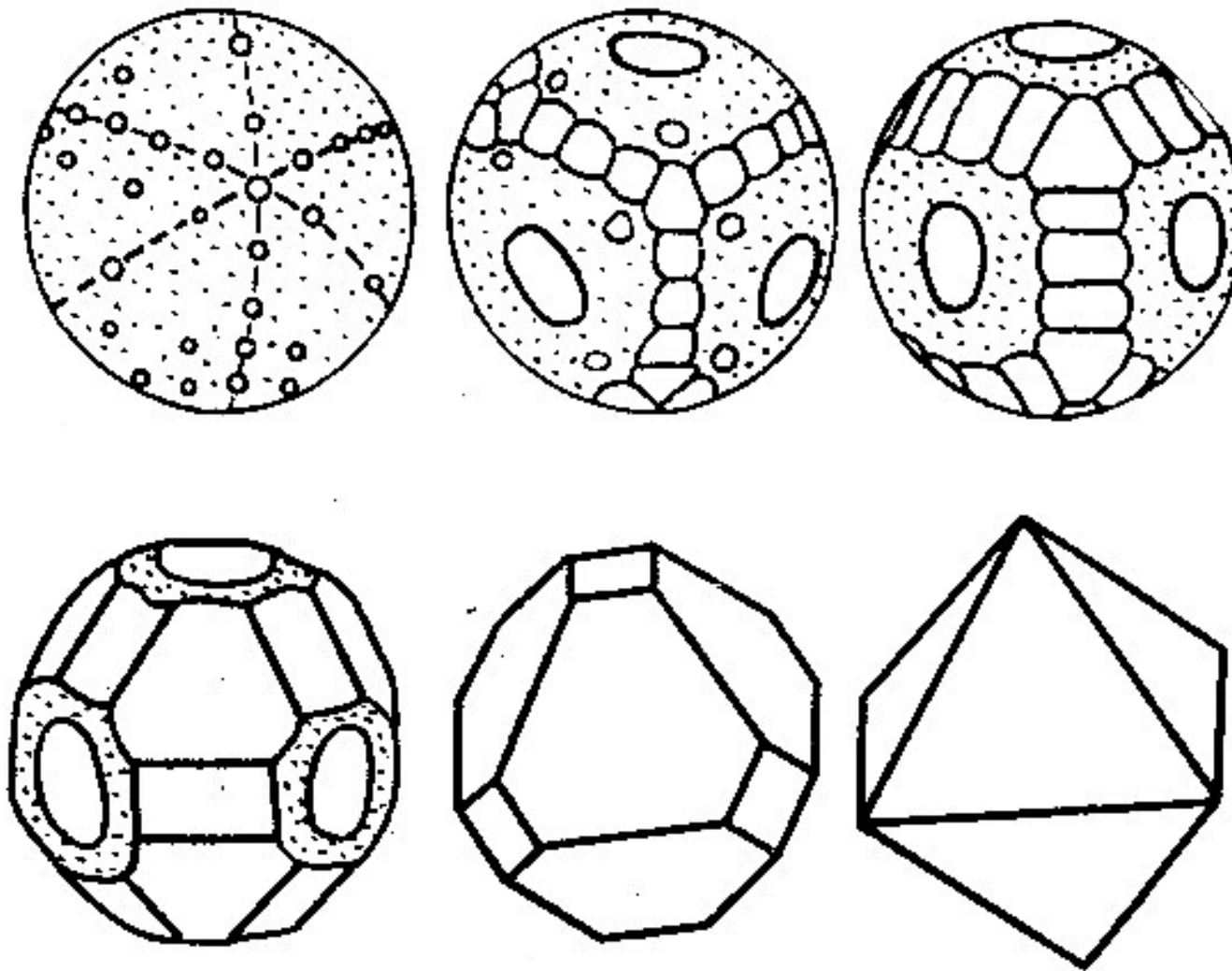


Алмазы (Троицк)

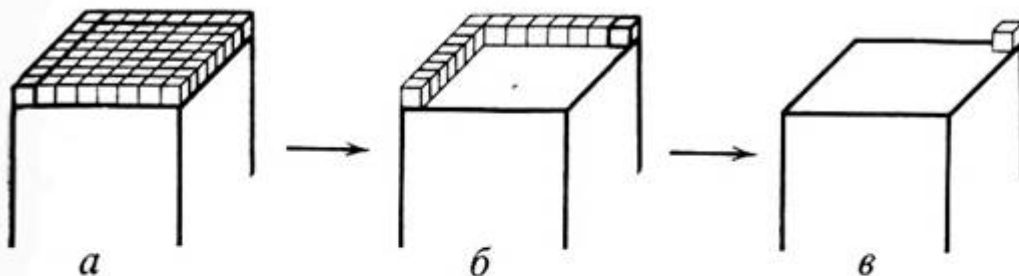


Дигидрофосфат калия

Самоогранка кристалла

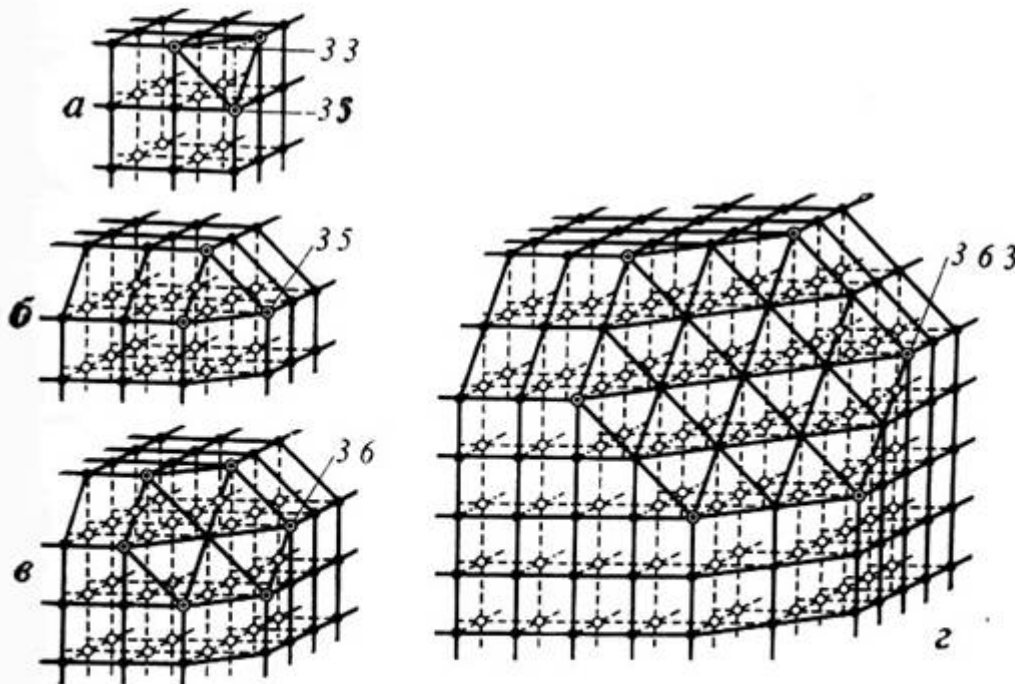


Огранка кристаллов



Р и с. 12

При удалении одной плоской сетки с кристалла работы отрыва частиц из заполненного слоя (а), из ряда (б) и при отрыве последнего изолированного атома (в) различны



Р и с. 13

Определение граней, принадлежащих равновесной форме кристалла, по методу работ отрыва

Отделение частиц и подсчет нужных для этого энергий начинают с вершинной частицы простейшей формы (а) и приходят к форме (б) и, наконец, (в), для каждой вершинной частицы которой работа отрыва равна работе отрыва из излома (в используемом приближении первых и вторых соседей) (Хонигман, 1961). Цифрами обозначены формулы энергии связи указанных атомов (см. п. 3.1)

Концепция периодических цепочек связей

Метод Чохральского

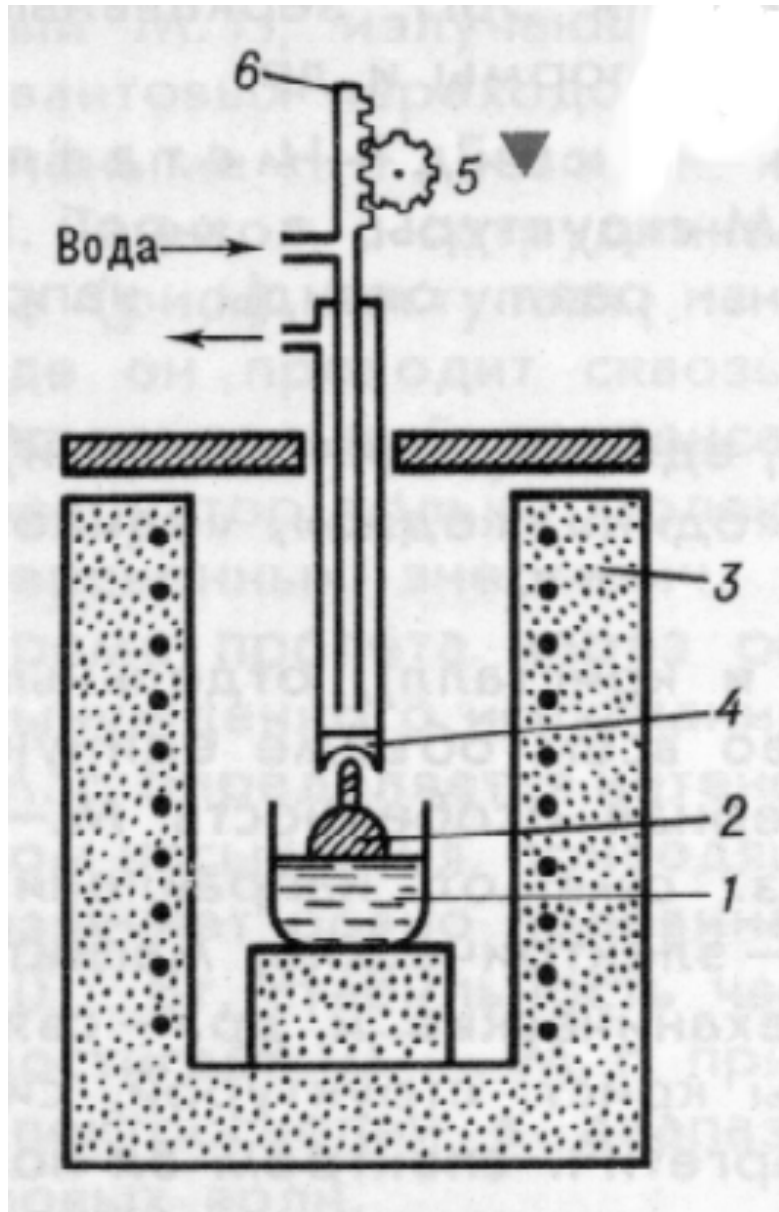
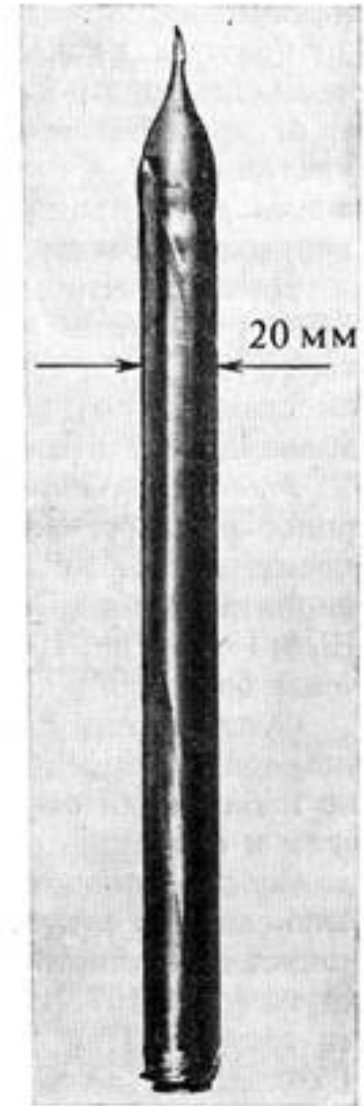


Схема установки для
выращивания
монокристаллов по
методу Чохральского:
1 - тигель с
раславом,
2 - кристалл,
3 - печь,
4 - холодильник,
5,6 - механизм
вытягивания



Р и с. 196
Монокристалл кремния, вы-
ращенный методом Чохраль-
ского

Иглы для атомно-силовой микроскопии

Пар-жидкость-кристалл

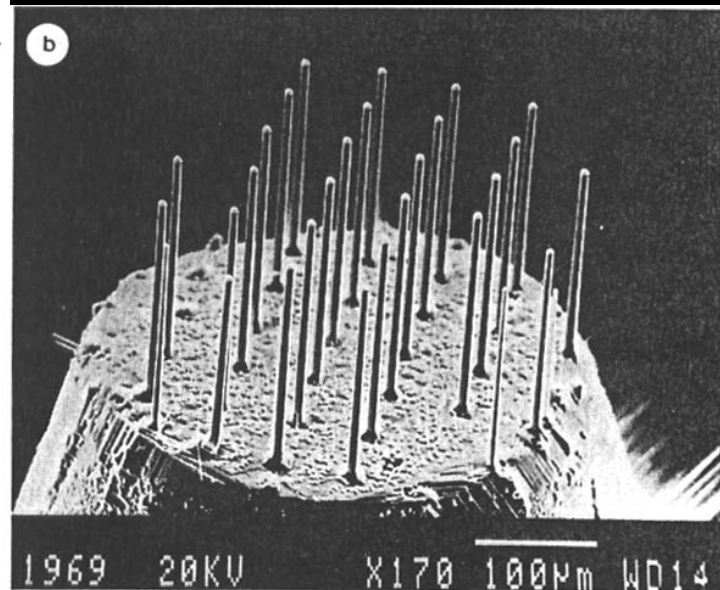
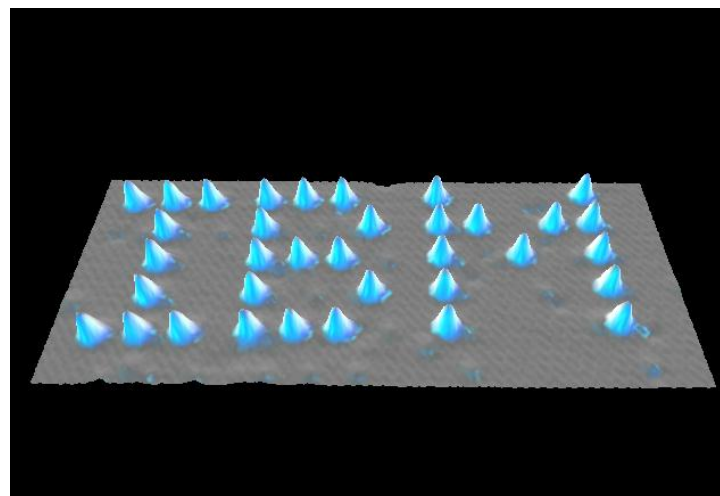
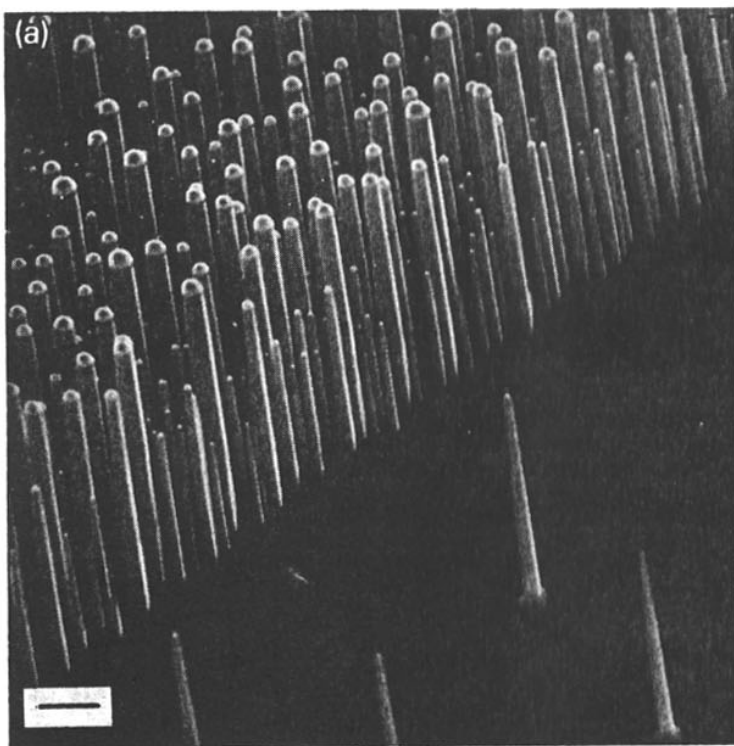
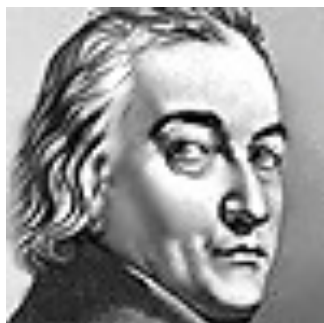


Fig. 1. Silicon whiskers grown by the VLS technique: (a) on a Si(111) wafer; the liquid-forming metal was deposited onto the substrate as a continuous film, the scale bar represents $2 \mu\text{m}$; (b) on a Si(111) rod; the metal was deposited as a regular set of spots by evaporation through a mask;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

Как контролировать свойства?

