

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

Н.Ф. УВАРОВ, Ю.Г. МАТЕЙШИНА

# ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК  
2020

УДК 54-16(075.8)  
У 18

Рецензенты:

*Б.Б. Бохонов*, д-р хим. наук,  
*А.С. Улихин*, канд. хим. наук

Работа подготовлена  
на кафедре химии и химической технологии  
для студентов, обучающихся по направлению  
18.03.01 – Химическая технология

**Уваров Н.Ф.**

У 18 Химия твердого тела. Физические методы исследований:  
учебное пособие / Н.Ф. Уваров, Ю.Г. Матейшина. – Новоси-  
бирск: Изд-во НГТУ, 2020. – 72 с.

ISBN 978-5-7782-4247-0

Пособие включает в себя краткие теоретические сведения по основным физическим методам исследования в химии твердого тела: методы определения механических свойств, способы измерения термических свойств, методы исследования транспортных и электрических свойств, барические и дифракционные методы, а также методы микроскопии и спектроскопии.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология.

УДК 54-16(075.8)

ISBN 978-5-7782-4247-0

© Уваров Н.Ф., Матейшина Ю.Г., 2020  
© Новосибирский государственный  
технический университет, 2020

## **ВВЕДЕНИЕ**

Химия твердого тела находится на стыке химии и физики твердого тела и занимает особое место в ряду других наук. Реакционная способность кристаллов определяется как химическими свойствами отдельных молекул, так и коллективными характеристиками ансамбля атомов и ионов. Поэтому химические процессы в твердых веществах часто идут совсем по другим механизмам, чем в растворах или в газах. Для изучения таких процессов необходимо использовать широкий арсенал физико-химических методов. Цель настоящего спецкурса – ознакомить читателя с основными физическими методами, используемыми в химии твердого тела, и научить студента осмысленно пользоваться ими в повседневной работе.

Любой физический метод дает информацию о конкретном свойстве твердофазной системы – монокристалла или гетерофазной смеси реагентов и продуктов реакции. В курсе последовательно обсуждаются различные методики с конкретными примерами их применения в химии твердого тела. Все методики собраны в отдельные группы, отличающиеся друг от друга принципом измерений. Каждая группа методов обсуждается в отдельном разделе, в конце пособия приведен список дополнительной и справочной литературы.

## 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

К механическим свойствам твердофазных химических систем относятся: масса, линейные размеры, плотность, твердость, прочность, сжимаемость.



**1.1. Измерение массы** (гравиметрия) – традиционный и наиболее простой метод химического анализа. Измерения производятся весовыми методами с использованием двухчашечных или одночашечных весов (например пружинных); предельная чувствительность  $10^{-5}$  г. Области использования: изучение равновесий или кинетики реакций, сопровождающиеся изменением массы (гидратации, дегидратации, окисления, разложения). При этом можно варьировать температуру, давление или другие внешние параметры. Метод, в котором регистрируется производная массы по времени, называется дериватографией, а прибор – дериватографом. Существуют пьезомикровесы, принцип действия которых основан на изменении частоты собственных колебаний кварцевого резонатора  $\Delta f / f_0 \approx \Delta m / m_0$ ; они обладают рекордной чувствительностью  $10^{-11}$  г при  $m_0 = 10^{-4}$  г. Пьезомикровесы можно использовать для исследования кинетики начальных стадий реакций, сопровождающихся малым изменением массы, процессов адсорбции и десорбции, электрохимической кристаллизации (до одного монослоя!).

**1.2. Измерение линейных размеров, объема** (дилатометрия). Дилатометрия дает информацию о коэффициентах термического расширения, ангармонизме колебаний атомов или ионов, фазовых превращениях, дефектах в кристаллах. Схемы оптико-механического и

интерференционного дилатометров представлены на рис. 1 и 2. Существуют контактные (кварцевая игла + преобразователь) и бесконтактные (с помощью лазера) методы измерения размеров твердофазных объектов.

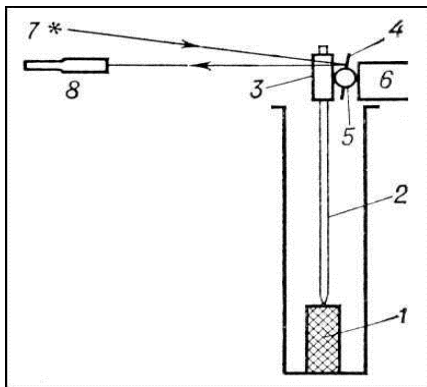


Рис. 1. Схема опτικο-механического дилатометра:

1 – исследуемый образец; 2 – штук; 3 – зажим; 4 – зеркало, прикрепленное к валику 5; 6 – магнит, притягивающий зажим; 7 – источник света; 8 – зрительная труба (<http://www.xumuk.ru/bse/860.html>)

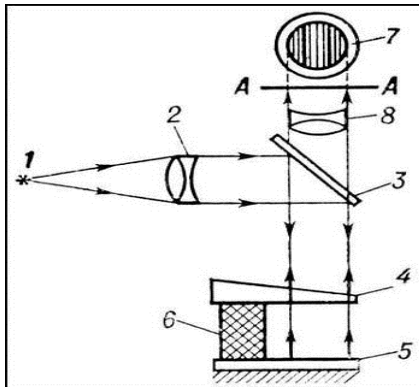


Рис. 2. Схема интерференционного дилатометра:

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – нижняя плоскость верхней пластины; 5 – верхняя плоскость нижней пластины; 6 – исследуемый образец; 7 – интерференционная картина в плоскости AA; 8 – линза, позволяющая наблюдать интерференционную картину (<http://www.xumuk.ru/bse/860.html>)

При нагревании твердого тела происходит увеличение его размеров. Это может быть связано с ангармонизмом колебаний (рис. 3, а), возможными фазовыми переходами (рис. 3, б), влиянием точечных дефектов (что дает возможность оценить концентрации точечных дефектов при  $T$ , близких к  $T_{пл}$ ) (рис. 3, в).

**1.3. Измерения плотности** используются для изучения твердофазных химических процессов в смесях порошков, оценки качества керамик, изучения процессов усадки при спекании, выяснения механизма растворения примеси в монокристаллах (например, NaCl с добавками CaCl<sub>2</sub>, содержащий катионные вакансии).

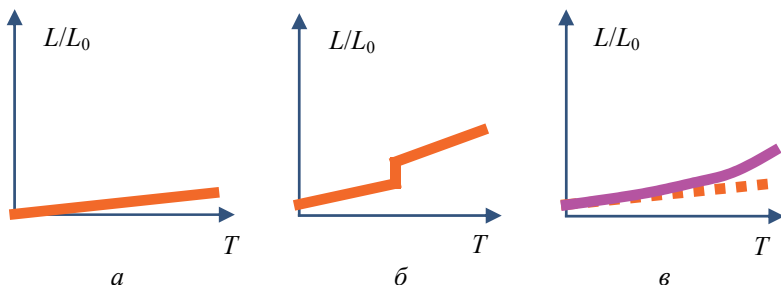


Рис. 3. Зависимость изменения размеров тела от температуры, обусловленная ангармонизмом колебаний (а); возможными фазовыми переходами (б); влиянием точечных дефектов (в)

**1.4. Измерения твердости, прочности, упругих постоянных, сжимаемости** дают информацию о функциональных характеристиках конструкционных материалов. Для измерений используются испытательные машины, в которых создаются контролируемые механические напряжения (сжимающие, расширяющие, сдвиговые), при этом измеряются величины деформации, а также предельные значения напряжений. Эти данные можно использовать для определения свойств, связанных с образованием и движением дислокации. Для оценки твердости материала можно применить методы идентификации с использованием условных шкал твердости (например, Мооса). Для определения упругих постоянных используются акустические методы (по измерению скорости звука). Существует метод измерений внутреннего трения (или акустической спектроскопии), который позволяет изучать дислокации, точечные дефекты и фазовые переходы в кристаллах.

## 2. СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ИЛИ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Любая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением теплоты или тепловым эффектом. Измерения тепловых эффектов дают информацию о термодинамических свойствах системы.

**2.1. Измерение температуры** (термический анализ, термография, пирометрия) является одним из основных методов изучения тепловых эффектов. Температуру можно измерить по изменению объема (на этом принципе работают наиболее простые устройства – газовые термометры и обычные стеклянные жидкостные термометры) с помощью термоэлектрических преобразователей (термопар, термометров сопротивления, терморезисторов), наиболее точных приборов, или пирометров, используемых для высокотемпературных и дистанционных измерений. Каждый из указанных методов имеет свои преимущества и недостатки, которые необходимо учитывать при применении.



Термический анализ – совокупность методов определения температур и тепловых эффектов, при которых происходят процессы, сопровождающиеся либо выделением тепла (например, кристаллизация из жидкости), либо его поглощением (например, плавление, термическая диссоциация). Самым общим является метод построения кривых «время – температура». Нагревая (охлаждая) изучаемый объект, измеряют через небольшие промежутки времени его температуру; результаты измерений изображают графически, откладывая время по оси абсцисс, а температуру – по оси ординат. При отсутствии превращений кривая нагревания (охлаждения) идет плавно; превращения отражаются появлением на кривой изломов или горизонтальных участков («остановок»). Наиболее точен дифференциальный метод термического анализа (ДТА), при котором нагревание (охлаждение) исследуемого объекта ведут вместе и в одних и тех же условиях с веществом-эталоном, которое в условиях опыта не имеет превращений (например, прокаленный до 1500 °С  $Al_2O_3$ ). В этом случае на одном и том же графике записывают и кривую «время – температура», и кривую «время – разность температур» объекта и эталона. Эта разность появляется при любом превращении исследуемого объекта, протекающем с поглощением или выделением тепла. О характере превращений судят по виду простой кривой нагревания (охлаждения), а по дифференциальной кривой точно определяют температуру превращения. Минимумы на кривой ДТА соответствуют эндотермическим процессам, а максимумы – экзотермическим. Эффекты, регистрируемые методом ДТА, могут быть обусловлены плавлением, изменением кристаллической структуры, раз-

рушением кристаллической решетки, испарением, кипением, возгонкой, а также различными химическими процессами: диссоциацией, разложением, дегидратацией, окислением-восстановлением и др. На вид кривых ДТА, как и на вид термогравиметрических кривых, оказывают влияние многие факторы, поэтому воспроизводимость метода, как правило, невысока. На рис. 4 схематически показаны два способа регистрации результатов термического анализа.

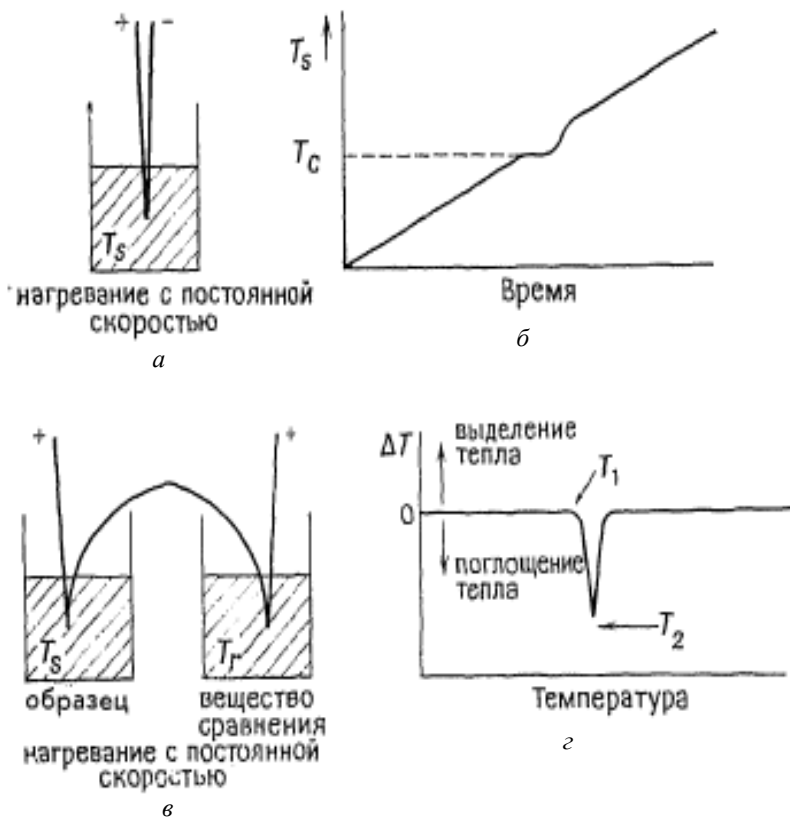


Рис. 4. Два варианта проведения термического анализа:

а и в – схемы эксперимента; б и г – схемы соответствующих экспериментальных кривых

([https://life-prog.ru/1\\_31887\\_differencialno--termicheskiy-analiz-dta.html](https://life-prog.ru/1_31887_differencialno--termicheskiy-analiz-dta.html))



Если образец нагревается с постоянной скоростью (рис. 4, *а*) и его температура  $T_S$  измеряется непрерывно с помощью термопары, то зависимость температуры от времени (рис. 4, *б*) линейна от начала эндотермического эффекта, например до точки плавления  $T_C$ . Далее вплоть до завершения плавления температура образца остается приблизительно постоянной. Затем она начинает резко расти, пока не достигнет температуры, задаваемой термодатчиком. Таким образом, термический эффект проявляется в виде горизонтального участка (отклонения от основной наклонной линии). На графике зависимости температуры образца от времени трудно обнаружить процессы, сопровождающиеся небольшими тепловыми эффектами, так как время протекания этих процессов невелико и, следовательно, отклонение от основной линии незначительно. Кроме того, любые «ложные» отклонения от основной линии, вызываемые, например, неравномерностью нагревания, могут быть интерпретированы как тепловые эффекты. Все это приводит к тому, что описанный вариант метода термического анализа применяют весьма редко. Обычно в методе ДТА используют схему, представленную на рис. 4, *в*. Исследуемый образец и эталон помещают в чашечки, помещенные в единый металлический блок, который нагревают или охлаждают с постоянной скоростью. В контакте с каждой чашечкой находятся одинаковые термопары, которые соединяются между собой так, как показано на рис. 4, *в*. Если температура исследуемого образца и эталона одинакова, то термоЭДС такой дифференциальной термопары равна нулю. Когда в изучаемом образце начинаются процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, возникает некоторая разность температур  $\Delta T$  между образцом и эталоном, которая регистрируется в виде ненулевой величины ЭДС дифференциальной термопары. Обычно данные ДТА используют в сочетании с результатами термогравиметрического, масс-спектрометрического и дилатометрического исследования. Это позволяет, например, делать выводы об обратимости фазовых превращений, изучать явления переохлаждения, образование метастабильных фаз (в том числе короткоживущих). Математические соотношения между площадью пика на кривой ДТА и параметрами прибора и образца позволяют определять теплоту превращения, энергию активации фазового перехода, некоторые кинетические константы протекающих процессов, проводить полуколичественный анализ состава смесей. ДТА используют для построения фазовых диаграмм состояния систем с различным числом компонентов (физико-

химический анализ), для качественной оценки чистоты образцов, например, при сравнении разных партий сырья, для изучения радиационных эффектов в полимерных материалах по количеству запасенной энергии, эффективности катализаторов, теплоты полимеризации и др. Методы пирометрии применяют для измерения относительно высоких температур: для  $T > 1000$  °С эти методы являются основными, а при  $T > 3000$  °С – практически единственными методами измерения температуры. Методами пирометрии в промышленных и лабораторных условиях определяют температуру в печах и нагревательных установках, температуру расплавленных металлов и изделий из них. Так как при использовании метода не требуется контакта датчика измерительного прибора с телом, температура которого измеряется, то его можно применять для измерения очень высоких температур в пламени, нагретых газах и плазме (в том числе можно измерить температуру Солнца). Основное условие применимости методов пирометрии – излучение тела должно быть чисто тепловым, т. е. оно должно подчиняться закону излучения Кирхгофа. Твёрдые тела и жидкости при высоких температурах обычно удовлетворяют этому требованию, в случае же газов и плазмы необходима специальная проверка для каждого нового объекта или новых физических условий.

**2.2. Измерения тепловых эффектов** (калориметрия, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия) широко используются в химии твердого тела для изучения химических реакций, фазовых переходов, фазовых равновесий, фазовых диаграмм (рис. 5).

Существуют две разновидности калориметрии.

1. Изотермический или интегральный метод полного поглощения тепла с помощью адиабатических калориметров. Примером такого прибора является калориметр Кальве, в котором образец помещается в теплоизолирующую среду и практически все тепло от образца отводится через множество термопар. В результате повышается чувствительность измерения разности температур и удается измерить абсолютное значение поглощенной энергии с точностью до  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  Дж;

2. Неизотермические методы – дифференциальный термический анализ (ДТА), когда измеряется изменение температуры образца при линейном изменении температуры окружающей среды. Этот

метод был описан выше. Тепловые эффекты калибруются по стандартным веществам. Типичный вид кривой ДТА представлен на рис. 5. Каждый пик на кривой соответствует тепловому эффекту, обусловленному различными процессами, протекающими в исследуемом образце.

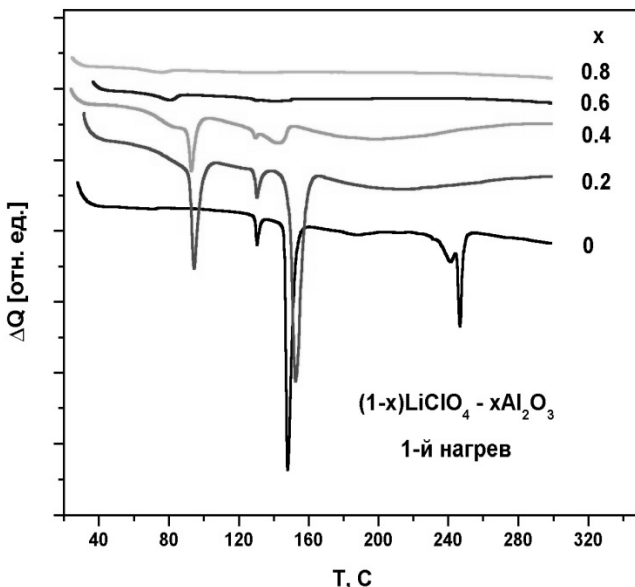


Рис. 5. Типичные кривые ДТА

**2.3. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)** близок по своей сути к методу ДТА. Для проведения исследования методом ДСК также используют два образца – исследуемый и эталонный, при этом отличается конструкция ячейки. В некоторых вариантах метода ДСК конструкция ячейки обеспечивает в ходе всего процесса программированного нагревания поддержание одинаковой температуры образца и эталона; этого добиваются путем подвода к образцу дополнительно тепла извне (или путем отвода тепла от образца, если тепловой эффект экзотермический) до достижения равенства температур исследуемого образца и эталона. Измерением количества подведенного тепла можно непосредственно определить из-

менение энтальпии исследуемого превращения. Иногда используется другая конструкция ячейки для ДСК, в которой, как и в случае ДТА, измеряется разность температур между исследуемым образцом и эталоном, однако гораздо более точно.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) используют для расчета термодинамических свойств твердых веществ, при изучении фазовых переходов и химических превращений. Метод может быть применен для оценки концентрации точечных дефектов при повышенных температурах и для изучения релаксационных процессов в кристаллах. Калориметрические методы позволяют измерить теплоемкость материалов.

**2.4. Метод одновременного измерения поглощения тепла и механических свойств.** К таким методам относится термогравиметрия или дериватография, когда при линейном изменении температуры измеряется поглощение тепла и изменение массы. Этот метод широко применяют в химии твердого тела для изучения химических реакций и фазовых равновесий. Результаты представляются в интегральном и дифференциальном виде, что позволяет определить с высокой точностью температуру, стадийность химических реакций, а также отличить реакции от фазовых превращений.

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Экспериментально получаемая кривая (рис. 6) зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о веществах, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и о составе конденсированного продукта, если таковой имеется. Этот метод является эффективным в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов. Метод используется для изучения фазовых переходов при плавлении, перестройке кристаллической структуры, кипении, возгонке и испарении; реакции дегидратации, диссоциации и разложения, окисления и восстановления, разрушения кристаллической решетки. Методом термогравиметрии можно определить теплоту адсорбции, полимеризации, количественно определить энтальпию химических и физических превращений.

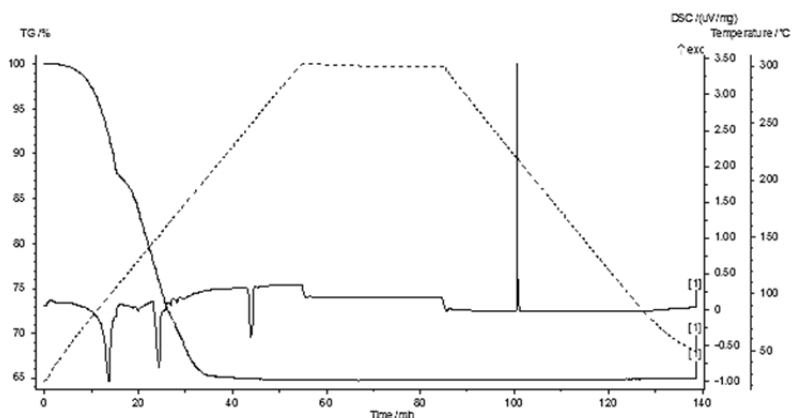


Рис. 6. Типичная термограмма, полученная с помощью метода термогравиметрии

Другой разновидностью этой группы методов является термомеханический анализ, когда при линейном изменении температуры измеряется изменение упругих свойств вещества. Метод очень чувствителен к фазовому состоянию и позволяет зафиксировать фазовый переход, например стеклование.

### 3. БАРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Обычно все эксперименты проводятся при атмосферном давлении (1 атм = 1 бар = 0,1 МПа). Однако существует много методик, в которых для исследований используются повышенные, пониженные давления или перепад давлений.

#### 3.1. Исследования при высоких давлениях.

Исследование веществ при высоких и сверхвысоких давлениях – перспективная область науки. Давление вызывает в веществах удивительные изменения. Многие вещества в нормальных условиях – изоляторы, но при высоком давлении они превращаются в полупроводники, а полупроводники могут приобрести свойства металлов. Металлическую



проводимость приобретают сера при ударном давлении около 23 ГПа, йод – при 13 ГПа. Теоретические расчеты показывают, что под давлением 200 ГПа твердый водород переходит в металлическое состояние. Исследования при высоких давлениях ценны не только для науки, но имеют большое практическое значение. Синтетические алмаз и боразон – превосходные материалы для режущих и шлифовальных инструментов. Искусственный кварц применяется в радиотехнике.

Обычно повышенные давления условно подразделяют на высокие (1...100 кбар) и сверхвысокие (выше 100 кбар). Высокие давления получают нагнетательными насосами, в автоклавах (за счет нагрева вещества в изолированном объеме), сжатием в гидравлических прессах или алмазных наковальнях. Сверхвысокие давления получают с помощью ударной волны, образующейся при взрыве. Для физико-химических исследований при высоких давлениях применяют установки с прозрачными наковальнями из алмазов, обеспечивающие давления до 200 ГПа и температуры до 1000 К. Такие установки компактны и могут поместиться на столике микроскопа. Нагрев образца осуществляют лазерным лучом. Для измерения давления внутрь аппарата помещают кристалл рубина и следят за спектром люминесценции, при этом положение максимума спектра изменяется пропорционально увеличению давления. Помимо визуального наблюдения эти аппараты позволяют проводить исследования веществ методами УФ, ИК, рентгеновской и гамма-резонансной спектроскопии. Для достижения давлений в 100...200 ГПа при температурах до 1500 К используют установки, в которых совмещаются конструкционные приемы аппаратов в форме цилиндра с поршнем или наковальни (рис. 7).

Давление в образце создается при вдавливании конических пуансонов с помощью пресса. Достоинство аппаратов – сравнительно большой объем рабочего пространства, недостаток – сложность в изготовлении. Для экспериментов в условиях высоких давлений и деформаций сдвига используют аппаратуру, имеющую форму наковальни. Между наковальнями помещается слой твердой реакционной смеси, в котором создается давление при сжатии наковален с помощью пресса. Заданная деформация сдвига производится поворотом одной из наковален на определенный угол. Высокие давления используются в химической промышленности в таких процессах, как производство синтетических алмазов (5...6 ГПа), синтез боразона (6...8 ГПа), полимеризация этилена (120...320 МПа), гидротермальный синтез минералов

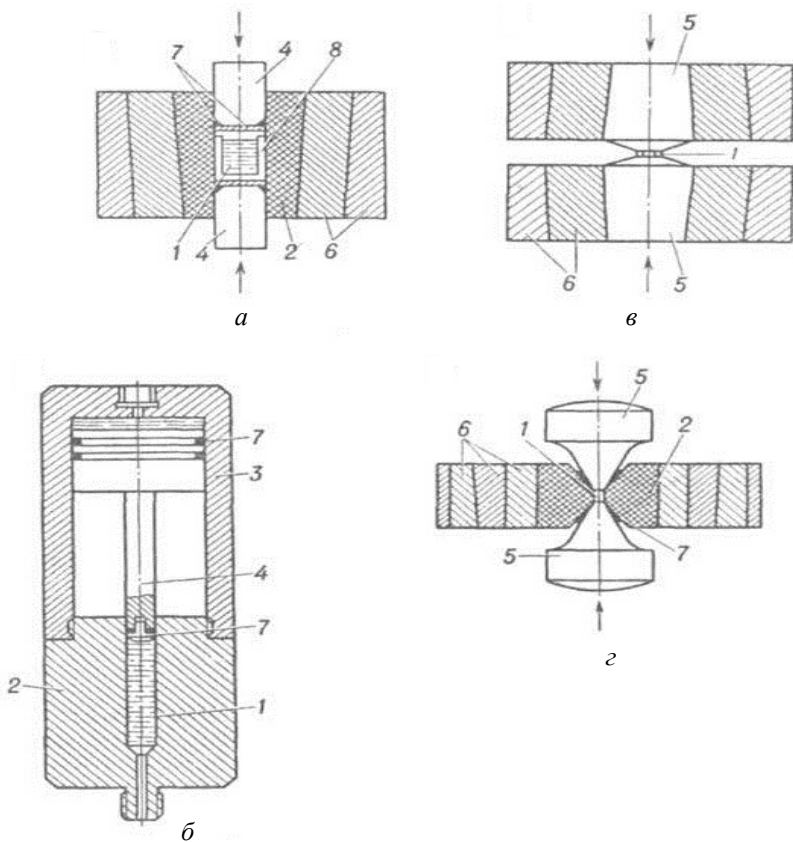


Рис. 7. Схема установок, применяемых для физико-химических исследований при высоких давлениях:

*а* – цилиндр со штоками; *б* – мультипликатор; *в* – аппаратура типа наковален; *г* – устройство с коническими пуансонами: 1 – исследуемое вещество; 2 – цилиндр высокого давления; 3 – цилиндр низкого давления; 4 – штоки; 5 – пуансоны; 6 – поддерживающие кольца; 7 – уплотнения; 8 – ампула с веществом (<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html>)

(до 300 МПа), гидрогенизация угля (до 70 МПа), синтез метанола (30 МПа) и аммиака (30 МПа), гидрокрекинг (5...20 МПа) и др. При проведении химических процессов в присутствии жидких фаз высокие давления (500...1500 МПа) используют для сокращения продолжительности химических превращений. Это особенно важно в том слу-

чае, когда скорость реакции при атмосферном давлении низка, а повышать ее путем нагрева реакционной смеси нежелательно из-за возможности возникновения побочных реакций или нестойкости реагентов (продуктов) реакции. Синтез при высоких давлениях проводят обычно тогда, когда необходимо увеличить выход целевого продукта. Для измерения давлений используют манометры и пьезодатчики. Высокие и сверхвысокие давления измеряют методом ИК-спектроскопии по сдвигу полос поглощения характеристических колебаний калиброванного вещества.