Бертоллиды

Физико-химический анализ



Клод Луи Бертолле (1748 - 1822)

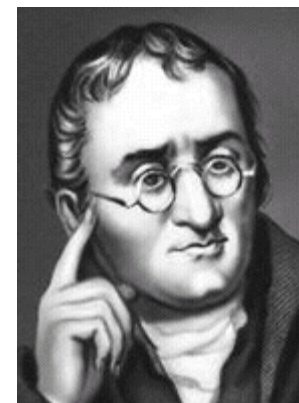


Николай Семенович Курнаков (1860-1941)

Дальтонидаы



Жозеф-Луи Пруст (1754 - 1826)



Джон Дальтон (1766-1844)

Закон кратных соотношений.

непрерывный состав

смеси, а не индивиды

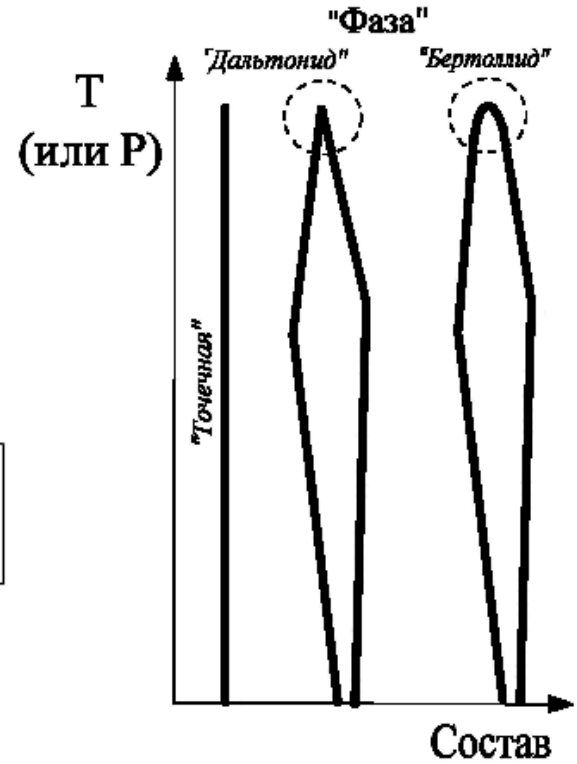
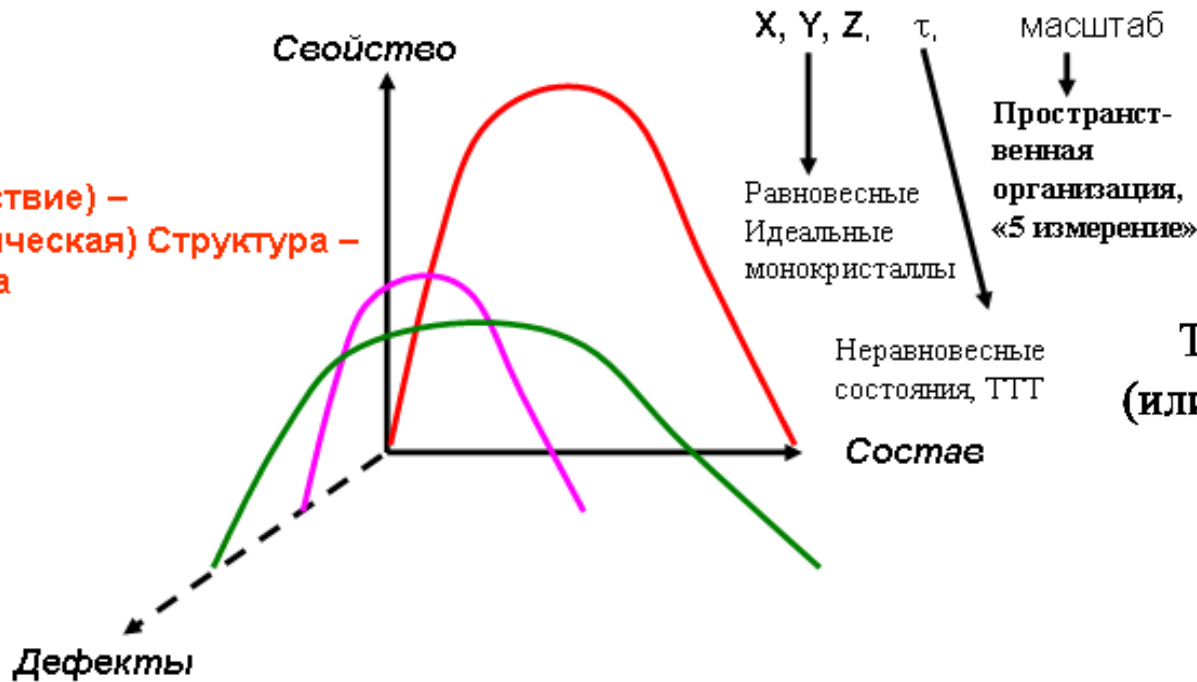
Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения

1801 - 1808 г.г.

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

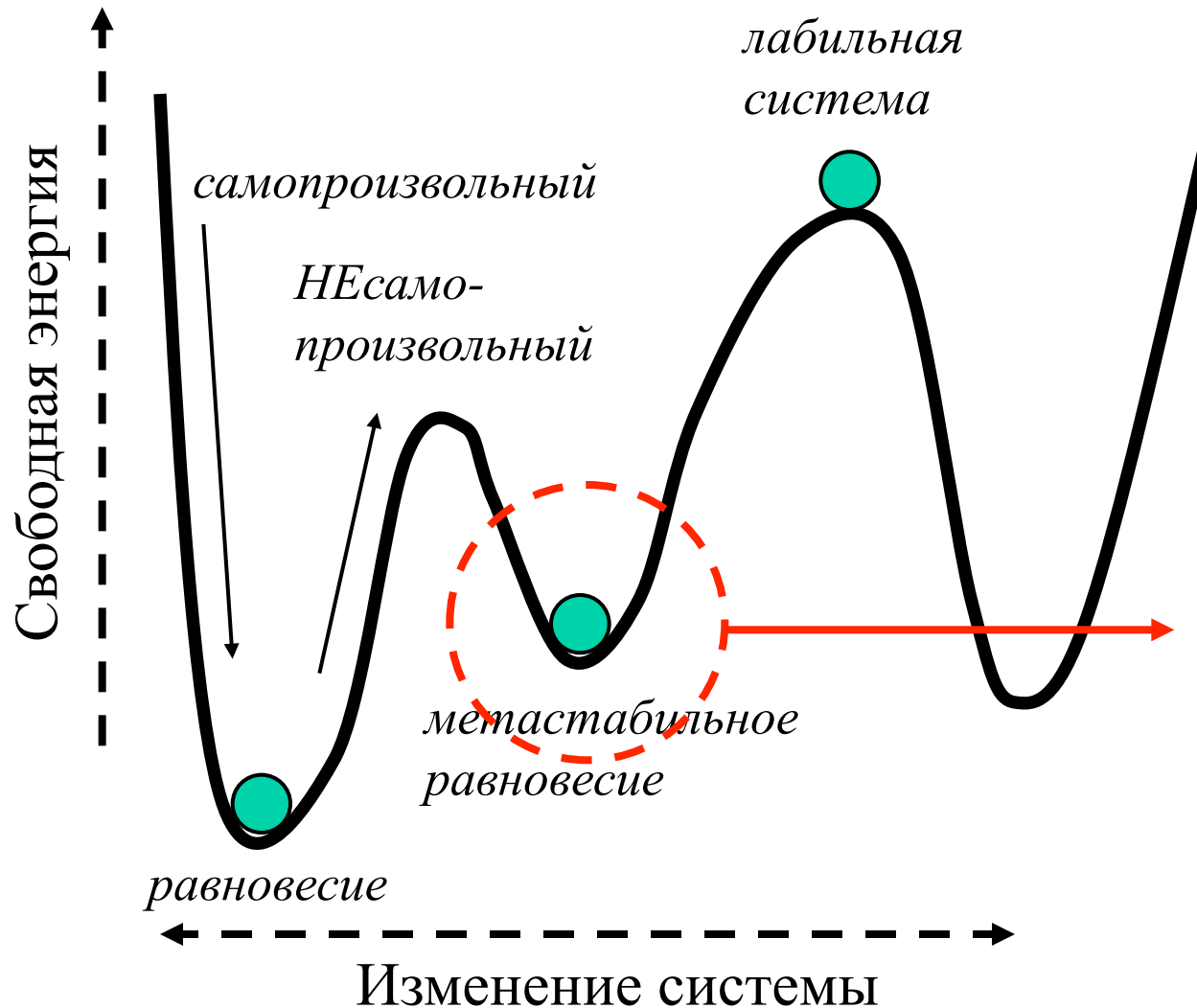
Свойства

Состав –
(Воздействие) –
(Иерархическая) Структура –
Свойства



Вещество (состав) – Фаза (состав, структура, фундаментальные свойства) –
МАТЕРИАЛ (состав, структура, дефекты, фундаментальные и структурно-чувствительные свойства)

Т/д т/ф процессов



- Фактор времени
- Зависимость от пути перехода
- Дефекты, «состав-структура-свойства»

↓
Разные формы материалов

Сравнение определений

Элемент – совокупность атомов

Вещество – соединение химических элементов определенного состава

Фаза - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.

Материал – вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение. (акад. И.В.Тананаев)

Состав + агрегатное состояние (газ, жидкость, твердое) + аллотропия (различные молекулярные формы элемента) + полиморфизм (различные кристаллические формы вещества одного и того же состава) + дефекты.

Лишь в **гипотетическом, абсолютно химически чистом идеальном кристалле** существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях.

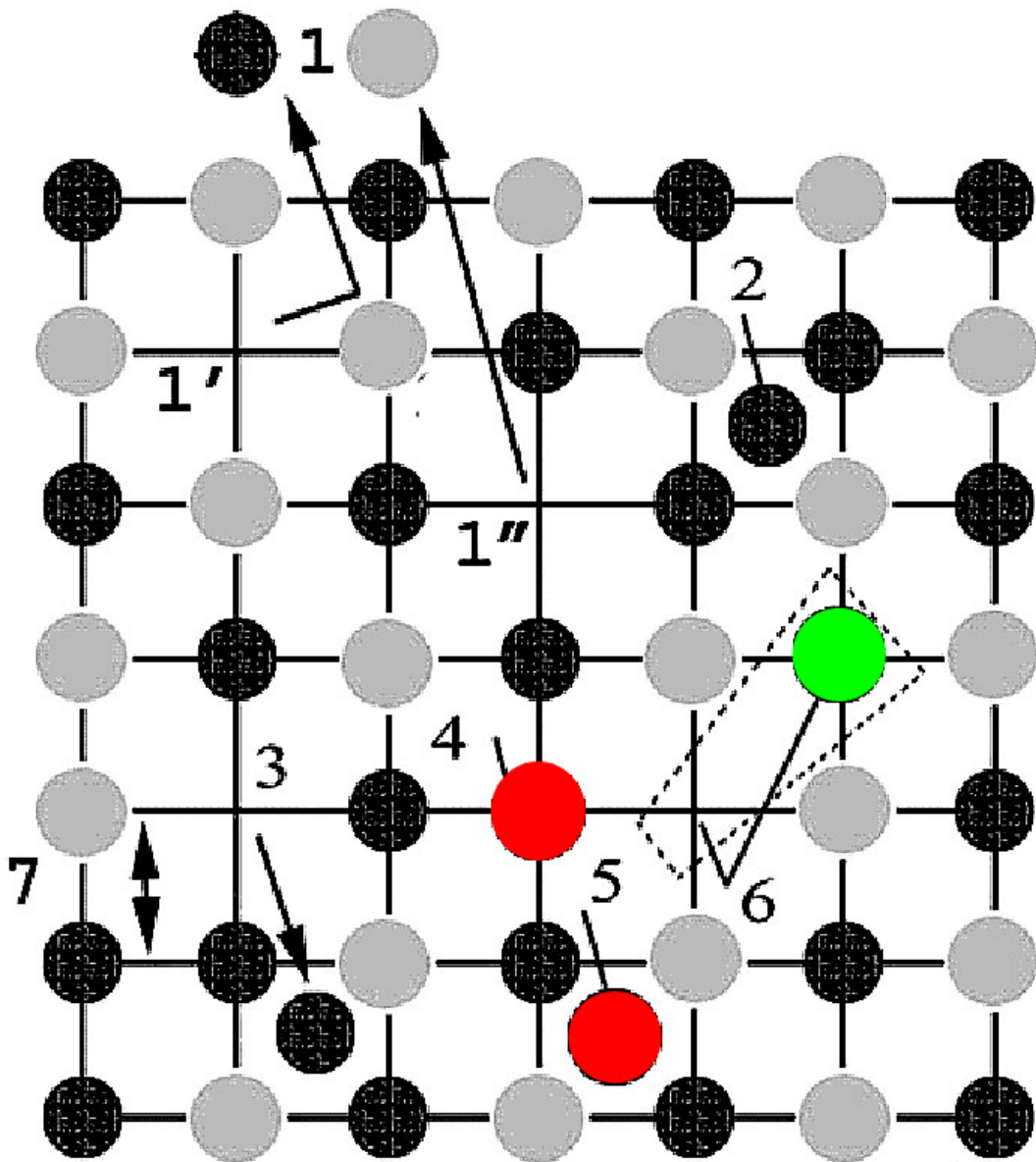
Совершенный кристалл – кристалл, в котором (дополнительно) существуют термические колебания атомов.

Реальный кристалл ограничен гранями и содержит точечные и протяженные дефекты.

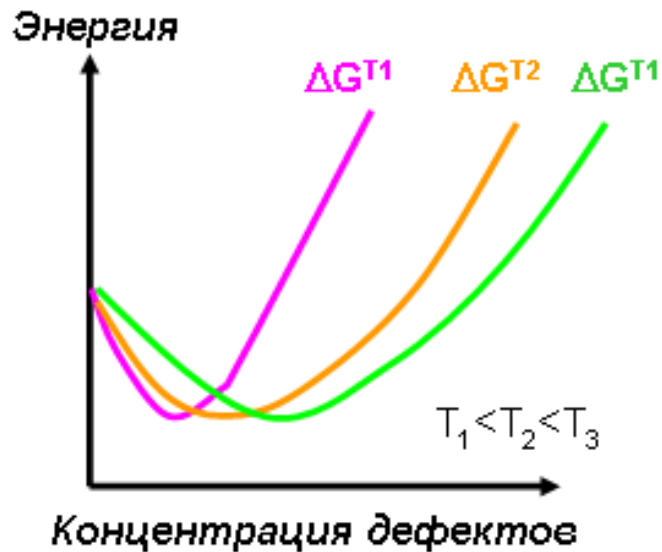
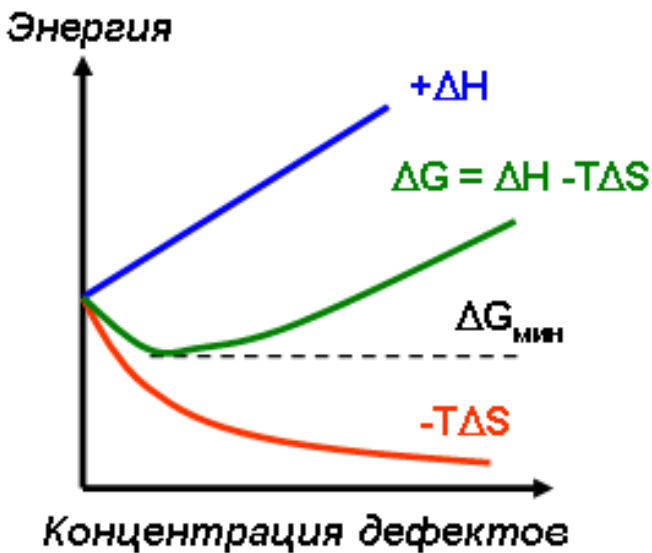
Дефекты (от лат. defectus — недостаток, изъян) – нарушения периодичности кристаллической структуры. Помимо статических дефектов, существуют отклонения от идеальной решётки другого рода, связанные с тепловыми колебаниями частиц, составляющих решётку (динамические дефекты).



Точечные дефекты



1', 1'' – вакансии,
1 – дефект по Шоттки,
2 – собственный
междоузельный атом,
3 – дефект по
Френкелю,
4 – дефект замещения,
5 – дефект внедрения,
6 – гетеровалентное
замещение,
7 – антиструктурные
дефекты



$$S = k \ln W$$

Лишь в **гипотетическом, абсолютно химически чистом идеальном кристалле** существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях (0К).

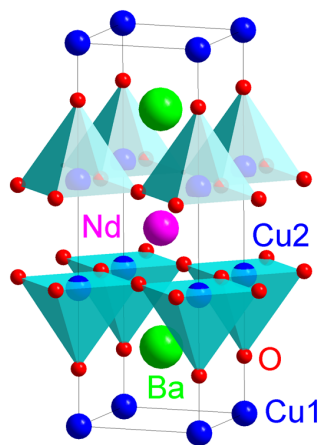
Реальный кристалл ограничен гранями и содержит точечные и протяженные дефекты.

Дефекты (от лат. defectus — недостаток, изъян) – нарушения периодичности кристаллической структуры.

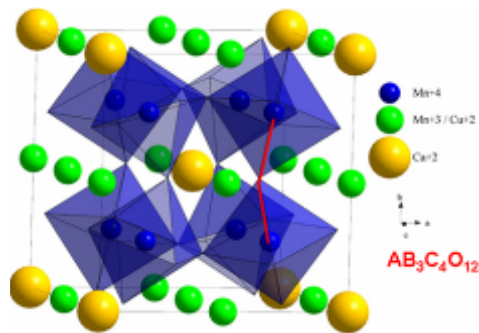
0D, 1D, 2D, 3D дефекты, собственные и примеси, равновесные и неравновесные

“Кристаллы как люди: именно несовершенства делают их интересными” (Colin Humphreys). Большинство свойств материалов определяются дефектами (искусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСИ).

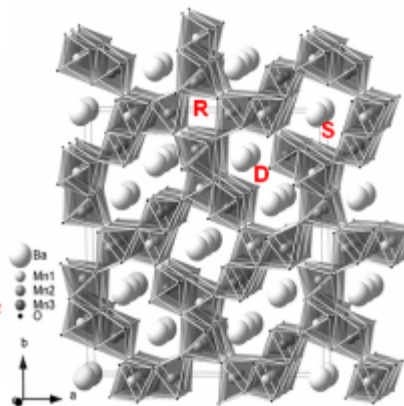
Сложные оксиды



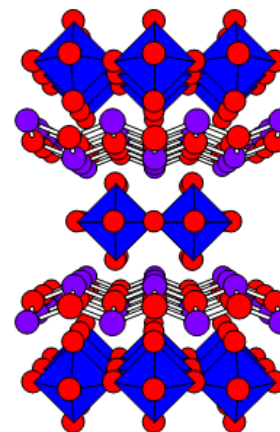
VTСП купраты



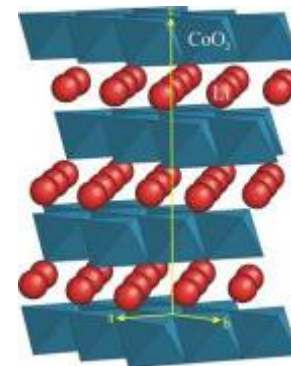
KMC-манганиты



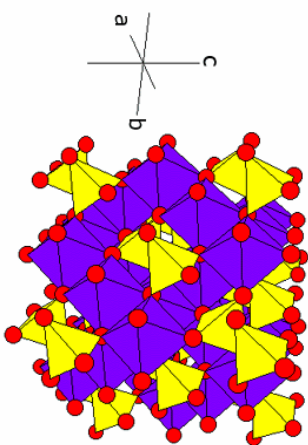
Каркасные манганиты



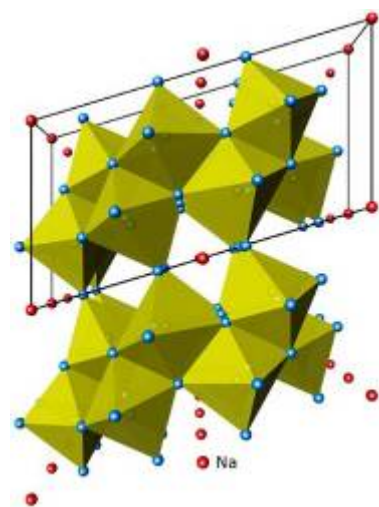
ViMeVOx



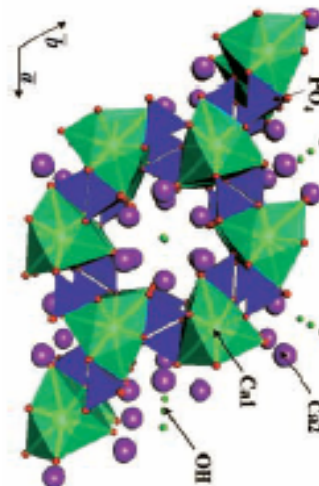
Кобальтиты



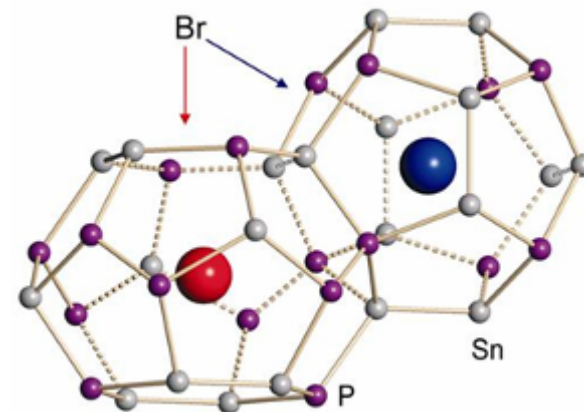
Ферраты



Титанаты, цирконаты



Фосфаты



Пниктиды (супрамолек.)

Легирование полупроводников

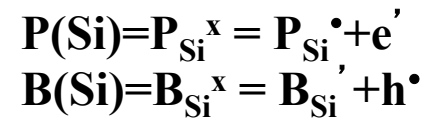
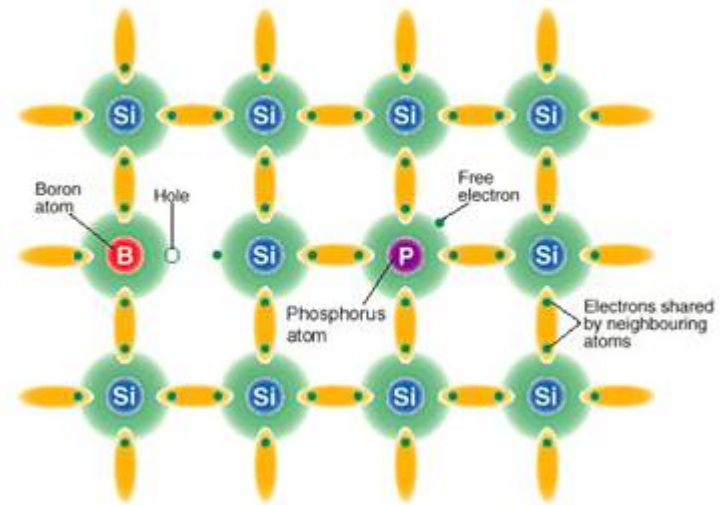
«разрыхляющие»

АО – МО – зоны

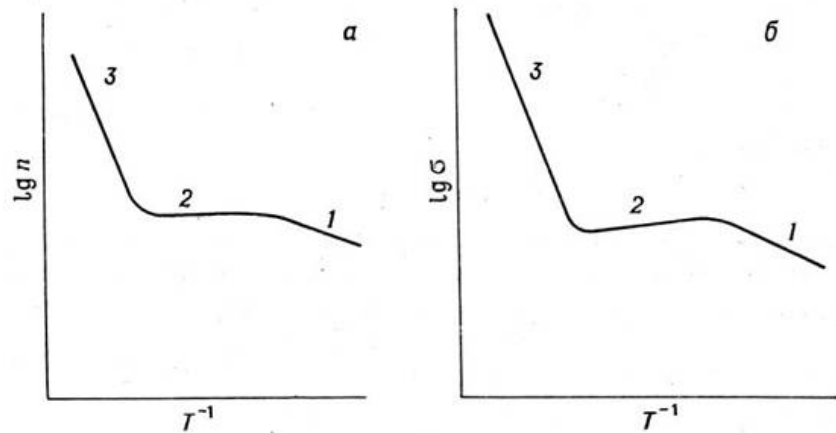


p-тип

n-тип

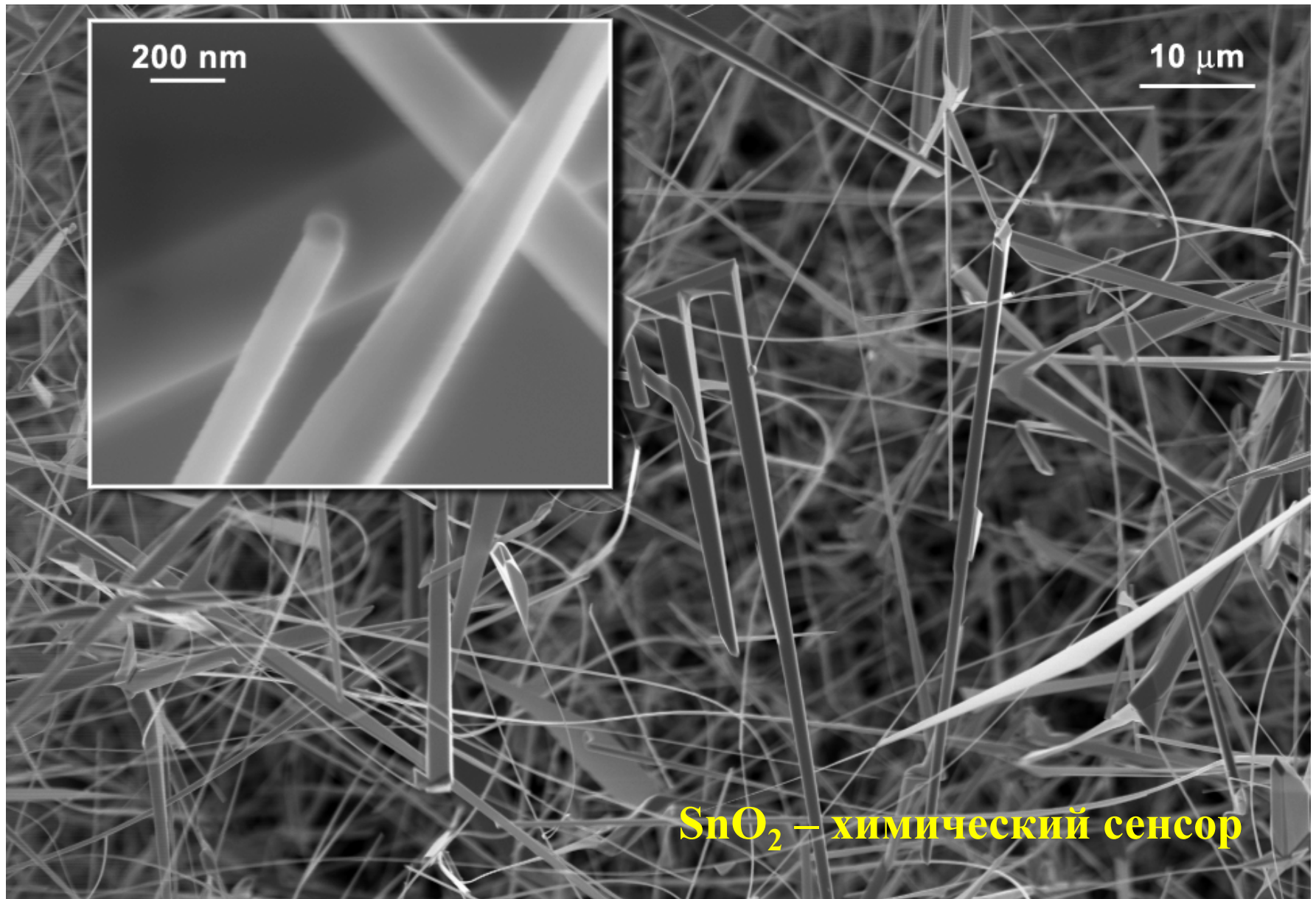


«СВЯЗЫВАЮЩИЕ»



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

Вискеры SnO_2



SnO_2 – химический сенсор

электролюминесценция – постоянное или переменное электрическое поле
катодолюминесценция – катодные лучи или пучки электронов достаточной энергии
рентгенолюминесценция - рентгеновские лучи
радиолюминесценция – радиоактивные препараты
триболюминесценция – трение (сахар, флюорит)
термолюминесценция – нагрев (кварц, флюорит)
хемолюминесценция – химическая реакция (люминол, синглетный кислород)

фотолюминесценция - под действием фотонов

по длительности свечения t

$t \leq 10^{-8}$ с
флуоресценция

$t \sim$ минуты, часы
фосфоресценция
(нарушение мультиплетности)
метаборная кислота и флуоресцеин

Квантовый выход – отношение числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых (м.б. $>1!$)

Лампы дневного света

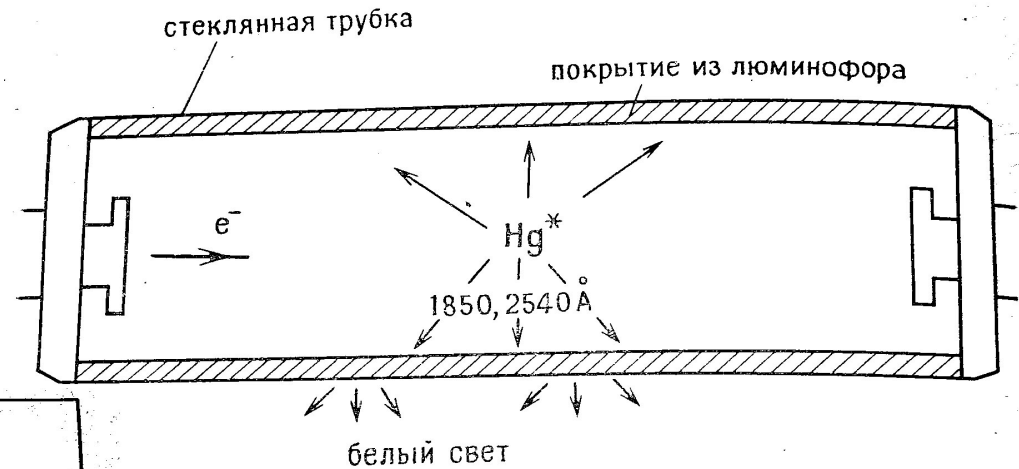
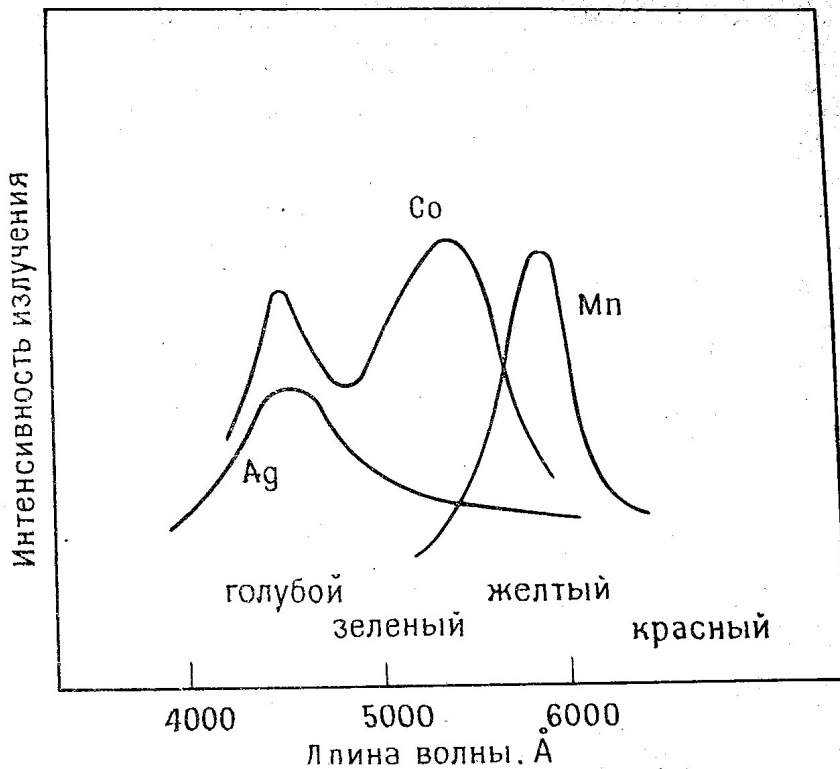
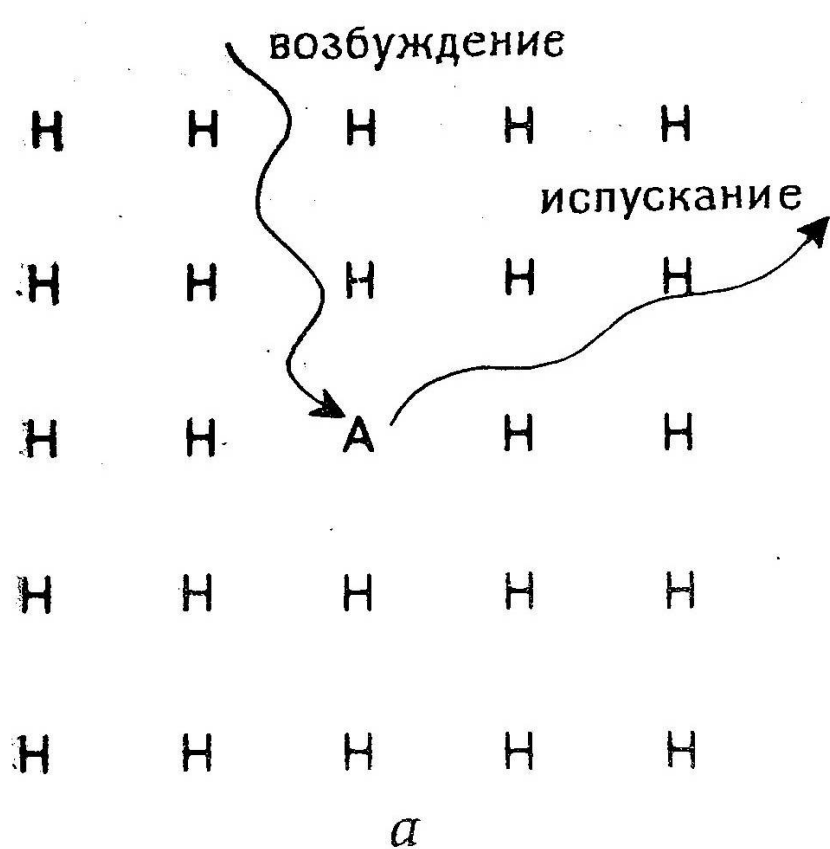


Схема устройства люминесцентной лампы.