Известны методики, позволяющие исследовать под давлением различные свойства кристаллов – кристаллическую структуру, фазовые переходы, сжимаемость, проводимость.

**3.2. Исследования при низких давлениях.** Давление существенно ниже атмосферного  $p < 10^5$  Па (760 тор) называется вакуумом. Различают низкий (форвакуум  $10^5 \dots 10^1$  Па, или  $10^2 \dots 10^{-2}$  торр), средний ( $10^1 \dots 10^{-2}$  Па, или  $10^{-2} \dots 10^{-5}$  тор) и высокий вакуум (ниже  $10^{-2}$  Па, или  $10^{-5}$  тор). Низкий вакуум получают с помощью механических и водоструйных насосов. Для получения среднего и высокого вакуума используют специальные диффузионные, турбомолекулярные, криоадсорбционные и магнитноразрядные вакуумные насосы. Давление в вакууме измеряют с помощью манометров, пьезодатчиков, термопарных измерителей (форвакуум) и ионизационных измерителей (средний и высокий вакуум). Метод измерения стационарного давления газа над твердым веществом (тензиметрия) используется для изучения фазовых равновесий по изменению равновесного давления, исследования кинетики газовой выделения при твердофазных реакциях, для изучения процессов физической и химической адсорбции-десорбции и оценки величин удельной поверхности материалов. Для измерения концентрации химических веществ в вакууме можно применять метод масс-спектрометрии, включающий в себя ионизацию молекул анализируемого вещества и разделение ионов в магнитном поле. Этот метод обладает рекордной чувствительностью ( $\sim 10^{-14}$  г). Существует метод вторичной масс-спектрометрии, когда поверхность образца бомбардируется ионным пучком, при этом поверхностный слой уносится в камеру масс-спектрометра и анализируется. Метод позволяет производить послойный элементный анализ вблизи поверхности образца.



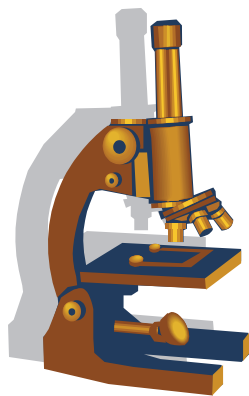
**3.3. Другие барические методы.** Одним из наиболее широко используемых методов, основанных на регистрации перепада давлений, является газовая хроматография. Основным измерительным блоком прибора обычно служит катарометр – высокочувствительный датчик перепада давления. Газ, выделяющийся из образца, смешивается с газом-носителем и пропускается через хроматографическую колонку, наполненную адсорбентом. Различные газы проходят через колонку с разной скоростью, что приводит к разделению газовой смеси на составляющие, что позволяет с помощью катарометра измерить концентрации отдельных газов. Хроматография широко используется для анализа газовых продуктов реакций.

Методы масс-спектрометрии и хроматографии могут быть использованы для анализа газов, выделяющихся из образца, например при контролируемом нагревании. На этом принципе основан метод термопрограммируемой десорбции, часто применяемой для оценки реакционной и адсорбционной способности поверхности твердых тел.

## 4. МИКРОСКОПИЯ

Микроскопия – это прямое наблюдение за микрообъектами. Методы микроскопии основаны на законах классической геометрической оптики, когда используются только эффекты отражения, преломления, поглощения и рассеяния света. Основными рабочими элементами микроскопа обычно служат линзы и призмы (рис. 8). Методы оптической микроскопии используют для изучения морфологии кристаллов, реагентов, продуктов; для исследования линейных дефектов, границ раздела фаз и для наблюдения непосредственно (*in situ*) за кинетикой протекания различных процессов (химических реакций, фазовых переходов и т. д.).

Кроме оптической микроскопии, существуют и другие методы микроскопии, в которых используются другие принципы визуализации объекта наблюдения.



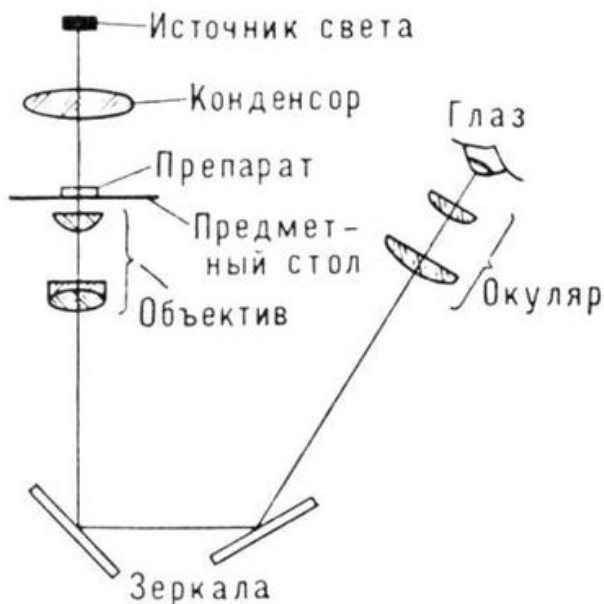


Рис. 8. Принципиальная оптическая схема микроскопа  
 (<https://e-libra.su/read/453360-bol-shaya-sovetskaya-enciklopediya-mi.html>)

**4.1. Оптическая микроскопия** – традиционный способ непосредственного наблюдения в микроскоп за объектом. Обычно источником освещения является видимый свет. Существует несколько видов микроскопии. Например, в поляризационной микроскопии (метод фазового контраста) используется поляризованный свет, полученный пропусканием света через специальный кристалл – поляризатор. В этом случае можно получить информацию об анизотропии объекта. Параллельно с прямым наблюдением можно исследовать и интерференционную картину (аналог колец Ньютона, интерференционный контраст), которая несет информацию о неоднородности объекта по толщине.

**4.2. Оптическая микроскопия с другими источниками света.** Вместо видимого света можно использовать и другие источники. Например, если в качестве источника применять УФ-излуче-

ние, а объект наблюдать через определенный световой фильтр, то можно получить изображение объекта в данной области спектра. Примером такого метода служит люминесцентная микроскопия, которая обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-10}$  г !) и может быть использована для изучения распределения люминесцирующих центров по поверхности кристалла. Имеются аналоги этого метода, использующие ИК-излучение – ИК- или КР-микроскопия, в которых регистрация изображения производится фотоприемником, настроенным на определенную длину волны в области колебательного спектра. Метод позволяет изучать пространственное распределение функциональных групп (центров) по образцу. Существует метод рентгеновской топографии, когда в качестве источника применяют рентгеновские лучи. Наиболее известной модификацией этого метода является радиография (когда в качестве детектора служит фотоприемник или фотопленка), известная в медицине как флюорография. Источником может быть и сам объект, если он содержит излучающие центры. Такой метод радиографии широко известен в химии для исследования диффузии радиоактивных изотопов. Методы оптической микроскопии отличаются простотой аппаратного исполнения, доступностью полученной информации и могут быть применены для изучения морфологии кристаллов, продуктов и реагентов, для исследования линейных дефектов, границ раздела фаз, а также для непосредственного наблюдения за протеканием различных процессов (химических реакций, фазовых переходов и т. д.) в кристаллах и гетерогенных системах. Ограничением оптических методов является относительно невысокое разрешение, определяемое длиной волны видимого света 0.4...0.7 мкм.

**4.3. Электронная микроскопия.** Волновым источником излучения для микроскопии могут быть электроны. Характерная длина волны свободных электронов определяется их кинетической энергией и может изменяться в зависимости от величины приложенного электрического поля.

Поток электронов можно сфокусировать магнитным полем с помощью «электромагнитных линз» (рис. 9). В результате чего можно добиться гораздо большего разрешения, чем в обычных методах оптической микроскопии. Различают два основных метода электронной микроскопии (ЭМ): сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

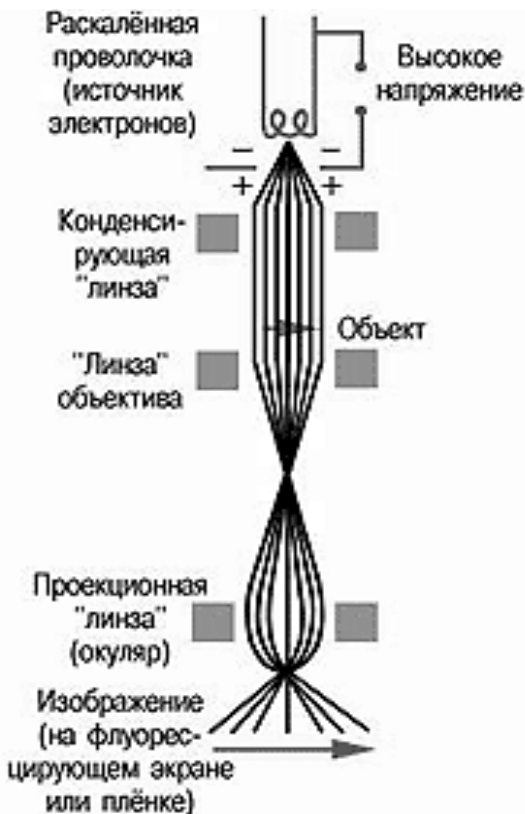


Рис. 9. Схема электронного микроскопа

**4.4. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ)** является прямым аналогом оптической микроскопии, работающей на отражение, но она обладает более высоким разрешением до 1 нм. Современные приборы дают возможность исследования локального химического состава методами рентгеновской и электронной спектроскопии. Изображение в этом типе приборов формируется тонким пучком – электронным зондом, сканирующим за определенное время заданную площадь поверхности образца. Сканирование может осуществляться отклонением пучка электронов в двух взаимно перпендикулярных направлениях в переменном электростатическом или электромагнитном

поле с помощью отклоняющих электромагнитных катушек. Острый электронный пучок в оптической системе растрового электронного микроскопа получается уменьшением электронными линзами наименьшего сечения пучка, сформированного электронной пушкой. При взаимодействии с поверхностью образца электроны пучка частично рассеиваются в обратном направлении и одновременно вызывают вторичную эмиссию электронов. Вторичные и рассеянные объектом электроны регистрируются соответствующими датчиками, а электронная схема прибора преобразует после усиления интенсивность регистрируемых электронов в интенсивность луча электронно-лучевой трубки. Поскольку луч, формирующий изображение на экране этой трубки, отклоняется синхронно с отклонением первичного пучка электронов, на экране возникает светящееся изображение сканируемой площади объекта (рис. 10).

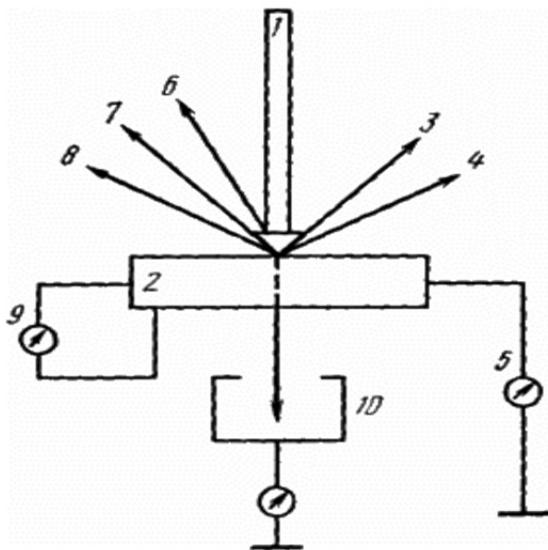


Рис. 10. Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом:

1 – электронный пучок; 2 – образец, 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны; 5 – ток поглощенных электронов; 6 – катодолуминесценция; 7 – рентгеновское излучение; 8 – Оже-электроны; 9 – наведенный ток; 10 – прошедшие электроны

(<http://elmic.narod.ru/microscopy02.html>)

В каждой точке облучаемой поверхности происходит взаимодействие электронов пучка *1* с веществом, в результате чего возникает ряд эффектов: образуются отраженные электроны *3*, вторичные электроны *4*, рентгеновское *7* и другие излучения. Эти эффекты служат основой для получения разнообразной информации: о рельефе поверхности образца *2*, химическом составе и кристаллографической ориентации объемов, прилегающих к поверхности. Электроны, испускаемые веществом, улавливаются специальными датчиками и после усиления используются для управления яркостью электронно-лучевой трубки, на экране которой формируется изображение. При этом каждой точке на поверхности образца *2* соответствует определенная точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость каждой точки на экране определяется интенсивностью сигнала из соответствующей точки образца. Интенсивность сигналов изменяется при сканировании электронного зонда по поверхности образца. Это обеспечивает контраст в изображении разных участков поверхности на экране электронно-лучевой трубки. Принципиальная схема СЭМ представлена на рис. 11, где можно выделить следующие основные системы: электронно-оптическую *1–10*, предназначенную для формирования электронного зонда и его сканирования по поверхности образца *14*, и систему, формирующую изображение *11–18*. СЭМ снабжен вакуумной автоматизированной системой и устройствами точной механики (шлюзы, держатели образцов и пр.). Основная область применения СЭМ – анализ рельефа поверхности и изломов (фрактография).