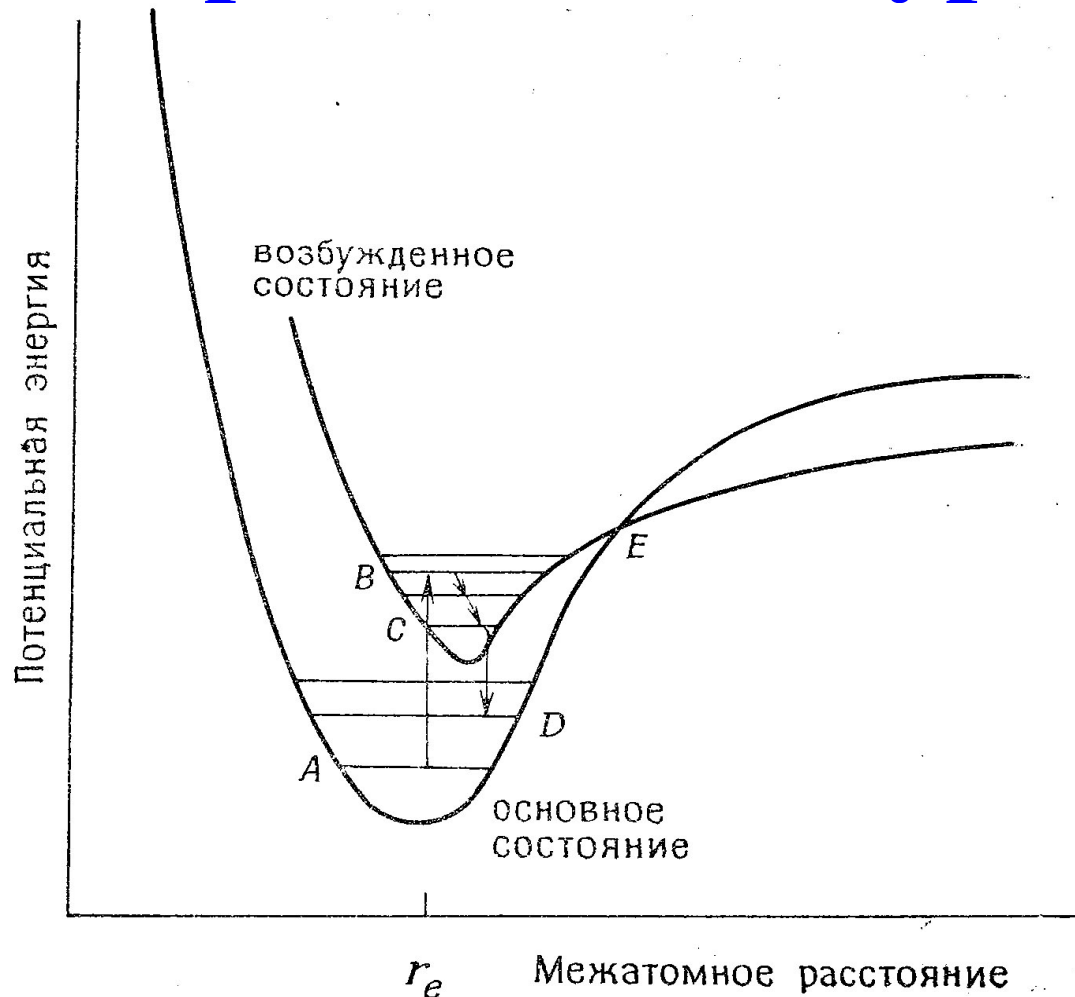


Спектры люминесценции люминофоров на основе ZnS



Механизм возникновения люминесценции [2]. *a* — в кристаллическую решетку основы Н введен активатор А; *б* — в кристаллическую решетку основы Н введены активатор А и сенсibilизатор S.

Энергетические уровни



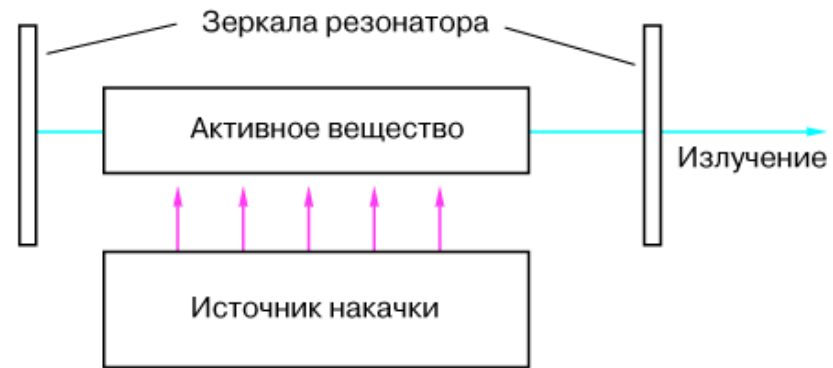
Изменение потенциальной энергии основного и возбужденного состояний центра люминесценции в зависимости от межатомного расстояния.

Лазеры

Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation

(усиление света стимулированным испусканием излучения)

- в Длительное пребывание активных центров в возбужденном состоянии - «инверсная заселенность»
- в Когерентное испускание фотона света активными центрами



Николай Геннадиевич Басов



Александр Михайлович Прохоров

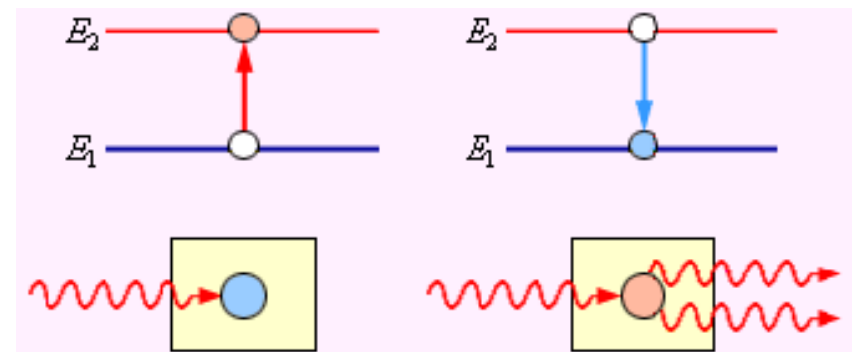


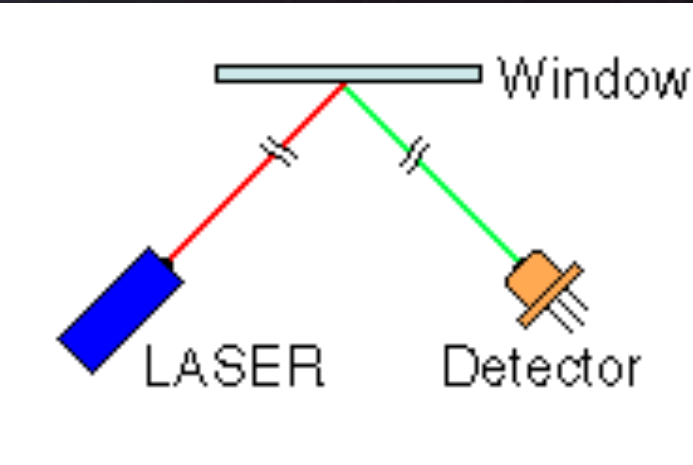
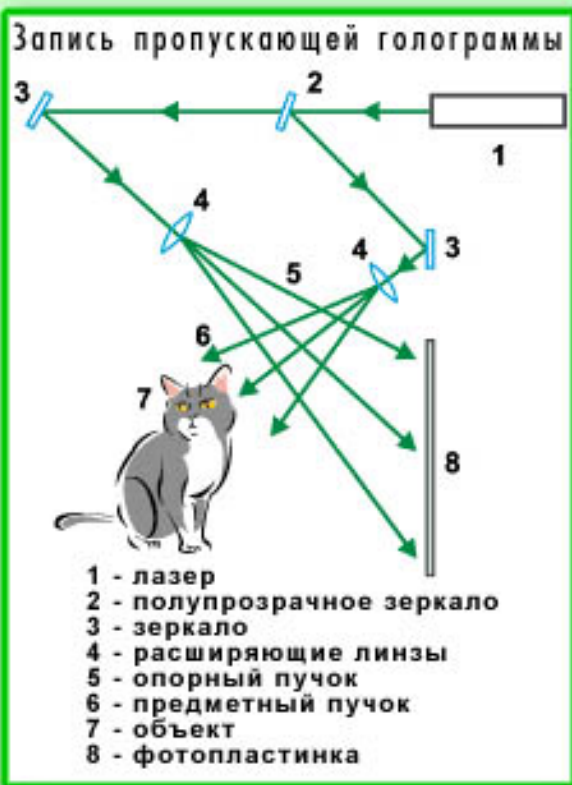
Жорес Иванович Алфёров



Нобелевская премия по физике (1964 г.), совм. с Ч.Таунсоном

Нобелевская премия по физике (2000 г.)





ГЕРБЕРТ
УЭЛЛС

избранные
научно-
фантастические
произведения

Менздат. 1959

“Кейворит”

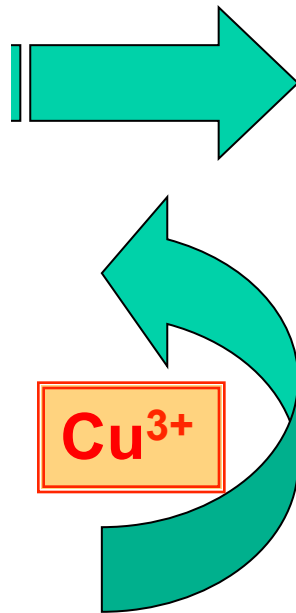
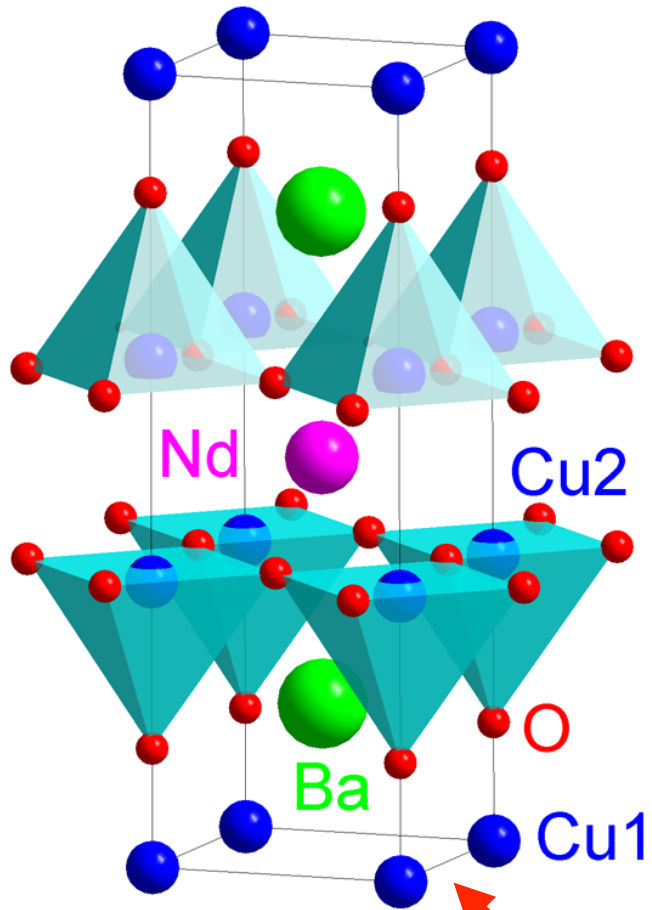
Шар
антигравитации



«Первые люди
На Луне»



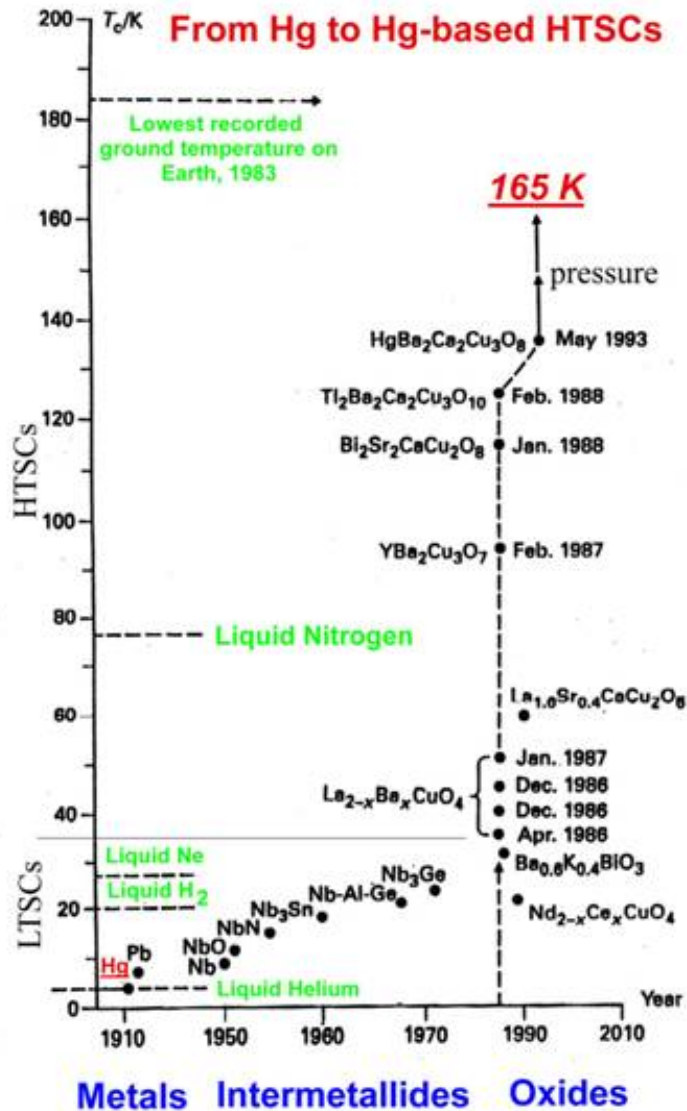
РЗЭ-бариевые купраты



Магнитная левитация (ISTEC)



Открытие ВТСП



E.V. Antipov, C.N. Путилин и др.:

Hg-ВТСП

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

“химическая”



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

ЭВОЛЮЦИЯ

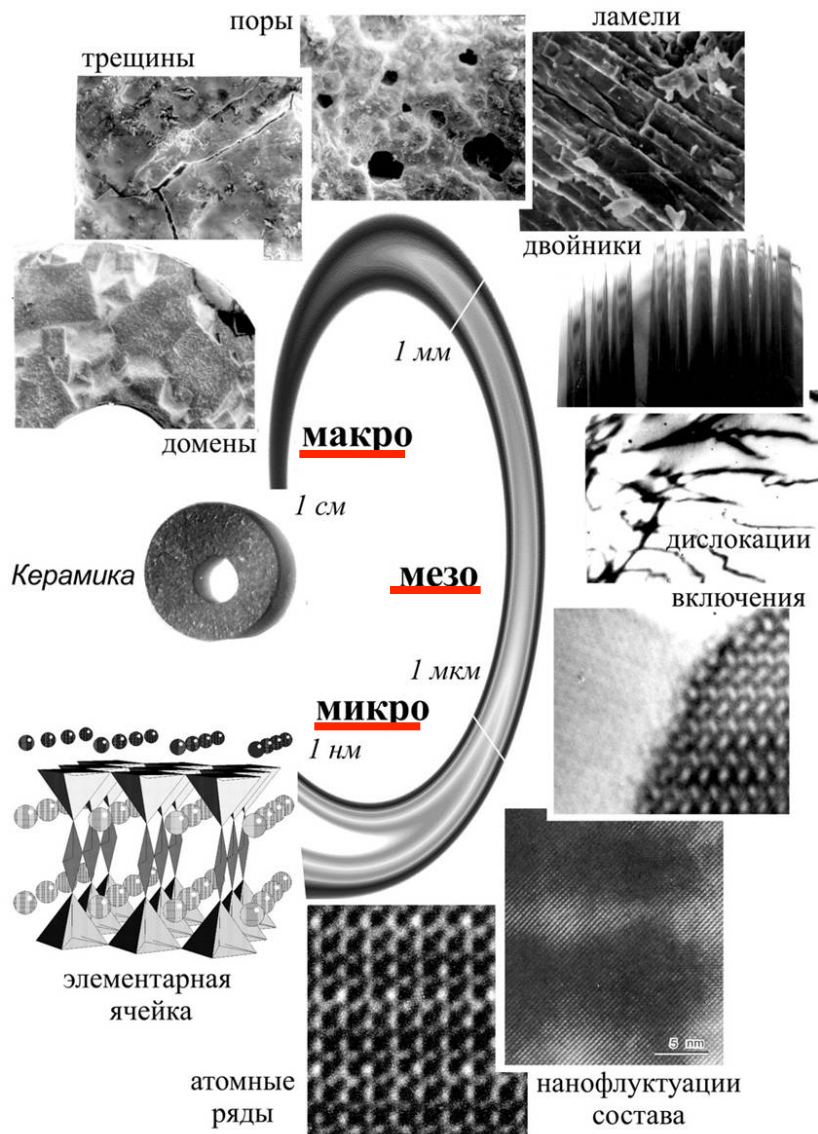


Kamerling Onnes:

Жидкий He, “плохой металл” Hg

$T_c \sim 4\text{ K}$

Крупнокристаллическая керамика



Кристалл: состав+бездефектность (T_c)

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

-Сверхпроводник 2 рода (пиннинг),

-Длина когерентности ~ 0.2 нм
(слабые связи)

-Анизотропия (ориентация)

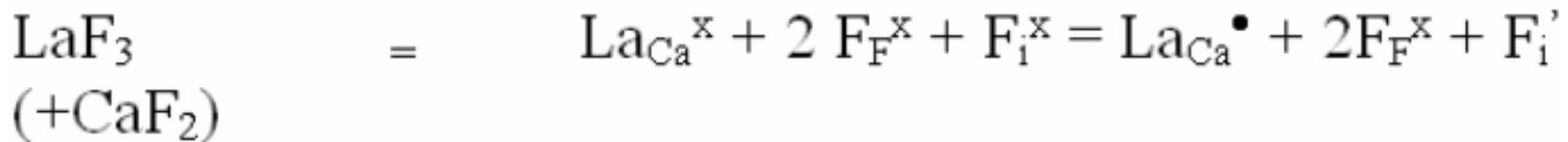
✓ Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микро-трещины, нанофлуктуации состава)

✓ «Чистые» межзеренные границы

✓ Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)

Проблемы: $L+S$, $L+SS$, $L+O_2$

Особенности твердых электролитов



Отличие от жидких электролитов: твердые электролиты представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из «неподвижных» атомов или ионов, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами.

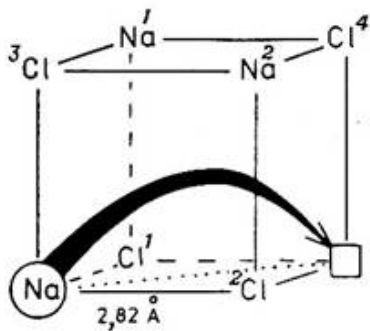


Рис. 13.3. Путь миграции иона Na^+ в NaCl .

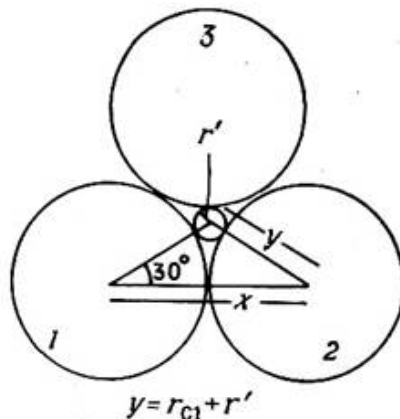
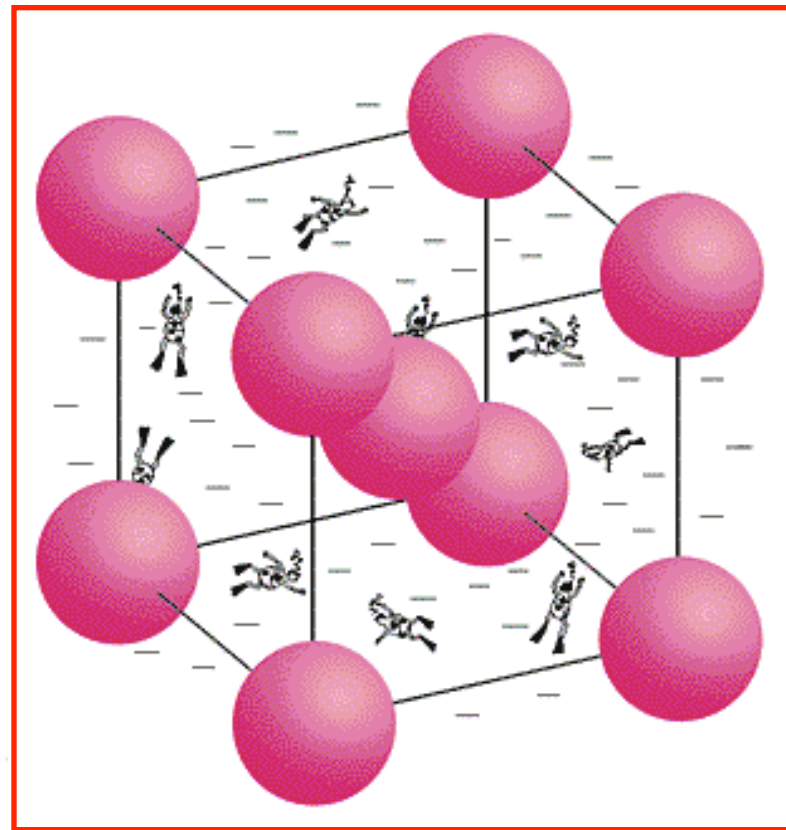


Рис. 13.4. Треугольное междузие, через которое должен проходить перемещающийся ион Na^+ в NaCl . r' — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы Cl^- с радиусом $x/2$.



NaCl, дефекты по Шоттки

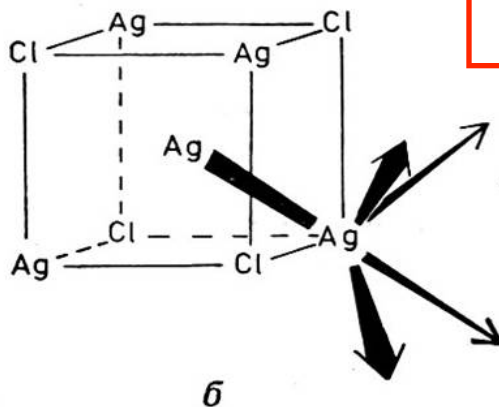
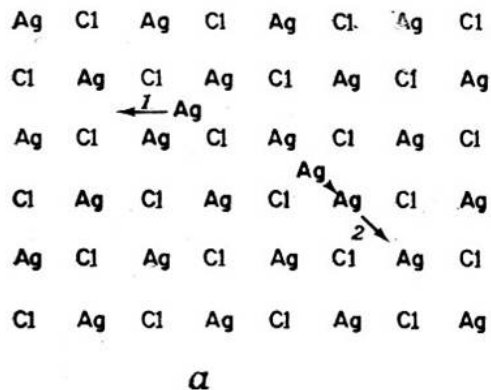
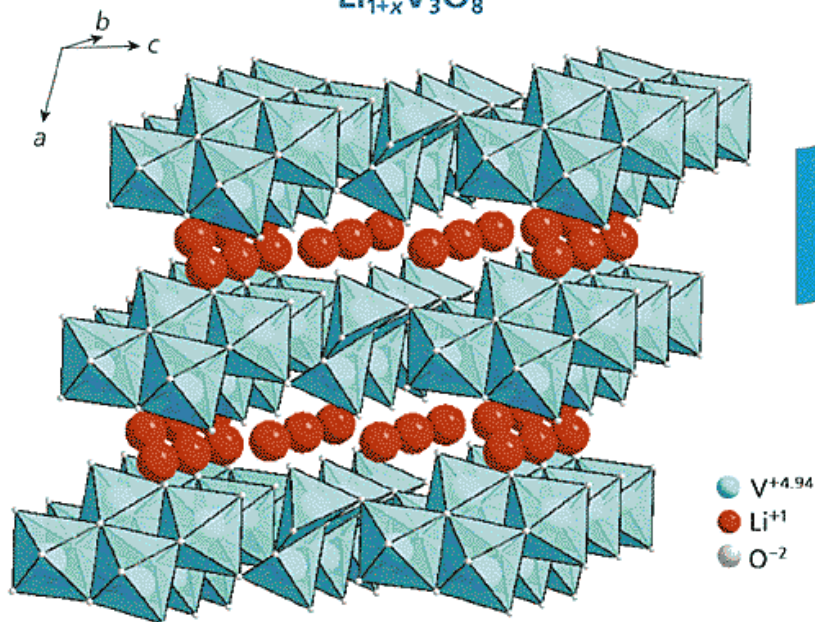
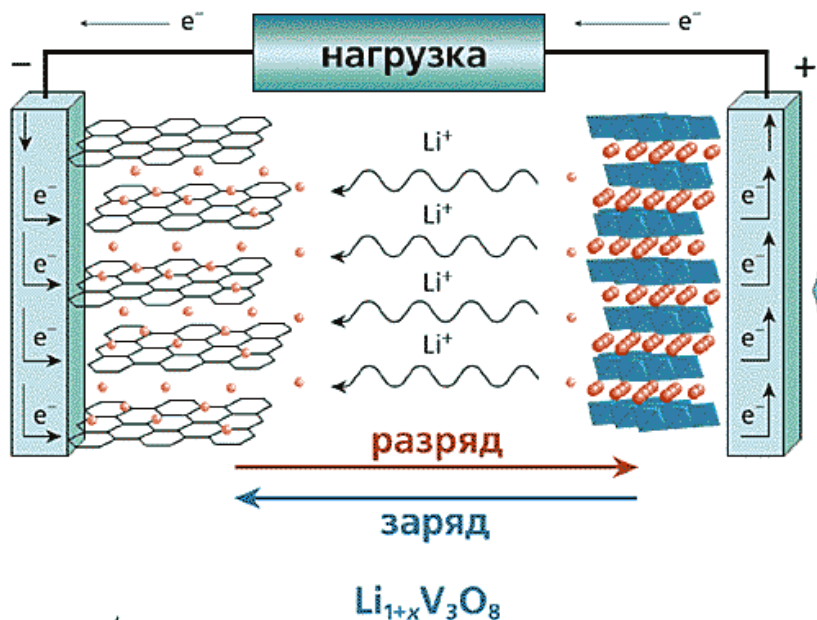


Рис. 13.6. Миграция междузельного иона Ag^+ : *a* — путем прямого перескока из одного междузелья в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междузелья (2); *б* — возможные направления междузельной миграции иона Ag^+ в AgCl .

AgCl, дефекты по Френкелю

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

Диффузия,
миграция...



+

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

- * **3d – элемент, смешанная ст.ок.**
- * **Структурные плоскости, каналы**
- * **Подвижные ионы Li^+ , « H^+ » (O^{2-} , F^-)**
- * **Нестехиометрия**

Биомиметика

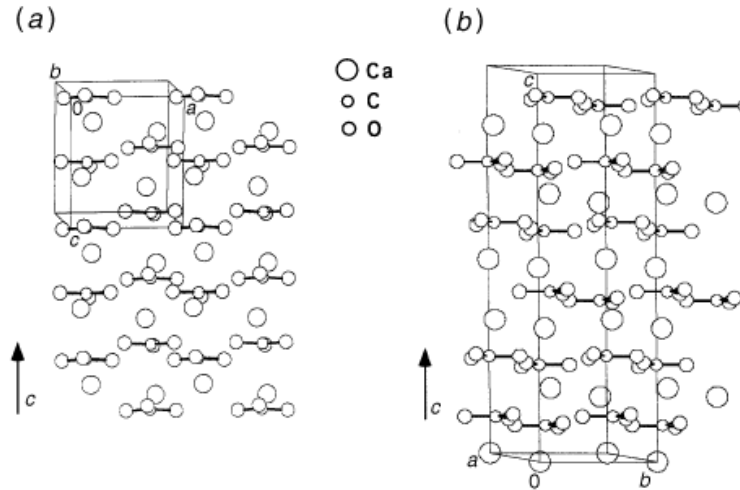
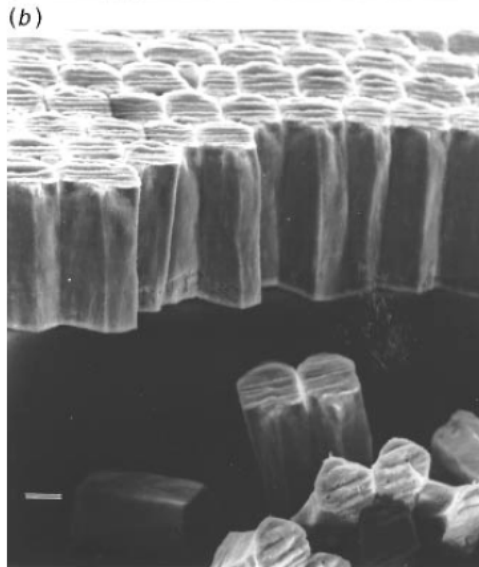
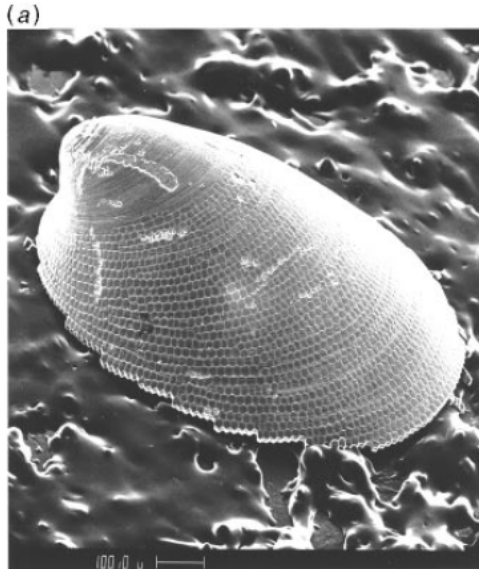
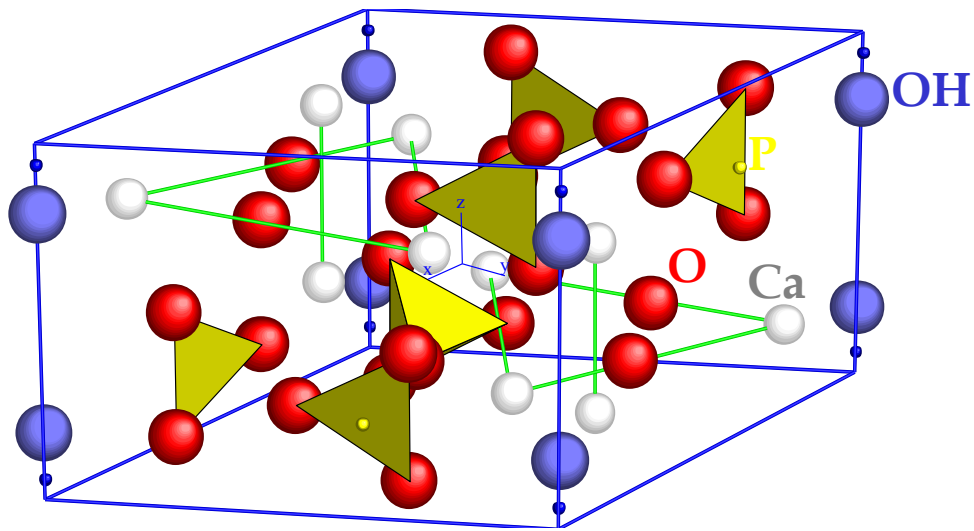


Fig. 3 Crystal structures of (a) aragonite and (b) calcite. Note that the c axis has been tilted out of plane by 5° to improve perspective.