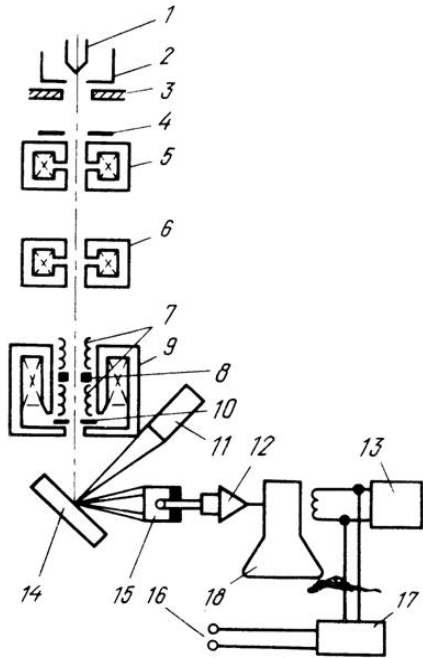
Метод СЭМ имеет существенные преимущества по сравнению с обычной микроскопией. В связи с тем что изображение обычно формируется с помощью отраженных электронов, зона выхода которых ограничена малой областью вокруг места попадания первичных электронов, достигается высокая разрешающая способность. Это позволяет исследовать мельчайшие детали рельефа поверхности, а также обеспечивает более высокую резкость в сочетании с наглядностью изображения, что дает возможность исследовать объекты с сильно развитой поверхностью (рис. 12).

Подготовка образцов для исследования с помощью СЭМ не вызывает трудностей. Основное требование к образцу – соответствие его размеров размерам камеры для образцов в приборе. Кроме того, необходимо, чтобы поверхность, предназначенная для исследования, была чистой. Очистку образцов от загрязнений осуществляют с помощью различных растворителей в ультразвуковой камере в сочетании

Рис. 11. Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (СЭМ):

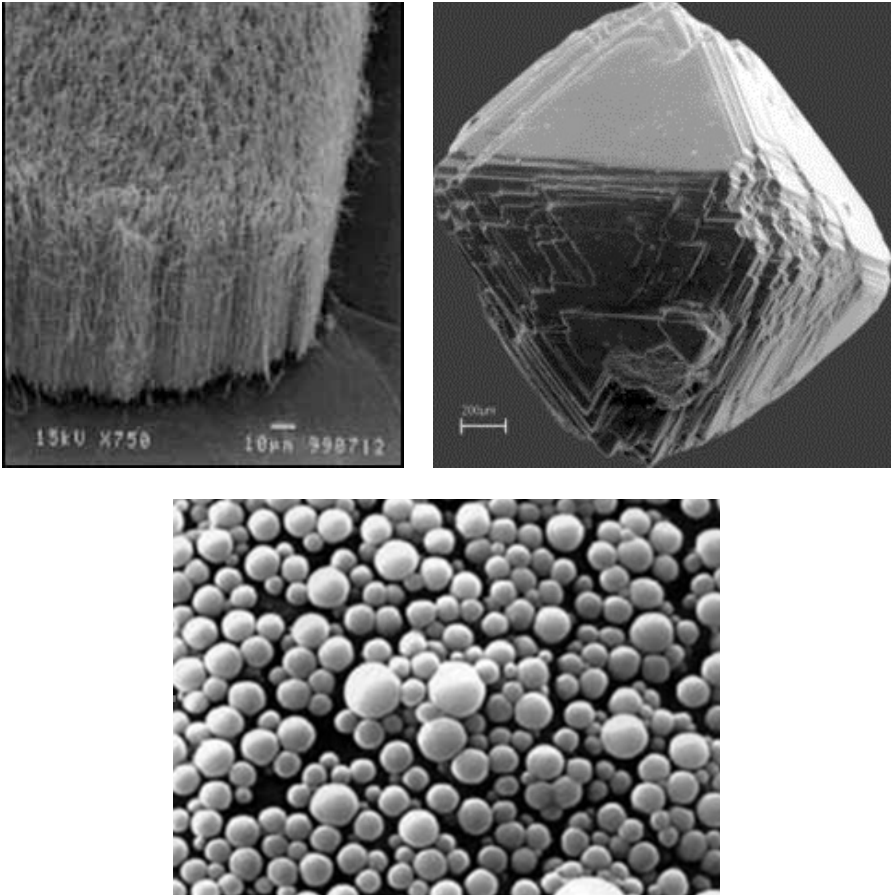
1 – катод; 2 – фокусирующий электрод; 3 – анод; 4 – ограничивающая диафрагма; 5 – первая конденсорная линза; 6 – вторая конденсорная линза; 7 – отклоняющие катушки; 8 – стигматор; 9 – конечная (объективная) линза; 10 – диафрагма, ограничивающая размер пучка; 11 – детектор рентгеновского излучения; 12 – усилитель фотоумножителя; 13 – генераторы развертки; 14 – образец; 15 – детектор вторичных электронов; 16 – подача сигнала на отклоняющие катушки; 17 – управление увеличением; 18 – электронно-лучевая трубка

<https://pandia.ru/text/77/373/28734-5.php>



с осторожной механической очисткой. СЭМ можно использовать для исследования структуры сплавов, характера распределения частиц по форме и размерам. В этом случае образцы для исследования готовят так же, как для наблюдения с помощью обычного металлографического микроскопа. Методом СЭМ изучают микроструктуру (микротопографию) материала: шероховатость поверхности материалов, рельеф поверхности разрушенного образца в области излома после испытаний (метод фрактографии), и по виду излома можно судить о характере и энергоёмкости процесса разрушения. С помощью СЭМ изучают поверхность металлоконструкций с целью обнаружения микротрещин; проводят количественную оценку шероховатости поверхности металла специальными профилограммами, основанными на измерении тока отраженных электронов; изучают кинетику роста трещины в образце и отвечают на вопросы, где зародилась магистральная трещина, каково направление и скорость ее распространения; изучают влияние фазовых выделений на механизмы разрушения; исследуют связь микротопографии изломов образцов с исходной структурой для выявления мест

предпочтительного зарождения и распространения трещин, а также морфологию фазовых составляющих и их объемную конфигурацию на поверхности травленных микрошлифов и изломов.



*Рис. 12. Электронно-микроскопические снимки различных объектов [https://traditio.wiki/Углеродные\\_нанотрубки](https://traditio.wiki/Углеродные_нанотрубки), <http://netref.ru/allotropiya-ugleroda.html>*

Метод СЭМ имеет и ряд ограничений, таких как использование высокого или среднего вакуума (иначе электроны будут рассеиваться в электронной трубке и «не долетят» до образца), накопление вторичных



электронов на поверхности, которые искажают изображение, особенно в диэлектриках. В этом случае на поверхность наносят металлические покрытия.

**4.5. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ),** или электронная микроскопия высокого разрешения, – метод, основанный на анализе изображения, возникающего при прохождении электронов сквозь объект. Метод обладает наиболее высоким пространственным разрешением из всех известных в мире (до 0.1 нм) и позволяет увидеть атомные плоскости в кристаллах, дефекты, несовершенства кристаллической решетки, морфологию и детали структуры границ раздела фаз. Дополнительным существенным преимуществом ПЭМ является возможность исследования кристаллической структуры методами дифракции электронов. При этом можно получить дифракционную картину с объема  $10 \times 10 \times 10$  нм с одновременным анализом локального химического состава методами рентгеновской и электронной спектроскопии. ПЭМ работает по схеме проходящих электронных лучей в отличие от светового металлографического микроскопа, в котором изображение формируется отраженными световыми лучами. Источник света в электронном микроскопе заменен источником электронов, вместо обычной оптики используются электромагнитные линзы (для преломления электронных лучей). ПЭМ состоит из электронной пушки – устройства для получения пучка быстрых электронов и системы электромагнитных линз.

Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  Па. Принципиальная оптическая схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 13. В электронной пушке находится катод 1 – вещество, испускающее электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем и пролетают через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) 2 электронные лучи, проходящие через объект 3, рассеиваются и далее фокусируются линзой-объективом 4, формирующей первичное изображение 5 просвечиваемой электронами части объекта. Линза-объектив дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективом промежуточная линза создает промежуточное изображение с небольшим

увеличением (обычно до 10 раз) в предметную плоскость 6 проекционной линзы 7, а проекционная линза формирует окончательное сильно увеличенное (еще приблизительно в 100 раз) изображение.

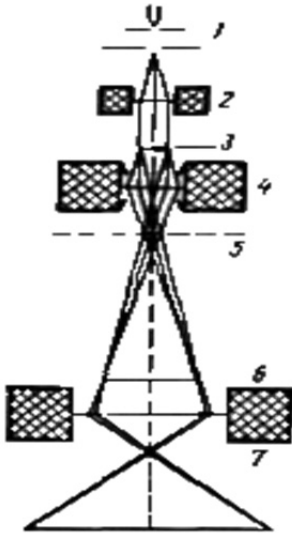


Рис. 13. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа:

1 – источник излучения; 2 – конденсор; 3 – объект; 4 – объектив; 5 – первичное промежуточное изображение; 6 – вторичное промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

<http://www.elmic.narod.ru/microscopy01.html>

Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз (рис. 14).

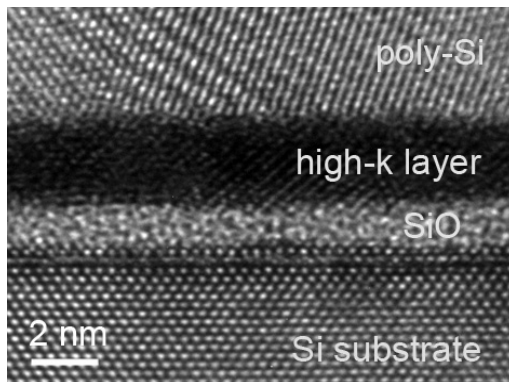


Рис. 14. Снимок ПЭМ гетероструктуры на кремниевой подложке

В связи с тем что обычные микрошлифы не пригодны для исследования структуры металлов и сплавов с помощью просвечивающего электронного микроскопа, необходимо готовить специальные очень тонкие, прозрачные для электронов объекты. Такими объектами являются реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (косвенный метод электронно-микроскопических исследований металлов и сплавов) или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (прямой метод электронно-микроскопических исследований). Реплика должна полностью воспроизводить рельеф поверхности микрошлифа. Схема воспроизведения рельефа поверхности микрошлифа репликой показана на рис. 15. Толщина реплики должна быть порядка 0,01 мкм. Реплики могут быть одноступенчатыми (слепки непосредственно с исследуемой поверхности) или двухступенчатыми (сначала получают отпечаток поверхности, на который наносят реплику, копирующую рельеф поверхности первого отпечатка). Одноступенчатые реплики готовят путем распыления вещества (углерода, кварца, титана и других веществ) в вакуумированной испарительной камере (ВУИ) и осаждения его на поверхность шлифа.