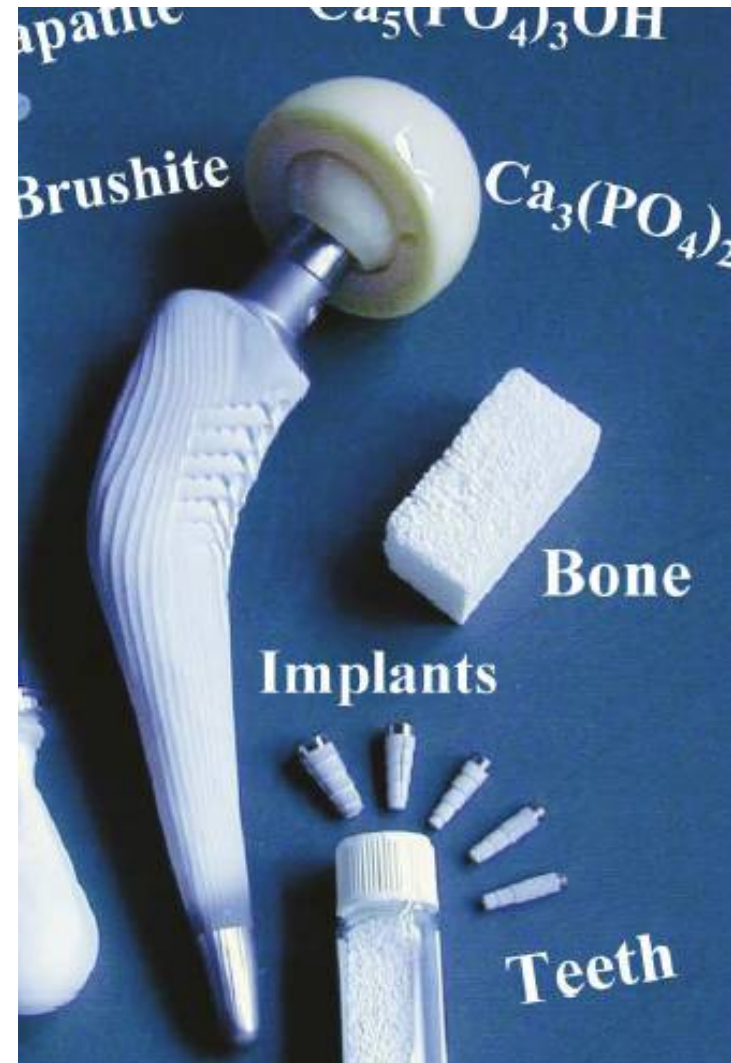
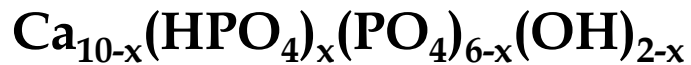


Fig. 4. SEM image showing half of an equatorially notched fluorapatite-gelatin spheroid. Scale bar is 10 µm. Reproduced with permission from *Chemistry of Materials* [30]. Copyright 2001 American Chemical Society.

Гидроксилапатит

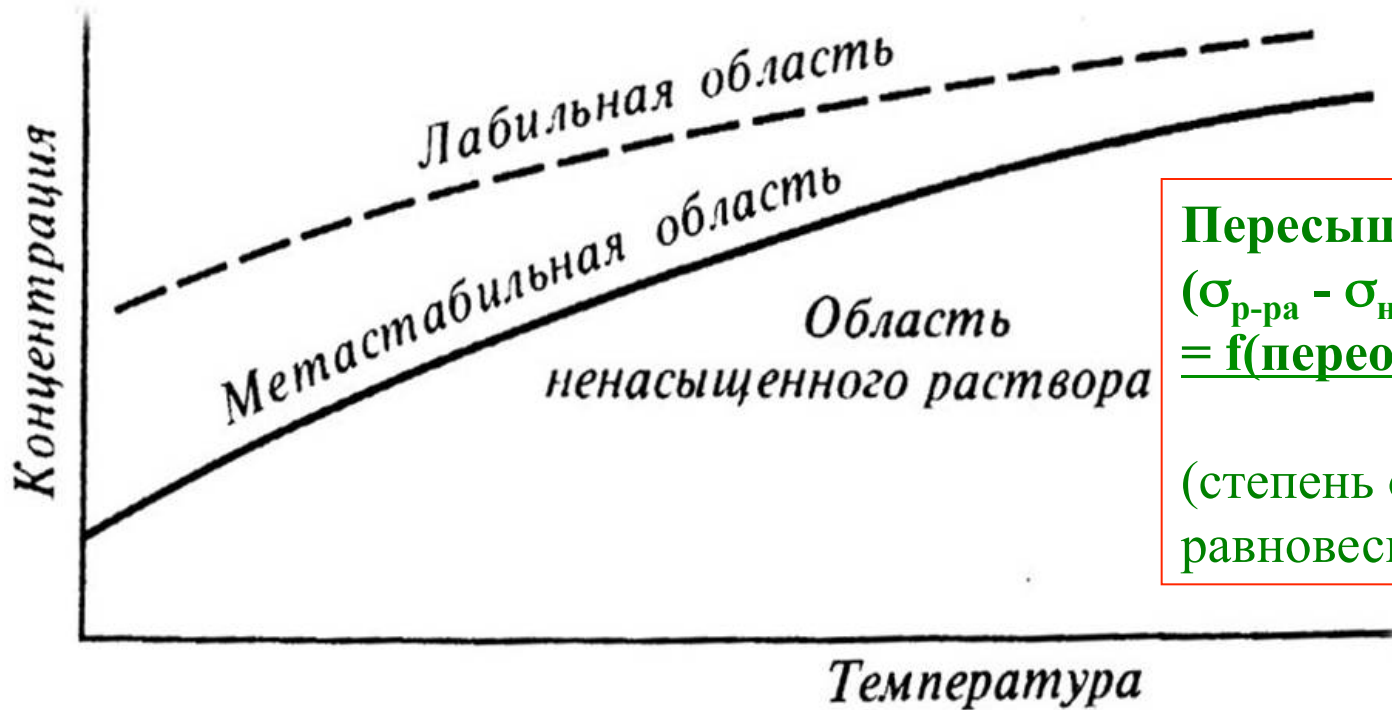


$$P6_3/m \quad a = 9.422 \text{ \AA}$$
$$c = 6.880 \text{ \AA}$$



Изменение состава - биосовместимость

Пересыщение

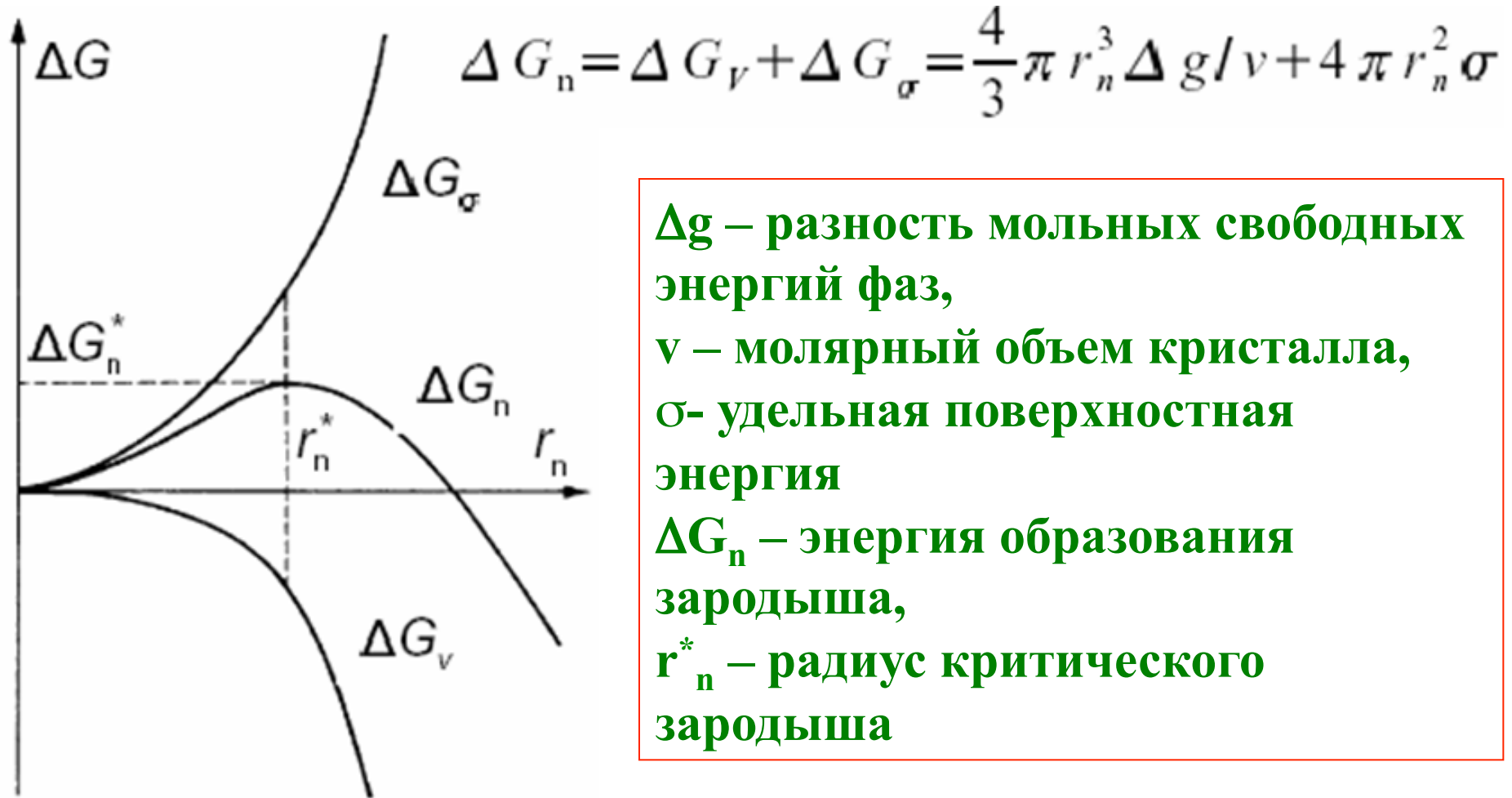


$$\text{Пересыщение } (\sigma) = \frac{(\sigma_{p-ра} - \sigma_{\text{насыщ. p-ра}})}{\sigma_{\text{насыщ. p-ра}}} = \underline{f(\text{переохлаждения})}$$

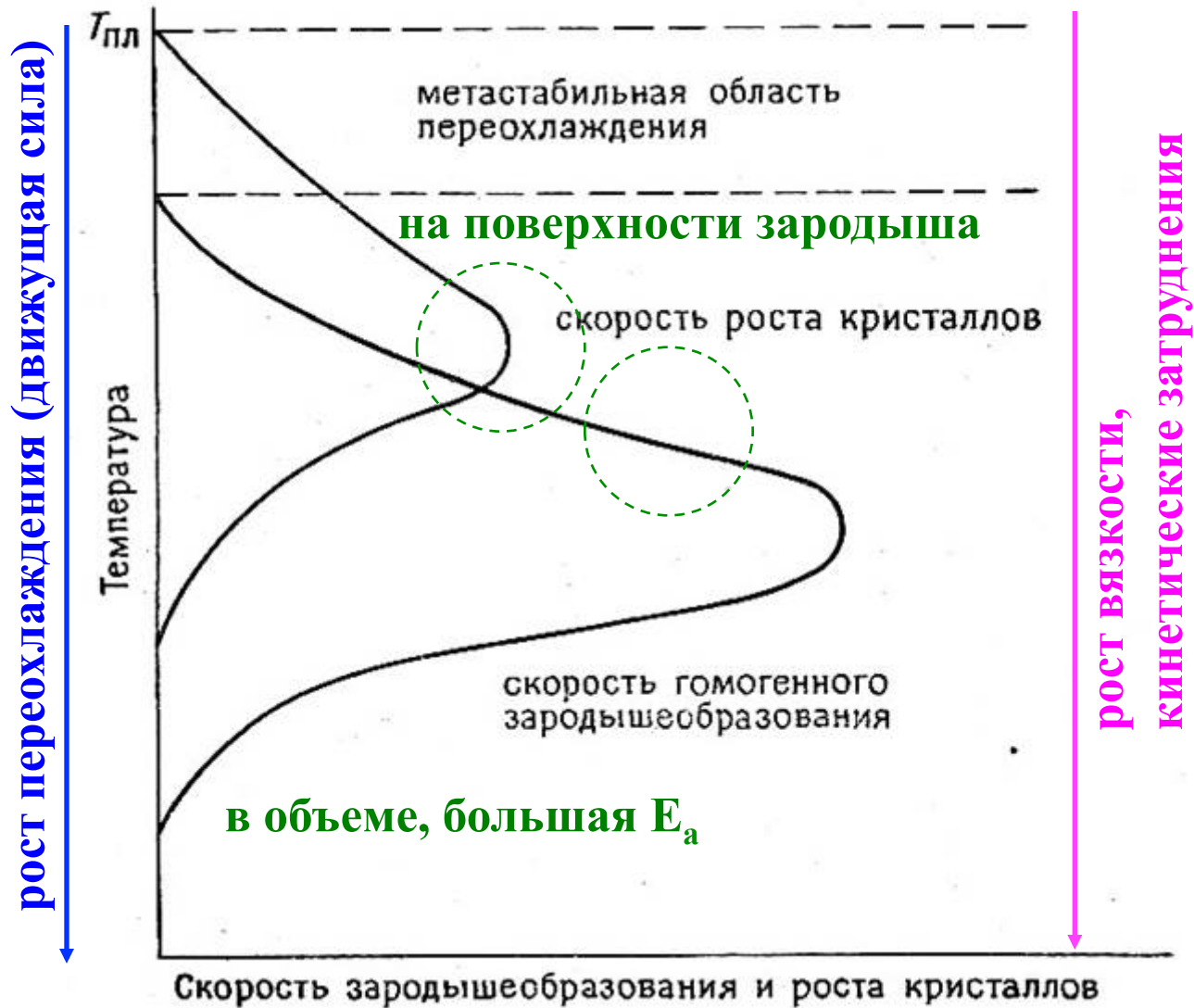
(степень отклонения от равновесного состояния)

1. изменение температуры (обычно - охлаждение)
2. изменение состава раствора (обычно – испарение растворителя или добавление «высаливателя», а также изменение ионной силы и рН)
3. кристаллизация при химической реакции

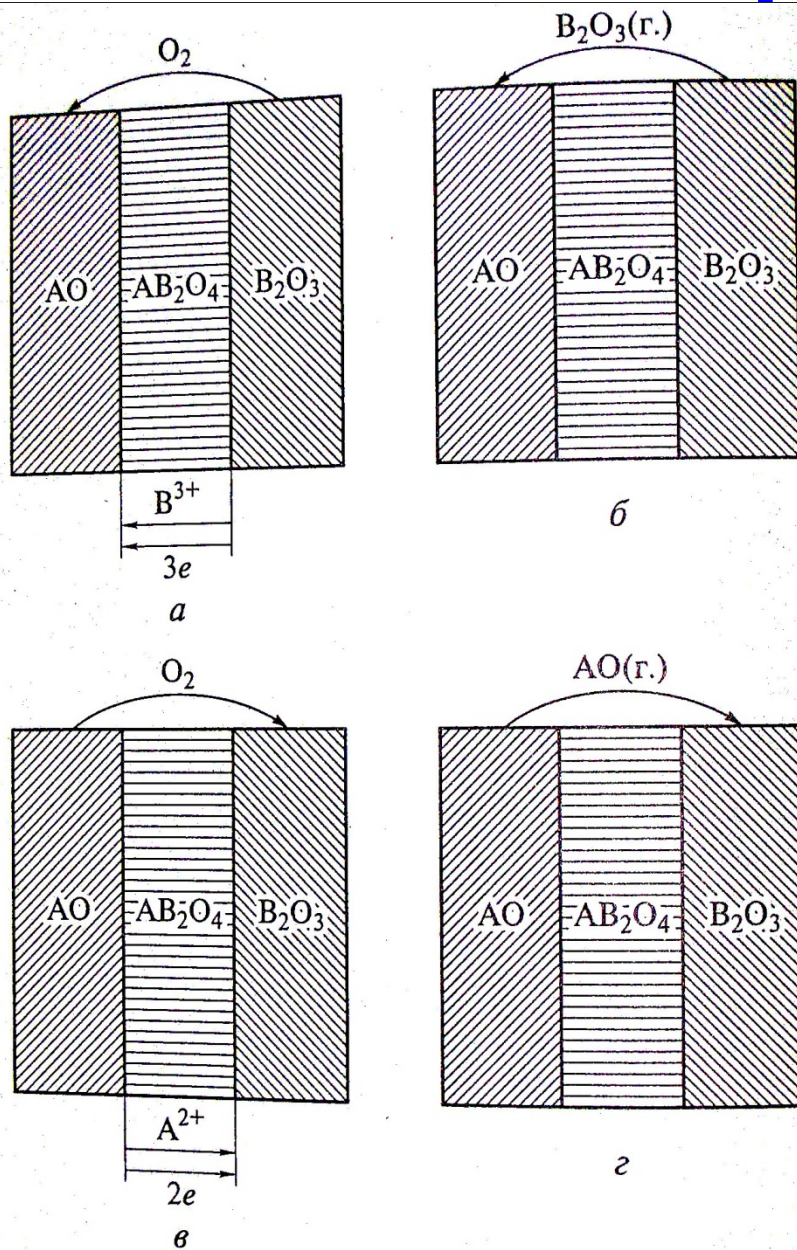
Гомогенное зародышеобразование



Кинетика



Кинетика твердофазных реакций



Скорость ~ площадь

поверхности
контакта (τ)

×

форма

поверхности

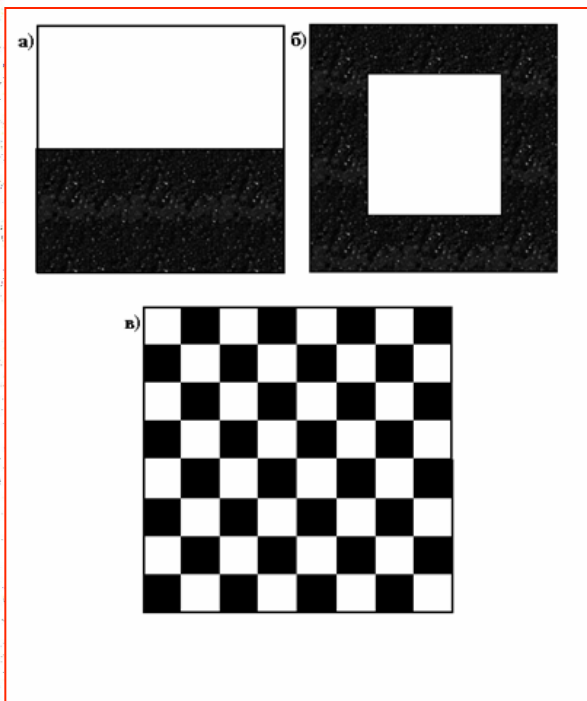
×

активность
реагентов

×

соотношение

диффузии и
кинетики



-Т, τ

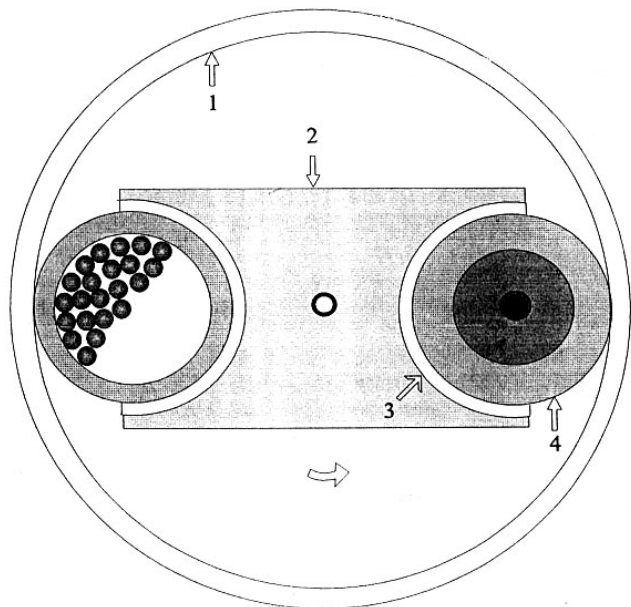
-УЗ, сонохимия

-микроволны

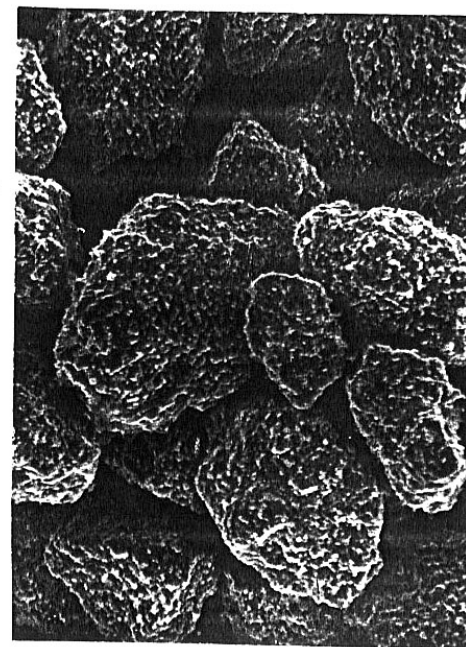
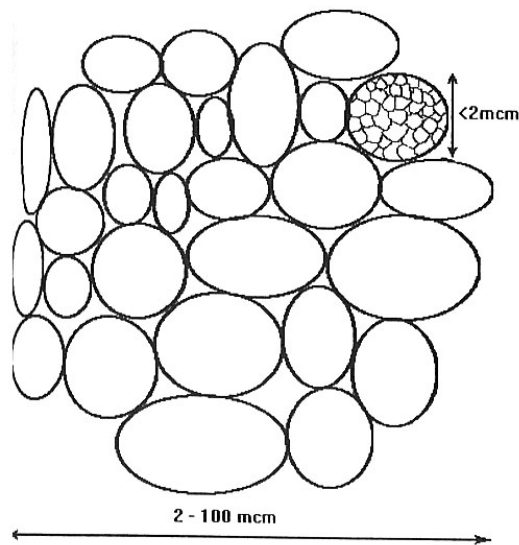
-механохимия

Помол-формование-спекание

(керамика)



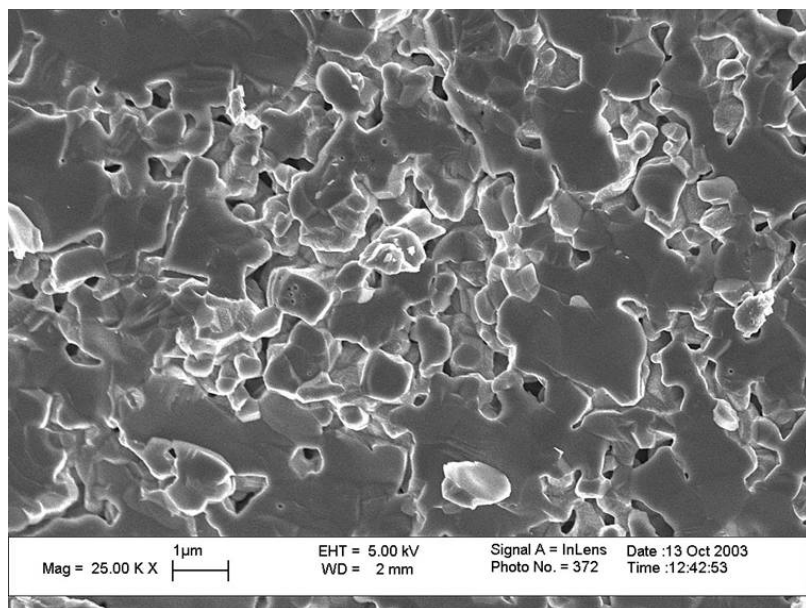
Мельница планетарного типа



Агрегаты субмикронных частиц

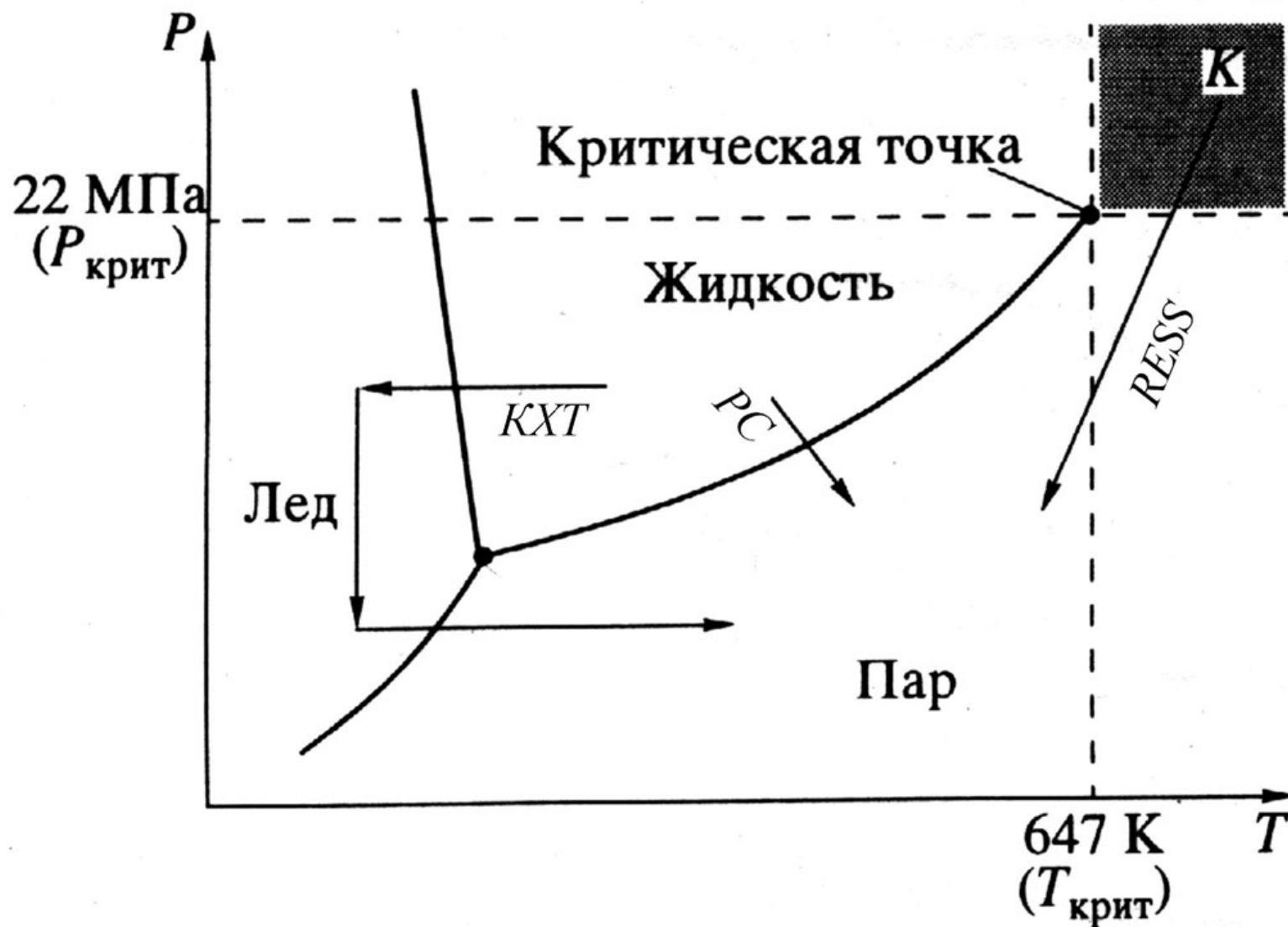
спекание

формование



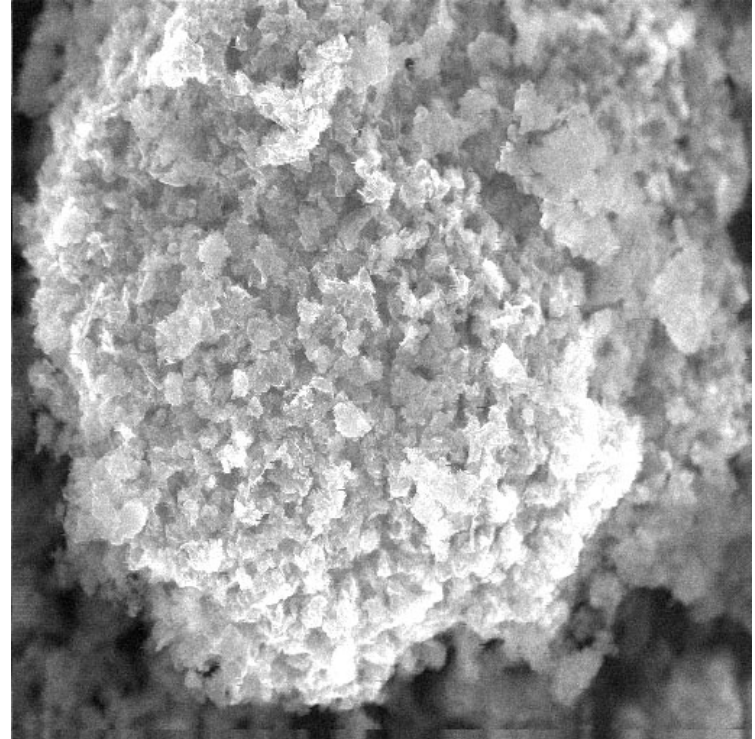
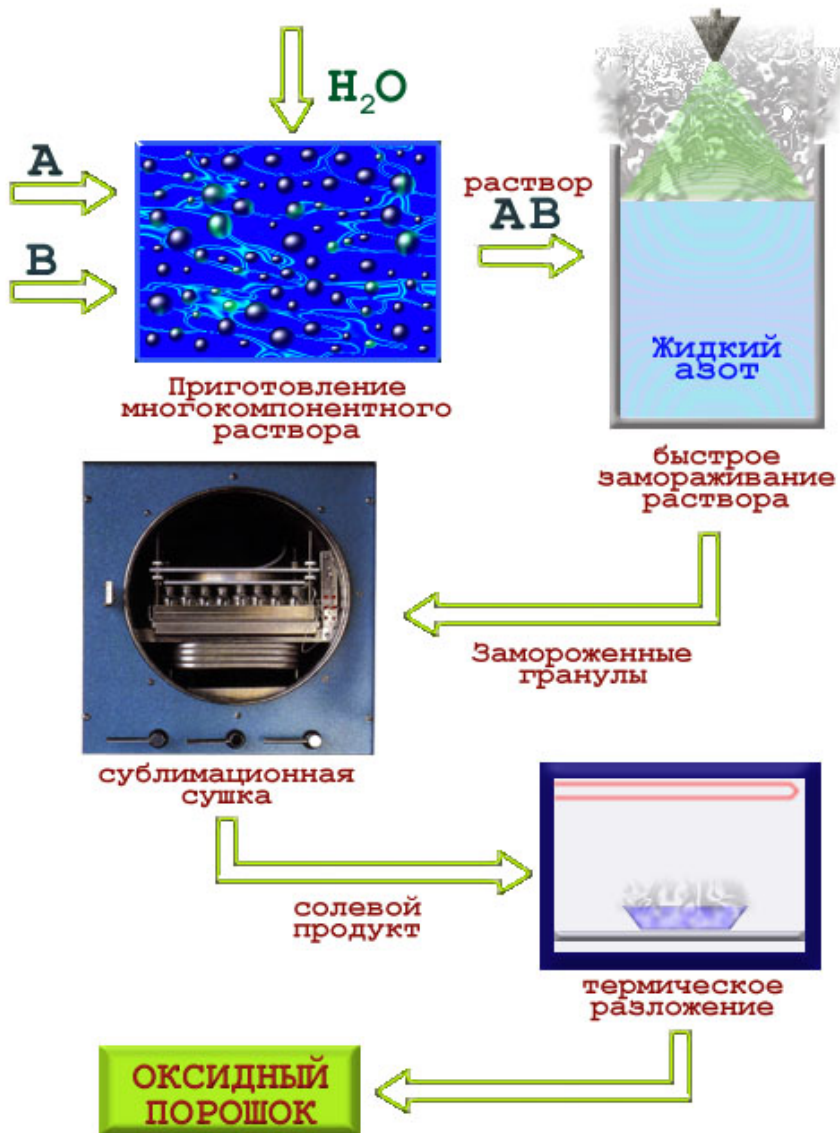
«зерна»+перешейки+поры