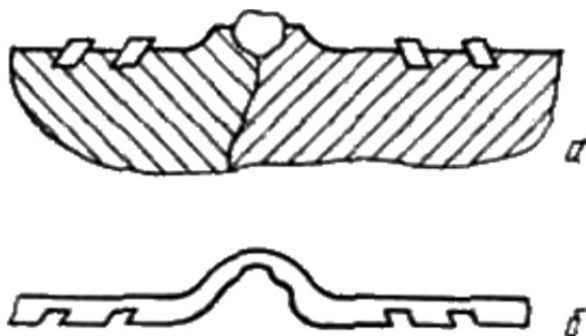


Рис. 15. Схема получения электронномикроскопических препаратов (реплик):

*a* – исходный образец в поперечном сечении; *б* – реплика  
<http://www.elmic.narod.ru/doc/book-EM.pdf>

Для изготовления углеродных реплик на поверхность шлифа в испарительной камере напыляют углерод с угольных стержней, нагретых пропуском тока. Пары углерода конденсируются на поверхности

шлифа и образуется тонкая углеродная пленка (реплика). Полученные путем распыления вещества реплики позволяют воспроизводить даже самые мелкие детали рельефа поверхности исследуемого образца. В качестве реплики для ряда материалов (алюминия и его сплавов, меди и др.) можно использовать оксидную пленку, которая создается на подготовленной поверхности образца путем анодирования в соответствующем растворе. Применяют также лаковые реплики, которые получают нанесением на поверхность шлифа тонкого слоя лака (4 %-го раствора коллодия в амилацетате). При изготовлении двухступенчатой реплики в качестве материала для первой ступени можно использовать, например, отмытую от фотоэмульсии фотографическую или рентгеновскую пленку. Ее размягчают в ацетоне и накладывают на исследуемую поверхность образца под некоторым давлением. После высыхания такой отпечаток осторожно механически снимают с поверхности и на полученный оттиск напыляют в вакууме определенное вещество, например углерод. Затем подложку (фотопленку) растворяют в ацетоне, а реплику промывают и подвергают исследованию. Наибольшую информацию о структуре металла дает прямой метод электронно-микроскопического исследования, когда объектом служит тонкая металлическая фольга. Фольгу чаще всего изготавливают следующим образом. Из образца, подлежащего изучению, вырезают круглую заготовку диаметром 3 мм и толщиной 0,2...0,3 мм, которую затем шлифуют до толщины 0,1...0,15 мм. Окончательное утонение пластинки осуществляют химическим или электролитическим (наиболее частый случай) полированием в подходящем реактиве (по химическому составу, температуре). Подготовленную пластинку погружают в электролит в качестве анода. Катодами служат две металлические пластинки, расположенные по обе стороны от образца (фольги). Электрополирование при оптимальном соотношении тока и напряжения продолжают до появления в центральной части полируемой пластинки одного или нескольких небольших отверстий (диаметром 0,2...0,8 мм). По краям таких отверстий участки фольги становятся наиболее тонкими и могут быть использованы для просмотра в электронном микроскопе. При рассмотрении реплик и фольг под электронным микроскопом при больших увеличениях вид микроструктуры значительно изменяется. Поэтому для правильной расшифровки структуры необходимо начинать исследование с небольших увеличений, постепенно переходя к более высоким. Для металлофизических исследований обычно используют микроскопы с ускоряющим напряжением 100...200 кВ, поз-

воляющие просвечивать электронными лучами объекты толщиной 0,2...0,4 мкм (предельная толщина зависит от атомной массы материала). С увеличением ускоряющего напряжения возрастает проникающая способность электронов, что дает возможность изучать объекты большей толщины. Ограничениями метода ПЭМ являются необходимость использования высокого вакуума и необходимость работы с очень тонкими объектами. Для этого приходится либо делать тонкие срезы микротомом, либо искать на краях порошинок удачные для съемки тонкие участки. Кроме того, так как энергия электронов высока, то происходит разогрев образца, что ограничивает область применимости метода. Электронный микроскоп высокого разрешения – исключительно дорогой прибор, требующий высокой квалификации обслуживающего персонала. Однако несмотря на указанные ограничения, электронная микроскопия дает уникальную прямую информацию о морфологии, структуре и химическом составе объекта на микро- и наноровне, что делает этот метод незаменимым во многих областях химии твердого тела.

Если сканирующая (растровая) электронная микроскопия может объяснить, как произошло разрушение в исследуемом материале изделия, как металлическая поверхность детали откликается на термопластическое воздействие внешней среды, то просвечивающая электронная микроскопия может объяснить, почему это происходит, как этому способствует структурно-фазовое состояние материала. Методом просвечивающей электронной микроскопии проводятся дифракционные исследования, с помощью которых можно изучать кристаллическую структуру исследуемых металлов и сплавов, в частности: определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз (рис. 16); определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей; изучать строение границ зерен; определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен; определять углы разориентировки между зернами, субзернами; изучать плотность и распределение дислокаций в материалах изделий; изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах; изучать влияние технологических факторов (прокатки,ковки, шлифовки, сварки и т. д.) на структуру конструкционных материалов.

Задача создания сплава с заданными механическими свойствами подразумевает создание материала с нужной внутренней структурой, поскольку практически все механические свойства являются структурно-чувствительными и обусловлены изменением внутреннего строения

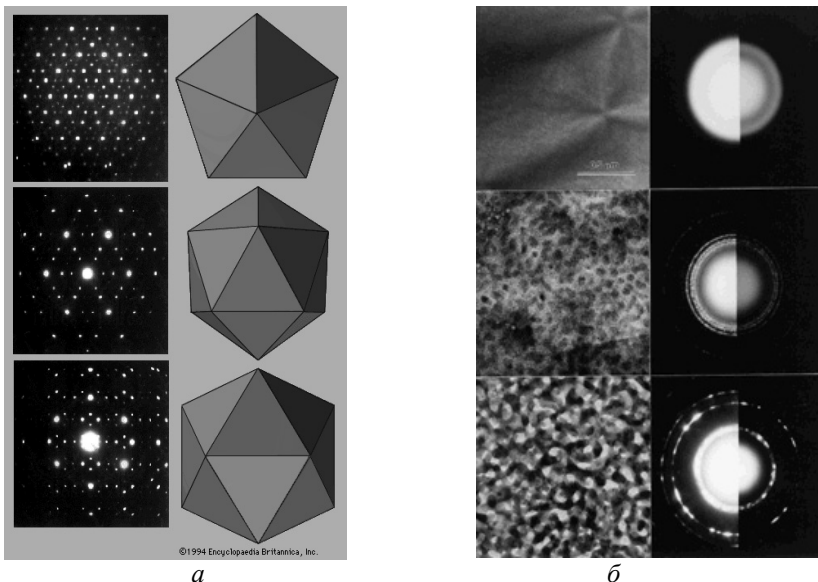


Рис. 16. Структура частиц, упакованных в полиэдры и соответствующие расчетные дифракционные картины (а); реальные изображения и дифракционные картины, полученные с помощью ПЭМ (б)

[https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/microscopy/research/course/introductory/further\\_reading/jeremys\\_dec9\\_lecture\\_2014.pdf](https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/microscopy/research/course/introductory/further_reading/jeremys_dec9_lecture_2014.pdf)

материала на макро-, микро- и субмикроскопическом уровне. Изучение микротопографии поверхности и внутренней структуры конструкционных материалов является одним из наиболее эффективных приложений мощных современных и быстро развивающихся методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

**4.6. Зондовая микроскопия.** Этот класс методов отличается тем, что вместо источника излучения используется зонд, чувствительный к состоянию поверхности. Например, в методе туннельной микроскопии зондируется электрический потенциал поверхности, в ионной микроскопии изображение получается за счет потока ионов, эмитированных с острого зонда. В последнее время получил широкое распространение метод атомной силовой микроскопии (зондовой микроскопии). Роль зонда в данном случае играет пьезодатчик (кантилевер), имеющий вид иглы, который с высокой точностью измеряет силу

электростатического взаимодействия иглы с поверхностью. Метод дает возможность измерить с высокой точностью (менее 1 нм) профиль поверхности, например увидеть атомные ступени на поверхности монокристалла. В современных приборах достигнуто разрешение 10 нм вдоль поверхности. Созданы кантилеверы, позволяющие измерять локальную проводимость, магнитную восприимчивость и упругие модули поверхности, а также строить картины пространственного распределения этих характеристик по плоскости объекта. Метод прост (можно работать на воздухе, в растворах), относительно дешев, интенсивно развивается и очень перспективен (рис. 17). С помощью системы

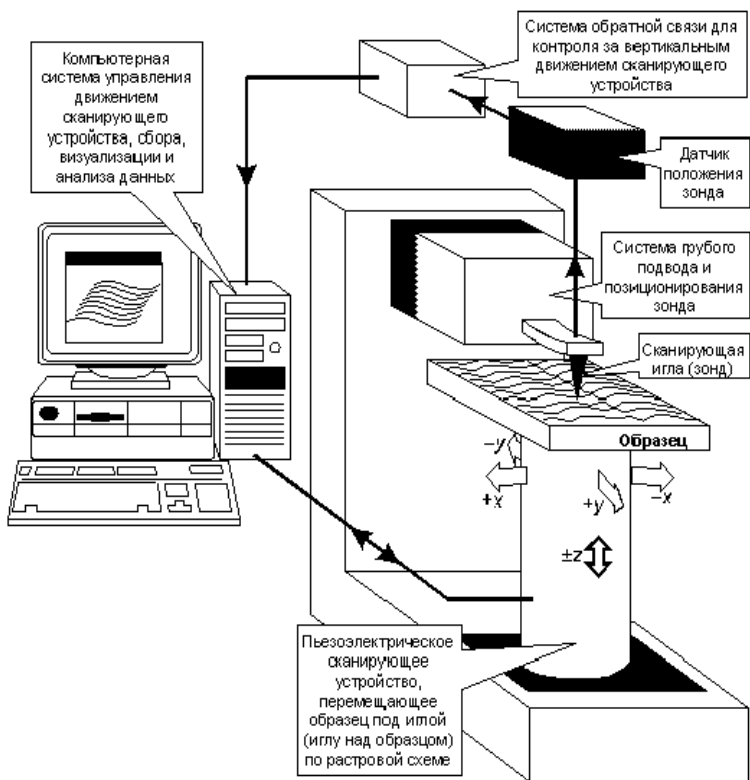


Рис. 17. Обобщенная структурная схема сканирующего зондового микроскопа

(<https://pandia.ru/text/78/034/19602.php>)

грубого позиционирования измерительный зонд подводится к поверхности исследуемого образца. При приближении образца и зонда на расстояние менее сотен нанометров зонд начинает взаимодействовать с поверхностными структурами анализируемой поверхности. Перемещение зонда вдоль поверхности образца осуществляется с помощью сканирующего устройства, которое сканирует поверхность иглой зонда. Обычно эта игла представляет собой трубку из пьезокерамики, на поверхность которой нанесены три пары разделенных электродов. Под действием приложенных к пьезотрубке напряжений  $U_X$  и  $U_Y$  она изгибается и обеспечивает тем самым перемещение зонда относительно образца по осям  $X$  и  $Y$ , под действием напряжения  $U_Z$  – сжимается или растягивается, что позволяет изменять расстояние игла–образец. Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию зонда относительно образца и через систему обратной связи передает данные о ней в компьютерную систему, управляющую движением сканера.

Для регистрации сил взаимодействия зонда с поверхностью обычно используют метод, основанный на регистрации отклонения луча полупроводникового лазера, отраженного от кончика зонда. В микроскопах такого типа отраженный пучок света падает в центр двух- или четырехсекционного фотодиода, включенного по дифференциальной схеме. Дифференциальным методом регистрации отклонения отраженного лазерного луча можно регистрировать отклонение консоли величиной всего  $10^{-2}$  нм. Компьютерная система служит как для управления сканером, так и для обработки данных от зонда, анализа и отображения результатов исследования поверхности. Как видим, структура микроскопа довольно проста. Основной интерес вызывает взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью. Именно тип взаимодействия, используемый конкретным сканирующим зондовым микроскопом, определяет его возможности и сферу применения. Первым прототипом СЗМ стал сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), изобретенный в 1981 г. учеными исследовательской лаборатории ИВМ в Цюрихе Герхардом Биннигом и Хайнрихом Рёерером. С помощью этого микроскопа впервые были получены реальные изображения поверхностей с атомарным разрешением. Как следует из названия, одним из основных элементов сканирующего зондового микроскопа является зонд. В СТМ в качестве его используется острая проводящая игла, закрепленная на гибкой консоли (рис. 18).



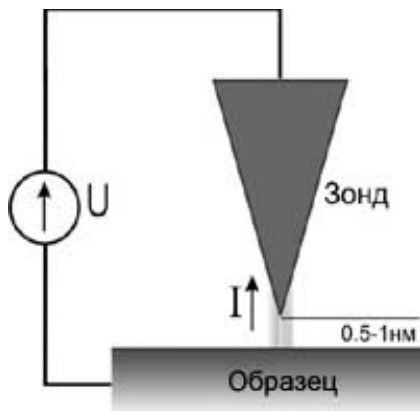


Рис. 18. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа

(<https://ppt4web.ru/biologija/sovremennaja-zondovaja-mikroskopija.html>)

Если между иглой и образцом приложить напряжение смещения, то при приближении острия иглы к образцу на расстояние порядка  $1\text{ нм}$  между ними возникает ток туннелирования, величина которого зависит от расстояния «игла–образец», а направление – от полярности напряжения. При удалении острия иглы от исследуемой поверхности туннельный ток уменьшается, а при приближении возрастает. Таким образом, с помощью данных о туннельном токе в некотором множестве точек поверхности можно построить изображение топографии поверхности. В зависимости от измеряемого параметра – туннельного тока или расстояния между иглой и поверхностью – возможны два режима работы сканирующего туннельного микроскопа. В режиме постоянной высоты острие иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется в зависимости от расстояния до него (рис. 19, а). Информационным сигналом в этом случае служит величина тока туннелирования, измеренная в каждой точке сканирования поверхности образца. На основе полученных значений туннельного тока воспроизводится структура поверхности.

В режиме постоянного тока система обратной связи микроскопа обеспечивает постоянство тока туннелирования путем подстройки расстояния «игла–образец» в каждой точке сканирования (рис. 19, б). С помощью этой системы отслеживаются изменения туннельного тока

и осуществляется управление напряжением, приложенным к сканирующему устройству, таким образом, чтобы компенсировать эти изменения. Другими словами, при увеличении тока система обратной связи отдаляет зонд от образца, а при уменьшении – приближает его. В этом режиме изображение строится на основе данных о величине вертикальных перемещений сканирующего устройства. Оба режима имеют свои достоинства и недостатки. В режиме постоянной высоты можно быстрее получить результаты, но только для относительно гладких поверхностей.

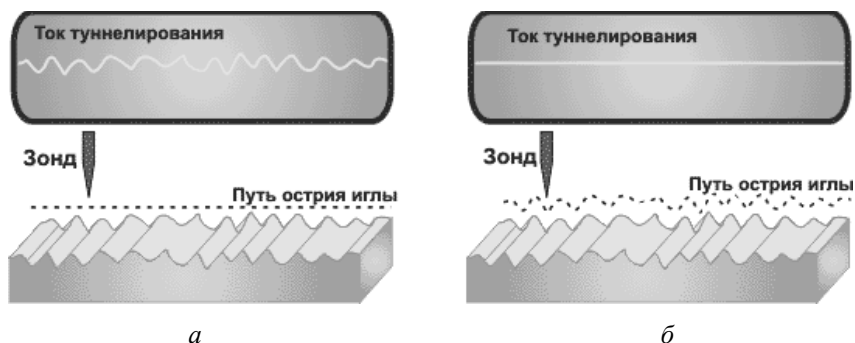


Рис. 19. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа:

*а* – в режиме постоянной высоты; *б* – в режиме постоянного тока  
<https://translate.academic.ru/сканирующий%20туннельный%20микроскоп/ru/xx/>

В режиме постоянного тока возможно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но эти измерения занимают больше времени. Из-за высокой чувствительности сканирующие туннельные микроскопы дали человечеству возможность увидеть атомы проводников и полупроводников. Однако в силу конструктивных ограничений на СТМ невозможно получить изображение непроводящих материалов. Кроме того, для качественной работы туннельного микроскопа необходимо выполнение ряда весьма строгих условий, в частности работы в вакууме и специальной подготовки образца. Таким образом, зондовый метод, созданный Биннигом и Рёерером, имеет много ограничений.

Спустя пять лет Герхард Биннинг совместно с Калвином Куэйттом и Кристофером Гербером изобрел новый тип микроскопа, названный ими атомно-силовым микроскопом (АСМ), за что в том же 1986 г.

Г. Бинниг и Х. Рёер были удостоены Нобелевской премии в области физики. Новый микроскоп позволил устранить недостатки своего предшественника. С помощью АСМ можно получать изображения поверхности как проводящих, так и непроводящих материалов с атомарным разрешением, причем не в вакууме, а в обычных условиях. Дополнительным преимуществом атомно-силовых микроскопов является возможность наряду с измерениями топографии поверхностей визуализировать их электрические, магнитные, упругие и другие свойства. Возникает вопрос: за счет чего же это достигается? В основе работы атомно-силовых микроскопов лежит силовое взаимодействие зонда с поверхностными атомами, а не эффект туннелирования электронов. По мере приближения иглы к поверхности атомы иглы начинают все сильнее притягиваться к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, емкостные или туннельные сенсоры (рис. 20). В АСМ зонд сканирует вдоль осей  $X$  и  $Y$  и получают изображение профиля поверхности. В сравнении со сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от СЭМ, который дает псевдотрехмерное изображение поверхности образца, АСМ дает возможность получить истинно трехмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы СЭМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в объеме жидкости. Это открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. В принципе АСМ способен дать даже более высокое разрешение, чем СЭМ.

Так, было отмечено, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

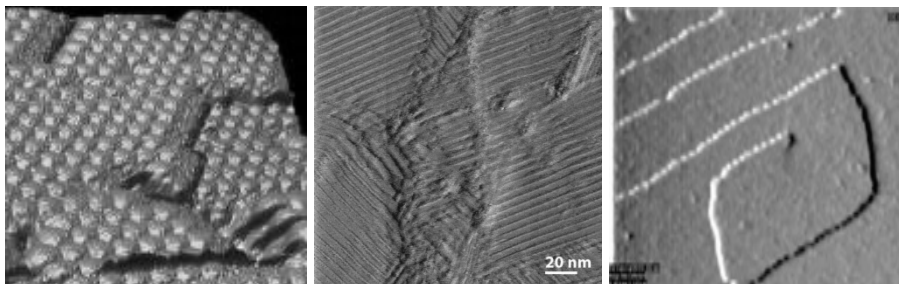


Рис. 20. Снимки, полученные с помощью атомной силовой микроскопии

<https://physics.aps.org/articles/v5/106>

К недостаткам АСМ при его сравнении с СЭМ следует отнести небольшой размер поля сканирования: СЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости, в то время как у АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка  $150 \times 150$  мкм<sup>2</sup>. Еще одна проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда. При неправильном выборе зонда на получаемом изображении могут появиться артефакты. Обычный АСМ не в состоянии сканировать изображения так же быстро, как это делает СЭМ. Для получения изображения методом АСМ, как правило, требуется несколько минут, в то время как СЭМ способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Достаточно медленная скорость развертки АСМ часто приводит к появлению на изображении искажений, вызываемых тепловым дрейфом, ограничивая тем самым возможности микроскопа при точном измерении элементов сканируемого рельефа. Предложено несколько быстродействующих модификаций метода, например, так называемый видеоАСМ, работающий с частотой телевизионной развертки, т. е. быстрее, чем обычный СЭМ. Изображения, полученные на АСМ, могут быть искажены гистерезисом пьезокерамического материала сканера, а также перекрестными паразитными связями, действующими между  $X$ -,  $Y$ -,  $Z$ -элементами сканера, что может потребовать программной коррекции. Современные АСМ используют программное обеспечение, которое вносит исправления в реальном масштабе времени, либо сканеры, снабженные замкнутыми следящими системами,

которые практически устраняют данные проблемы. Некоторые АСМ вместо пьезотрубки используют XY- и Z-элементы сканера, механически не связанные друг с другом, что также позволяет исключить часть паразитных связей.

## 5. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Эти методы основаны на явлении дифракции, т. е. отклонении света (а точнее, электромагнитных волн) на неоднородностях объекта при отражении. При отражении света системой упорядоченно расположенных объектов одинаковой формы, например дифракционной решеткой, происходит либо разложение света в спектр (для полихроматического света), либо наблюдается дифракционная картина – усиление интенсивности света строго в определенных направлениях (если используется источник монохроматического излучения). Кристалл является примером трехмерной дифракционной решетки, образованной атомами, от которой можно получить дифракционную картину, если длина волны излучения сравнима с периодом решетки (рис. 21). Свет с соответствующей длиной волны ( $\sim 0.1$  нм) представляет собой рентгеновское излучение, а дифракционные методы с использованием этого излучения называются методами рентгеновской дифракции. В качестве источника дифракции можно использовать не только свет (электромагнитные волны), но и квантовые объекты – электроны и нейтроны. Такие методы называются методами дифракции электронов и нейтронов соответственно.

Во всех случаях первичный, чаще всего монохроматический, пучок направляют на исследуемый объект и анализируют распределение рассеянного излучения (дифракционную картину). Рассеянное излучение регистрируется фотографически или с помощью счетчиков. Поскольку длина волны излучения составляет обычно не более  $0,2$  нм, т. е. соизмерима с расстояниями между атомами в веществе ( $0,1 \dots 0,4$  нм), то рассеяние падающей волны представляет собой дифракцию на атомах. По дифракционной картине можно в принципе восстановить атомную





Рис. 21. Явление дифракции

[https://studopedia.ru/7\\_28810\\_osnovnie-yavleniya-svyazannie-so-svetom.html](https://studopedia.ru/7_28810_osnovnie-yavleniya-svyazannie-so-svetom.html)

структуру вещества. Теория, описывающая связь картины упругого рассеяния с пространственным расположением рассеивающих центров, для всех излучений одинакова. Однако поскольку взаимодействие разного рода излучений с веществом имеет разную физическую природу, конкретный вид и особенности дифракционной картины определяются разными характеристиками атомов. Поэтому различные дифракционные методы дают сведения, дополняющие друг друга.

**5.1. Рентгеновская дифракция.** Для изучения кристаллов можно использовать как полихроматическое, так и монохроматическое излучение. Дифракция на полихроматическом (некогерентном) излучении обычно применяется в методе Лауэ. При съемке лауэграммы (рентгенограммы, снятой по методу Лауэ) пучок рентгеновского излучения падает на кристалл, и дифрагированное излучение дает на пленке, перпендикулярной первичному пучку, систему пятен, соответствующих отражениям лучей с различной длиной волны от различных плоскостей. Расположение пятен зависит от кристаллической структуры кристалла и его ориентировки по отношению к первичному пучку лучей (рис. 22).

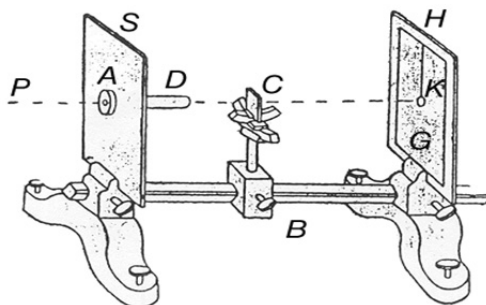


Рис. 22. Схема съемки лауэграмм

[https://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/fizika/rentgenoanaliz\\_kristallov.html](https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/fizika/rentgenoanaliz_kristallov.html)

Пятна на лауэграмме расположены на эллиптических и гиперболических линиях, проходящих через центр лауэграммы. Такое расположение аналогично картине, получаемой при падении луча видимого света на дифракционную решетку, расположенную под углом к лучу.

**5.2. Метод Лауэ.** Метод Лауэ – простейший рентгенодифракционный метод, который может быть использован для изучения структуры монокристаллов. Кристалл в эксперименте Лауэ неподвижен, а используемое рентгеновское излучение имеет непрерывный спектр. Расположение дифракционных пятен на лауэграммах (рис. 23) зависит

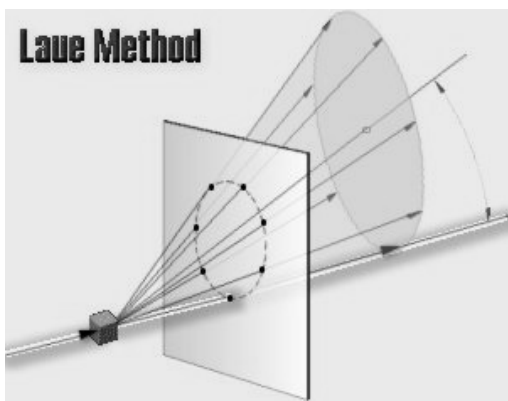


Рис. 23. Получение дифракционных пятен методом Лауэ

от симметрии кристалла и его ориентации относительно падающего луча. Метод Лауэ позволяет установить принадлежность исследуемого кристалла к одной из 11 групп симметрии Лауэ и ориентировать его (т. е. определять направление кристаллографических осей) с точностью до нескольких угловых минут.

По характеру пятен на лауэграммах и особенно появлению астеризма можно выявить внутренние напряжения и некоторые другие дефекты кристаллической структуры. Методом Лауэ проверяют качество монокристаллов при выборе образца для дальнейшего его более полного структурного исследования.

**5.3. Дифракционные методы с монохроматическим излучением.** Наиболее часто в практике рентгеноструктурного анализа применяется монохроматическое излучение, получаемое с помощью рентгеновских трубок. Высокая монохроматичность излучения достигается путем пропускания его через специальные вещества, служащие в качестве фильтров и монохроматоров. Для прецизионного изменения и контроля ориентации образца относительно источника излучения используют специальные устройства – гониометры. В качестве детекторов используют рентгеновские счетчики и фотоэлектрические усилители. Положение дифракционных максимумов определяется законом Вульфа–Брэгга, а интенсивность максимумов зависит от многих параметров, таких как структурный фактор, поляризационный фактор, фактор повторяемости, температурный фактор Дебая, абсорбционный фактор и др. Наиболее точным является метод определения структуры с помощью изучения дифракции на монокристаллах. Для этого используют дифрактометры со специальными гониометрами, позволяющими изменять ориентацию монокристалла в двух плоскостях. Для исследования поликристаллических образцов используют методы порошковой дифракции: с использованием метода Дебая–Шеррера, в котором образец помещается в капилляр, или метода Брегга–Брентано, в котором используется плоская кювета, наполненная порошком.

Использование рентгеновской камеры Гинье позволяет значительно повысить разрешающую способность рентгенограмм при сохранении яркости и контрастности рефлексов, а также времени съемки. Важнейшая деталь камеры Гинье – монохроматор М, который позволяет выделить из первичного пучка лишь наиболее интенсивную  $\alpha_1$ -волну. Сходящийся пучок полученного монохроматического излучения проходит через образец X (рис. 24) и нерассеянная часть излучения



попадает в точку  $A$ , перед которой расположен поглотитель рентгеновского излучения, препятствующий почернению пленки. Лучи, отраженные от образца вследствие дифракции, собираются в точках  $B$ ,  $C$  и других, которые лежат на фокусном расстоянии от изогнутого монокристалла  $M$ . Из законов геометрической оптики следует, что все точки  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $X$  должны лежать на одной окружности. На этой окружности  $ABCX$  располагается фотопленка, помещенная в кассету цилиндрической формы. Расстояния между рефlekсами на фотопленке пропорциональны углам  $2\theta$ . В отличие от дифрактограммы, где регистрируются пики различной высоты, здесь линии различной интенсивности можно обнаружить по разной степени почернения фотопленки. Небольшие размеры фотопленки ( $\sim 1 \times 15$  см) делают ее весьма удобной для работы. Линия, отвечающая  $2\theta = 0$ , соответствует нерассеянному первичному лучу (точке  $A$ , рис. 24) и ее используют как точку отсчета. Съемка в камере Гинье позволяет достаточно точно определить значения межплоскостных расстояний. Кроме того, уменьшение фона, достигаемое не только за счет острой фокусировки сходящегося первичного пучка, но и благодаря возможности съемки образцов в условиях вакуума, допускает регистрацию отражений начиная с  $\theta = 1^\circ$ . Это особенно важно при съемке глинистых минералов, карбидов и некоторых других соединений, характеризующихся большими размерами элементарных ячеек. Следует отметить, что в камере Гинье можно одновременно снимать 3-4 образца, что также повышает ее эффективность. Массы исследуемых веществ малы ( $\leq 1$  мг). Время съемки составляет от 5 до 60 мин в зависимости от степени кристалличности образца, присутствия или отсутствия атомов тяжелых металлов, поглощающих рентгеновское излучение. Значение верхнего предела изменения угла не превышает  $45^\circ$ , что ограничивает возможности этой камеры при диагностике материалов.