Методы химической гомогенизации

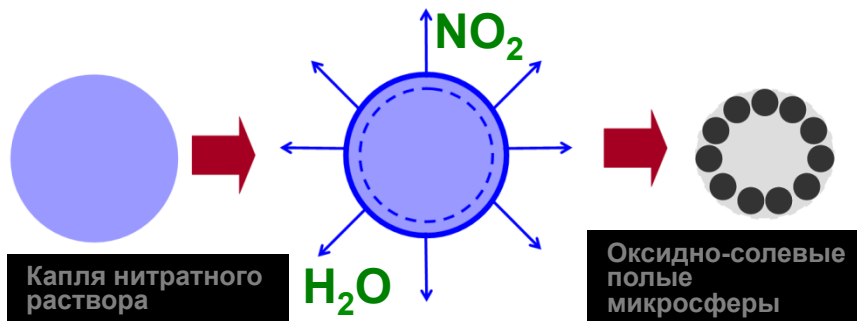
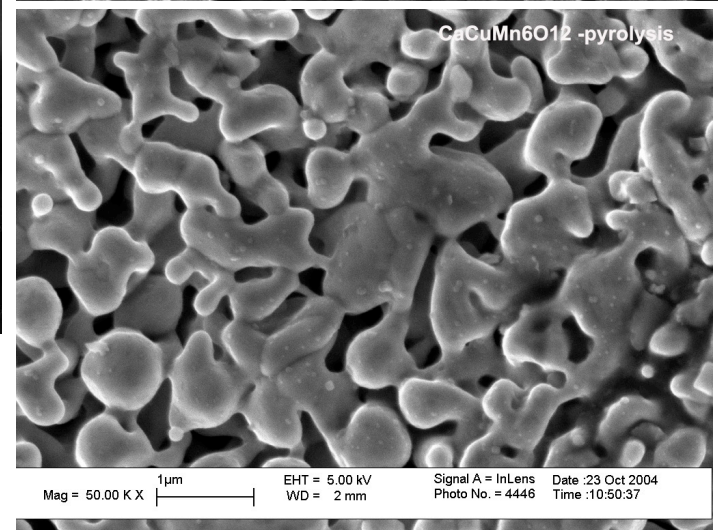
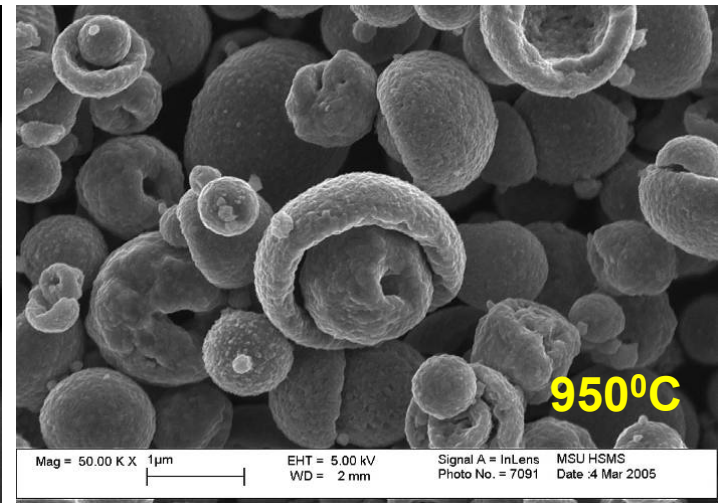
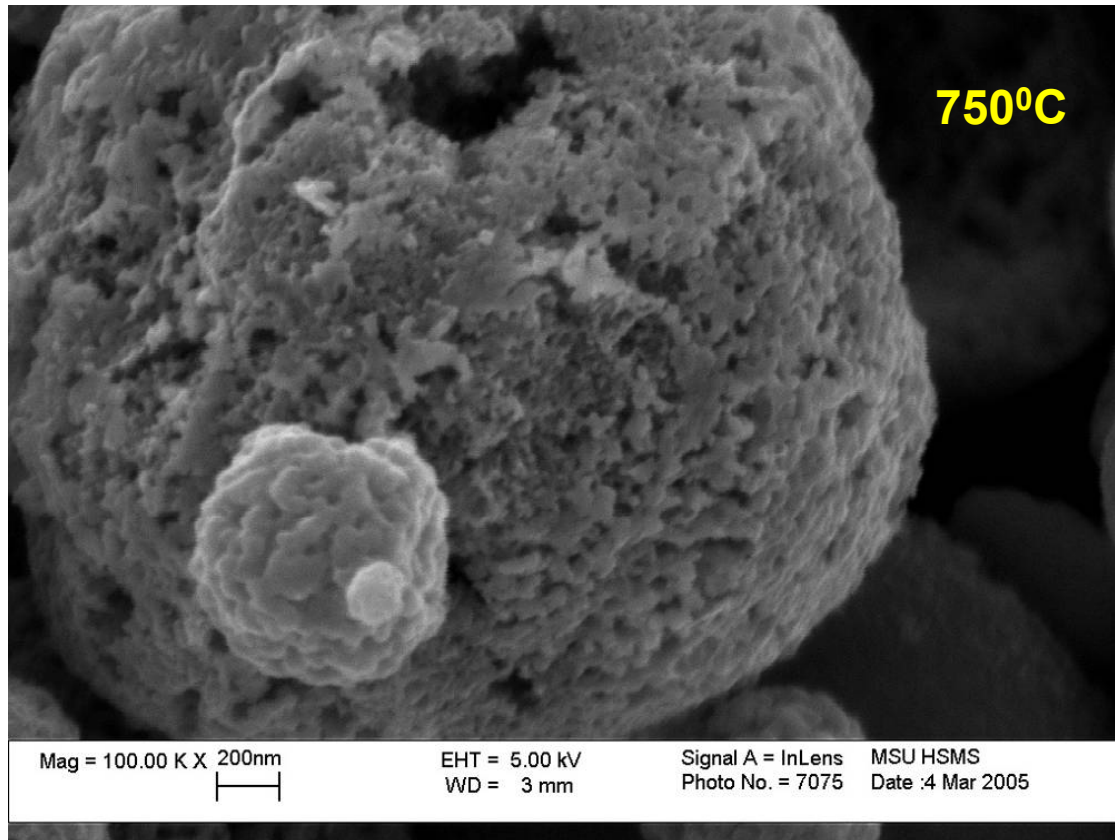


Сублимационная сушка

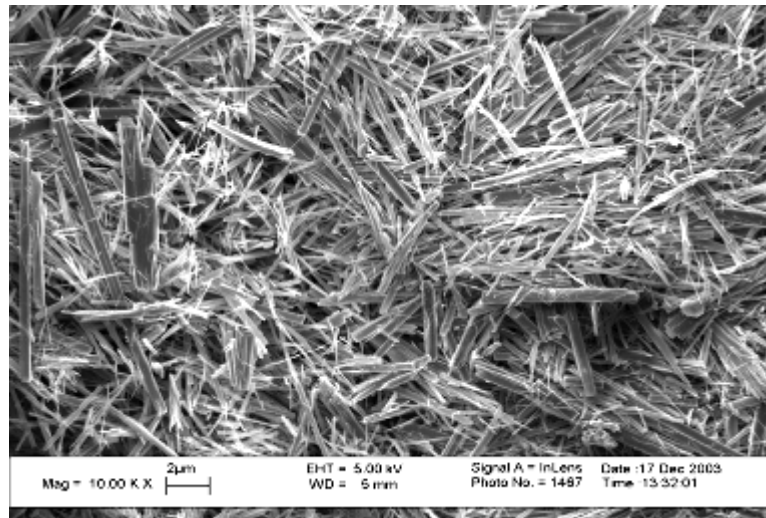
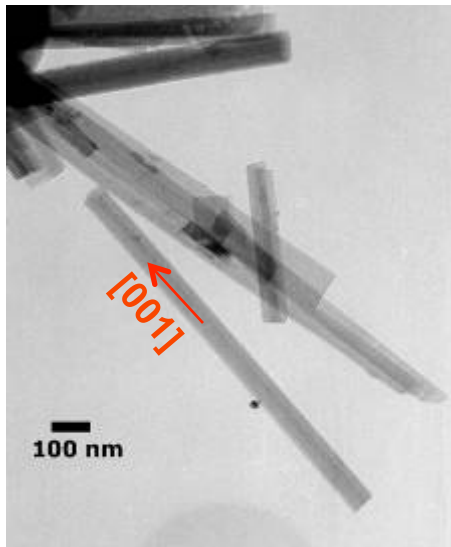
СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



Пиролиз аэрозолей



Гидротермальна́я обработка

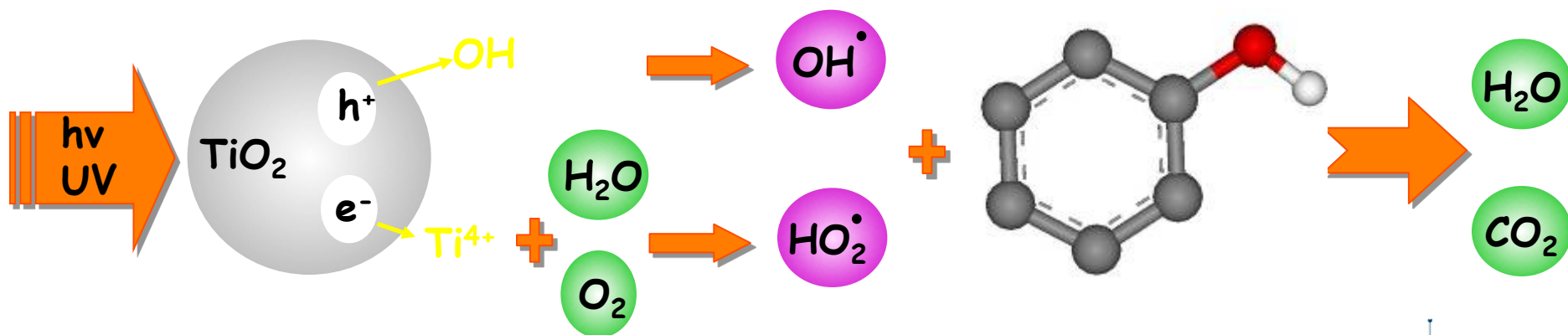


TiO₂,

контроль pH

вода

150-250⁰C



Золь-гель метод

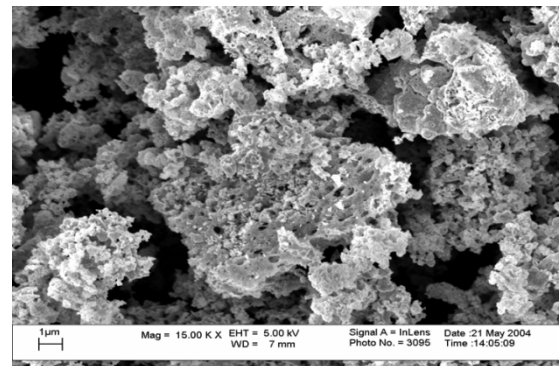
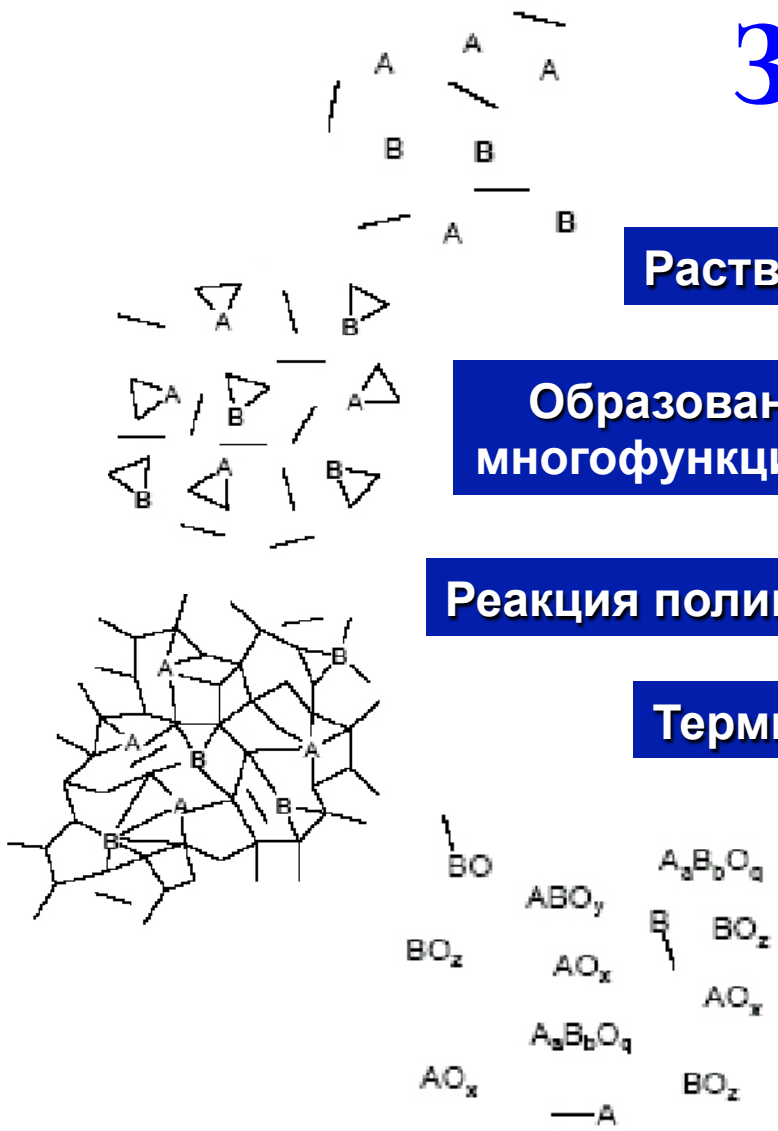
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

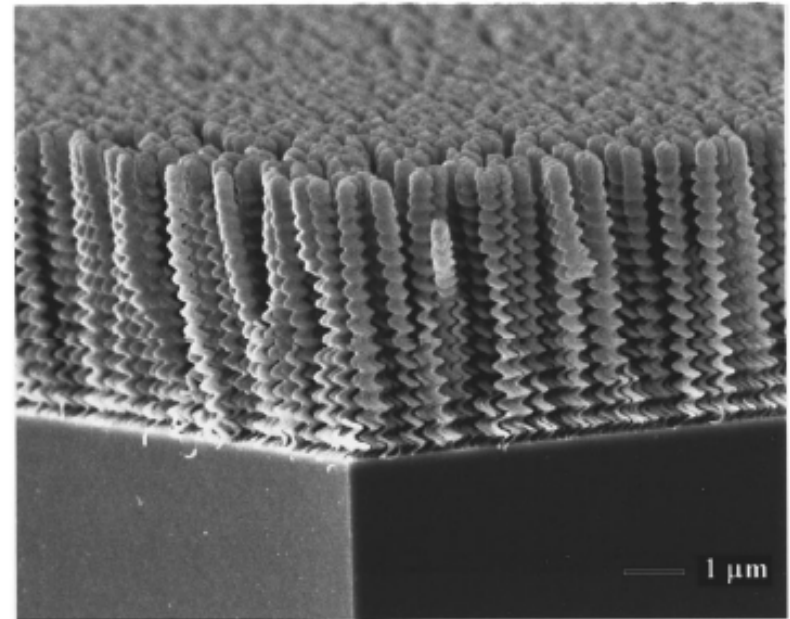
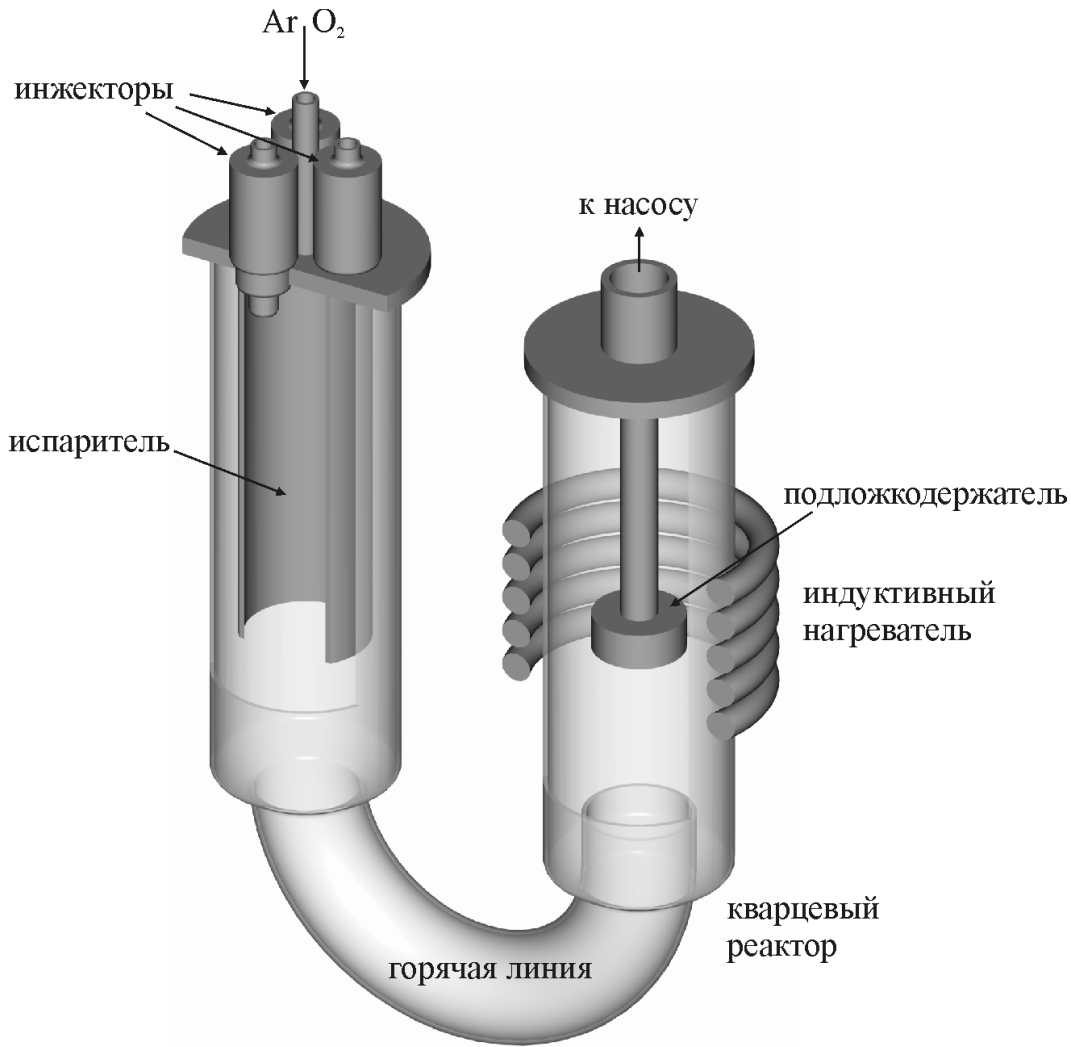
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

Получение материалов



МOCVD



Осаждение из паровой фазы с использованием летучих металлоорганических соединений

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.