В отличие от съемки в камерах Дебая–Шеррера и Гинье в современных дифрактометрах интенсивность дифрагированного света измеряется счетчиками электронно-регистрирующих устройств. В основе работы дифрактометра лежит получение рентгенограммы путем сканирования образца по углу  $\theta$  между плоскостью образца и первичным пучком. При этом для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик должен повернуться на угол  $2\theta$  по отношению к первичному пучку. Современные дифрактометры позволяют получать порошковую рентгенограмму в интервале углов  $2\theta$  от  $6 \dots 8^\circ$  до  $140 \dots 160^\circ$  с минимальным шагом  $0.01 \dots 0.005^\circ$ . Для рентгенографической съемки

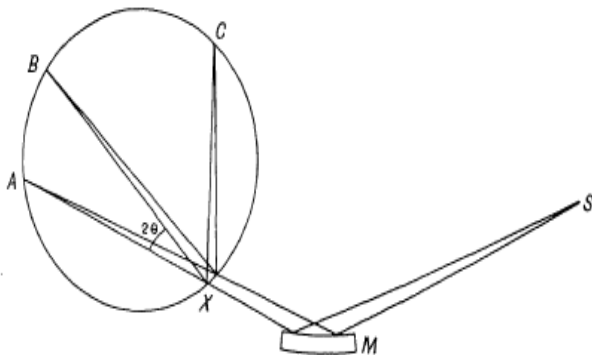


Рис. 24. Устройство камеры Гинье:

$M$  – монохроматор;  $S$  – источник излучения;  $X$  – образец

в дифрактометре обычно используют плоский образец – порошок, нанесенный на поверхность специальной кюветы. Необходимое количество вещества составляет 0,1 г. Используют монохроматическое  $K_{\alpha}$ -излучение, для отделения вклада  $K_{\beta}$ -излучения используют рентгеновские фильтры или специальные монохроматоры.

**5.4. Метод порошка (Дебая–Шеррера).** Основное достоинство этого метода заключается в простоте аппаратного оформления в сочетании с возможностью получения сразу полного дифракционного спектра исследуемого вещества. Образец в виде маленького цилиндра ставят в центре круговой кассеты с рентгеновской пленкой (рис. 25). Поскольку плоскости определенного типа приводят к дифракции излучения на один и тот же угол  $\Theta$  относительно первичного пучка  $MM'$ , то в ансамбле кристалликов, обладающих разной азимутальной ориентацией, дифрагированные лучи расположены вдоль конуса, ориентированного вдоль оси  $MM'$ . Полная рентгенограмма представляет собой набор таких конусов с разными углами  $2\Theta$ , относящимися к различным типам плоскостей в кристаллической решетке вещества. На рентгеновской пленке они оставляют след в виде совокупности дуг, симметрично расположенных относительно точки выхода из кассеты первичного пучка. В принципе не требуется никаких вращательных или поступательных движений ни образца, ни кассеты. Однако для того чтобы в отражающее положение попало большее число зерен поликристаллического образца, последний обычно вращают вокруг его оси. Это усиливает контрастность рентгенограммы.

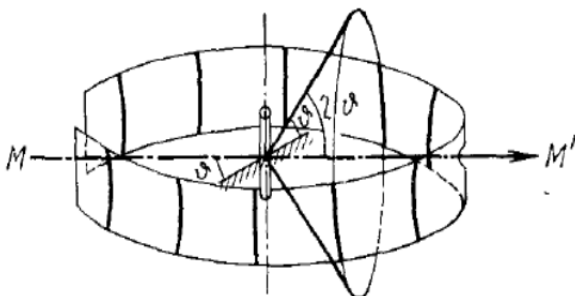


Рис. 25. Схема дифракционной картины, получаемой по методу порошка

<http://chemlib.ru/books/item/f00/s00/z0000033/st025.shtml>

В порошковом дифрактометре кассету с пленкой заменяет счетчик – детектор, вращающийся вокруг образца по кругу. Рентгенограмма (дебаграмма) поликристаллов представляет собой несколько концентрических колец, в каждом из которых суммируются отражения от определенной системы плоскостей различно ориентированных монокристаллов. Дебаграммы различных веществ имеют индивидуальный характер и широко используются для идентификации соединений, в том числе в смесях. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов позволяет определять фазовый состав образцов, устанавливать размеры и преимущественную ориентацию (текстурирование) зерен в веществе, оценить микродеформации в образце и решать другие технические задачи. В настоящее время в большинстве дифрактометров используется монохроматическое излучение и фокусировка рентгеновских лучей по методу Брегга–Брентано. Порошок набивают в плоскую кювету и устанавливают перпендикулярно плоскости гониометра. Фокус рентгеновской трубки, образец и приемная щель счетчика-регистратора лежат на одной окружности в плоскости, параллельной плоскости гониометра. Образец и счетчик закреплены на гониометре и вращаются вместе с ним. Получаемые дифрактограммы представляют собой зависимости интенсивности от удвоенного угла вращения гониометра (рис. 26 и 27). Этот метод является стандартным, наиболее простым и широко используется при изучении различных твердофазных систем в химии, физике, материаловедении и геологии. Анализ рентгеновских дифрактограмм позволяет извлечь важную информацию о структуре и физико-химических характеристиках вещества. Прежде всего полученная информация полезна для фазового анализа образцов (рентгено-

фазовый анализ): сравнивая полученную дифрактограмму с литературными данными (для этого создана и постоянно пополняется большая база данных по рентгеновской дифрактографии), можно определить качественный состав основного компонента смеси, а также наличие и состав примесных фаз.

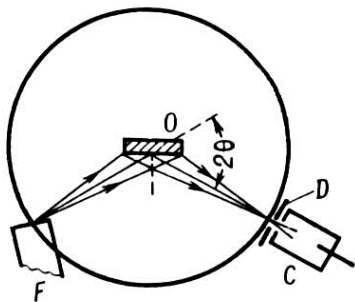


Рис. 26. Схема фокусировки рентгеновских лучей по методу Брега-Брентано

<https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/127152/рентгеновский>

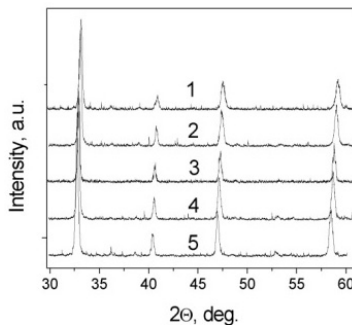


Рис. 27. Типичная порошковая рентгенограмма

На следующем этапе можно определить или уточнить кристаллическую структуру вещества (тип симметрии, параметр ячейки). Наиболее точными являются монокристалльные методы, которые позволяют определить координаты атомов, заселенности позиций и среднеквадратичные смещения атомов в различных положениях (эллоипсоиды колебаний). Аналогичную информацию, но с меньшей долей достоверности можно получить при использовании полнопрофильного анализа порошковых дифрактограмм методом Ритвельда. Метод рентгеновской дифракции используется для доказательства образования твердых растворов (по правилу Вегарда) и изучения продуктов химических реакций. В дифрактометрах со специальными температурными приставками можно исследовать линейное расширение элементарной ячейки в трех направлениях и фазовые переходы. По анализу ширины и формы линии можно оценить размер частиц и величины микродеформаций. Метод позволяет изучать более сложные эффекты, связанные с текстурованием, образованием сверхструктур, дефектов сдвига, а также различные типы структурного разупорядочения (позиционного, ориентационного). В области малых углов наблюдается так называемое ма-

лоугловое рассеяние рентгеновского излучения. Анализ интенсивности рассеянного излучения позволяет оценить размер частиц (или неоднородностей) нанометрового размера  $\sim 1 \dots 10$  нм.

**5.5. Метод малоуглового рассеяния.** Этот метод позволяет изучать пространственные неоднородности вещества, размеры которых превышают межатомные расстояния, т. е. составляют от  $5 \dots 10$  Å до  $\sim 10\,000$  Å. Рассеянное рентгеновское излучение в этом случае концентрируется вблизи первичного пучка – в области малых углов рассеяния. В зависимости от строения объекта измерения производят для углов рассеяния от долей минуты до нескольких градусов. Малоугловое рассеяние применяют для исследования пористых и мелкодисперсных материалов, сплавов и сложных биологических объектов: вирусов, клеточных мембран, хромосом. Для изолированных молекул белка и нуклеиновых кислот метод позволяет определить их форму, размеры, молекулярную массу; в вирусах – характер взаимной укладки составляющих их компонентов: белка, нуклеиновых кислот, липидов; в синтетических полимерах – упаковку полимерных цепей; в порошках и сорбентах – распределение частиц и пор по размерам; в сплавах – возникновение и размеры фаз; в текстурах (в частности в жидких кристаллах) – форму упаковки частиц (молекул) и различного рода надмолекулярные структуры. Рентгеновский малоугловой метод применяется и в промышленности при контроле процессов изготовления катализаторов, высокодисперсных углей и т. д.

**5.6. Методы с использованием синхротронного излучения.** Все указанные выше методы рентгеноструктурного анализа могут быть проведены с использованием синхротронного излучения. Источником такого излучения служит тормозное излучение, возникающее при взаимодействии электронов со стенками в синхротронах – мощных кольцевых ускорителях электронов. Синхротронное излучение представляет собой сплошной спектр рентгеновского излучения с огромной интенсивностью. Применение такого излучения позволяет достигнуть более высокой чувствительности при исследовании спектров или дифракции и, как следствие, получить больший объем информации о строении твердого тела за существенно меньшее время. Используя фильтры и монохроматоры, из всего спектра можно вырезать узкую область монохроматического излучения и использовать ее как источник для рентгеновской дифракции. С помощью дифракто-

метра, использующего синхротронное излучение, можно получать обычные дифрактограммы за микро- и миллисекунды, что позволяет изучать быстропротекающие процессы. Можно «вырезать» из сплошного спектра излучение с нужной длиной волны и разделить вклады разных атомов в дифракционную картину. Это позволяет оценить степени заполнения, изучать сверхструктуры.

Использование синхротронного излучения позволяет записать спектры EXAFS (Extended X-ray Adsorption Fine Structure – Тонкой структуры спектров вблизи края рентгеновского поглощения). Эти методы основаны на эффекте поглощения рентгеновского излучения с одновременной дифракцией электронов: рентгеновское излучение выбивает электроны, которые рассеиваются и дифрагируют на соседних атомах. Дифракция проявляется в виде осцилляций спектра поглощения (рис. 28). Можно определить парциальные функции радиального распределения атомов в любом веществе (кристаллическом, аморфном, жидком).

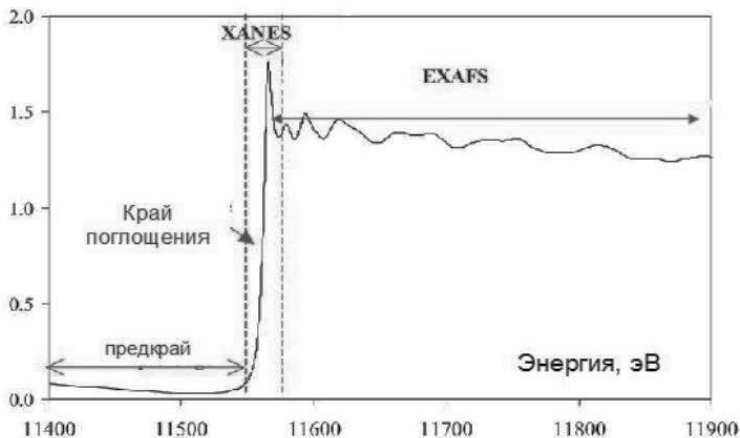


Рис. 28. Спектр EXAFS

<https://present5.com/download/presentacia.php?id=606971>

Обычно для таких экспериментов используют синхротронное излучение: из сплошного спектра «вырезают» нужную область спектра, в которой находится край поглощения данного элемента. Таким методом можно исследовать локальное окружение различных элементов в одном и том же образце.

**5.7. Дифракция электронов и нейтронов.** Электрон является квантовым объектом, обладает волновой природой и характеризуется определенной длиной волны. Электронография – метод изучения структуры вещества, основанный на рассеянии ускоренных электронов исследуемым образцом. Применяется для изучения атомной структуры кристаллов, аморфных тел и жидкостей, молекул в газах и парах. Физическая основа метода – дифракция электронов: при прохождении через вещество электроны, обладающие волновыми свойствами, взаимодействуют с атомами, в результате чего образуются отдельные дифрагированные пучки. Интенсивности и пространственное распределение этих пучков находятся в строгом соответствии с атомной структурой образца, размерами и ориентацией отдельных кристалликов и другими структурными параметрами. Рассеяние электронов в веществе определяется электростатическим потенциалом атомов, максимумы которого в кристалле отвечают положениям атомных ядер. Благодаря сильному взаимодействию электронов с веществом, а также возможности создания мощного пучка электронов экспозиция для получения электронограмм обычно составляет около секунды, что позволяет исследовать структурные превращения, кристаллизацию и т. д. Толщина просвечиваемых образцов ограничивается десятками долями микрон: при ускоряющем напряжении 1000...2000 В максимальная толщина составляет несколько микрон. Электронография позволяет изучать атомные структуры огромного числа веществ, существующих лишь в микро- и нанокристаллическом состоянии. Вид получаемых электронограмм зависит от характера исследуемых объектов (рис. 29). Электронограммы, полученные от пленок, состоящих из кристалликов с достаточно точной взаимной ориентацией или тонких монокристаллических пластинок, образованы точками или пятнами (рефлексами) с правильным взаимным расположением. Электронограммы, полученные от образцов, состоящих из беспорядочно расположенных кристалликов, образованы аналогично дебаграммам равномерно зачерненными окружностями, а при съемке на движущуюся фотопластинку – параллельными линиями. Перечисленные типы электронограмм получаются в результате упругого, преимущественно однократного рассеяния (без обмена энергией с кристаллом). При многократном неупругом рассеянии возникают вторичные дифракционные картины от дифрагированных пучков. Подобные электронограммы называются электронограммами Кикучи (по имени получившего их впервые японского физика). Электроно-

граммы от молекул газа содержат небольшое число диффузных ореолов.

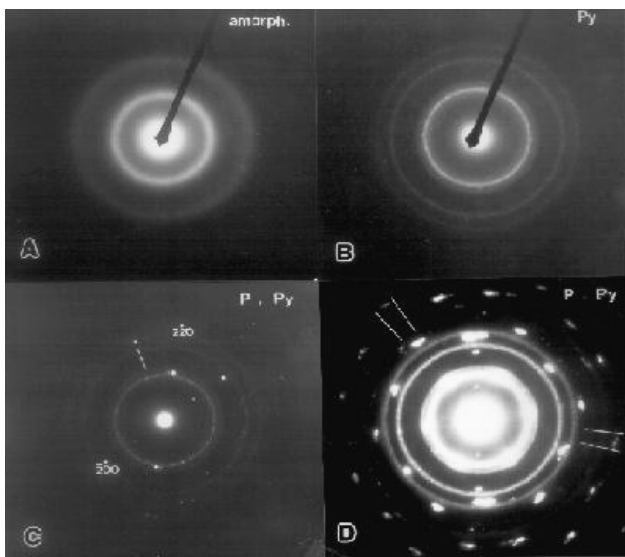


Рис. 29. Дифракционные картины, полученные на различных аморфных, поликристаллических и монокристаллических образцах

<https://www.imnr.ro/public/documents/nanomateriale-metode-de-caracterizare.pdf>

Методами электронографии были определены многие неизвестные атомные структуры, уточнены и дополнены рентгеноструктурные данные для большого числа веществ, в том числе множество цепных и циклических углеводородов, в которых впервые были локализованы атомы водорода, молекулы нитрилов переходных металлов (Fe, Cr, Ni, W), обширный класс окислов ниобия, ванадия и тантала с локализацией атомов N и O соответственно, а также двух- и трехкомпонентных полупроводниковых соединений, глинистых минералов и слоистых структур. При помощи этого метода можно также изучать строение дефектных структур. В комплексе с электронной микроскопией метод позволяет изучать степень совершенства структуры тонких кристаллических пленок, используемых в различных областях современной техники.



Этот метод является аналогом метода Лауэ в рентгеновской дифракции и может быть использован для анализа симметрии кристаллической решетки, определения параметров кристаллической решетки и структурных дефектов. Преимуществами метода электронной дифракции (по сравнению с рентгеноструктурным анализом) является то, что дифракционные рефлексы не уширяются вплоть до размеров  $\sim 2 \dots 3$  нм, что позволяет исследовать структуру исключительно малых кристаллов. Кроме того, современные приборы совмещают методы микроскопии и электронной дифракции, что очень удобно для изучения реальных образцов. При использовании пучка низкоэнергетических электронов можно наблюдать дифракцию медленных электронов, ДМЭ, Low-Energetic Electron Diffraction (LEED), когда поглощение электронов происходит в тонком поверхностном слое.

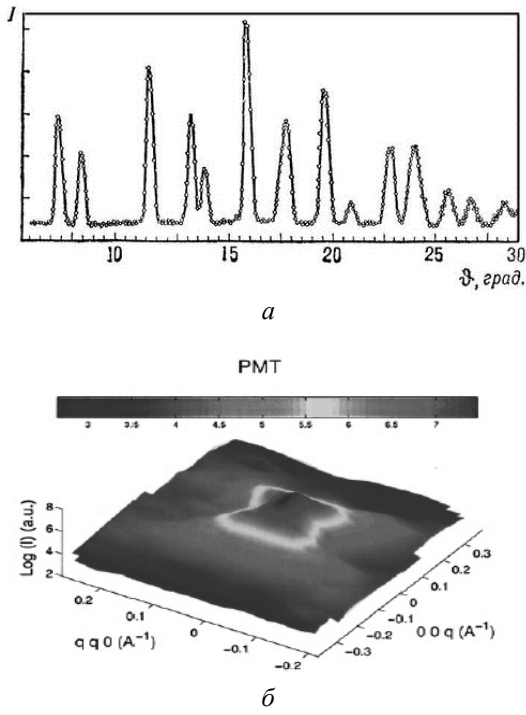


Рис. 30. Типичная нейтронограмма (а) и картина неупругого рассеяния нейтронов (б)

Этот метод дает информацию о реальной структуре поверхности (ступенях, структурных искажениях, адсорбированных частицах) и можно наблюдать образование и рост зародышей на самых начальных стадиях. Для проведения таких экспериментов необходимо использовать монокристаллы с гладкой поверхностью, высоковакуумные системы и прецизионную измерительную аппаратуру.

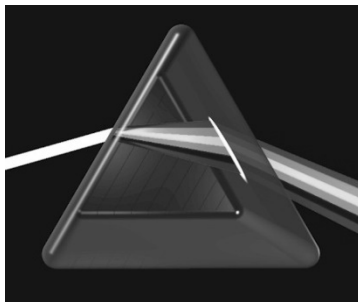
Нейтронोगрафия – это совокупность методов исследования строения вещества, основанных на изучении рассеяния тепловых нейтронов с низкой кинетической энергией менее 0,5 эВ (рис. 30). Сведения об атомной и магнитной структуре кристаллов получают из экспериментов по упругому рассеянию, обуславливающему дифракцию нейтронов. Информацию о коллективных тепловых колебаниях атомов и динамике решетки извлекают с помощью анализа неупругого рассеяния, когда нейтроны обмениваются энергией с изучаемым объектом.

Источником нейтронов служат главным образом ядерные реакторы: полихроматические пучки нейтронов подвергают монохроматизации с помощью кристалла-монохроматора. Нейтронोगрафическая аппаратура размещается в непосредственной близости от реактора. Плотность монохроматического потока нейтронов относительно невысока (по сравнению с потоком квантов из рентгеновской трубки), поэтому нейтронोगрафические приборы громоздки, а исследуемые образцы имеют относительно большой размер (монокристаллы объемом более 1 мм<sup>3</sup>, поликристаллические образцы – более 1 см<sup>3</sup>). Интенсивность максимумов дифракционной картины измеряют с помощью счетчиков. При дифракции нейтронов атомными ядрами амплитуда рассеяния нейтронов (в отличие от рентгеновских лучей) зависит не монотонно от атомного номера элемента. Поэтому по сравнению с рентгеновским структурным анализом структурная нейтронोगрафия дает возможность надежнее и точнее определить координаты атомов легких элементов, в том числе Н, С и других в присутствии тяжелых элементов, различать атомы с близкими атомными номерами (например Fe, Co и Mn в сплавах и химических соединениях) или даже изотопы одного элемента (например Н и D). В магнитной нейтронोगрафии используют взаимодействие магнитных моментов нейтрона и атома. Это позволяет установить наличие и тип магнитной структуры (т. е. упорядоченную ориентацию магнитных моментов атомов относительно друг друга и кристаллографических осей), величину магнитного момента атома, температуру и характер магнитных переходов, распределение спиновой электронной плотности в кристалле и т. д.

На поликристаллических образцах этим методом измеряют спектр тепловых колебаний атомов (фононный спектр), а также можно получить сведения о диффузии атомов, об их подвижности и временах релаксации, влиянии примесей на матрицу, причем исследовать не только кристаллы, но и твердые аморфные вещества и жидкости. Нейтронная спектроскопия в отличие от оптической позволяет проводить исследования при низких частотах (до  $20 \text{ см}^{-1}$ ), причем в спектре проявляются все колебания (отсутствуют правила отбора). Нейтронографические методы широко используют при исследовании текстуры вещества, так как высокая проникающая способность нейтронов позволяет получить более полные сведения об анизотропии свойств образцов, чем рентгенография. Надмолекулярную структуру белков и полимерных материалов исследуют по малоугловому рассеянию нейтронов; при этом устанавливают момент инерции, форму и размеры частиц. Метод дифракции нейтронов очень дорог и малодоступен. Поэтому его целесообразно использовать как источник дополнительной структурной информации к данным рентгеновской дифракции.

## 6. СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектроскопия – это группа оптических методов, включающая в себя измерение поглощения, отражения, испускания (люминесценции, флюоресценции), преломления и рассеяния (кроме дифракции и интерференции) электромагнитных волн. Методы спектроскопии широко используются в химии твердого тела. Явления, происходящие при поглощении света веществом, зависят от длины волны света (частоты или энергии фотонов). Полный спектр электромагнитного излучения обычно подразделяют на четыре основных диапазона в зависимости от частоты волны (или длины): рентгеновское излучение, ультрафиолетовый и видимый свет, инфракрасное излучение и радиоволны. В каждом из указанных частотных диапазонов спектроскопия дает специфическую информацию, которая может быть полезна для исследователя.



**6.1. Рентгеновская спектроскопия.** При облучении вещества рентгеновским излучением происходят электронные переходы между атомными уровнями, благодаря которым наблюдаются атомные, линейчатые спектры или полосы поглощения. Эти спектры являются характеристическими, т. е. частота переходов слабо зависит от химического состояния атома, что используют для химического элементного анализа. Тщательный анализ спектров поглощения показывает, что вблизи края поглощения существует тонкая структура, которая может быть использована как для структурного анализа (метод EXAFS, см. выше), так и для получения химической информации о степени окисления и координационном числе элемента (AEFS, Absorption Edge Fine Structure Spectroscopy). Можно анализировать спектры поглощения, однако более распространен метод рентгеновской флуоресценции, когда производится возбуждение электронов (индуктивной плазмой (ICP), рентгеновскими лучами высоких энергий, синхротронным излучением), а затем анализируется спектр испускания (флуоресценции). Спектр флуоресценции, как и спектр поглощения, является характеристическим и может быть использован в аналитических целях для количественного анализа. Метод обладает очень высокой чувствительностью  $\sim 10^{-6}$  %, быстротой, а также возможностью одновременного определения элементов. Точное положение спектральной линии чувствительно к координационному числу, длине связи и степени окисления элемента. Для этого нужно проводить детальный анализ спектра. Недостаток метода – сложность определения легких элементов с атомной массой, меньше чем у Na. Существует метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), основанный на фотоэффекте – эмиссии фотоэлектронов при облучении поверхности образца рентгеновским излучением. Фотоэлектроны, покидающие образец, испускаются из атомов различного сорта и с разных электронных оболочек. Поэтому они имеют различную энергию связи с атомами. Путем измерения кинетической энергии фотоэлектронов и имеющихся сведений об энергии возбуждающего излучения можно определить величину энергии связи этих электронов в твердом теле. Этот метод позволяет также провести качественный и количественный анализ состава поверхности, исследовать профиль изменения концентраций химических элементов по глубине (с использованием методики ионного травления). Возбуждение электронов можно проводить и с помощью ускоренных электронов. Такой метод называется электронной Оже-спектроскопией (ЭОС, Elec-

tron Auger-Spectroscopy, EAS). Ускоренные электроны выбивают электроны с внутренних электронных уровней элементов. Образующиеся дырки заполняются электронами внешних уровней, возникший избыток энергии восполняется за счет испускания вторичных электронов с более высоких уровней, или Оже-электронов. Анализ энергии Оже-электронов позволяет определить энергию электронных уровней, которая чувствительна к химическому состоянию элемента (координационному числу и степени окисления). Недостатком РФЭС и ЭОС является использование высокого вакуума и большая чувствительность метода к наличию загрязняющих примесей на поверхности кристалла, поэтому современные спектрометры всегда укомплектованы аппаратурой для очистки поверхности, например ионной пушкой.

**6.2. Спектроскопия ультрафиолетового (УФ-спектроскопия) и видимого света.** Эту спектроскопию можно условно разделить на два диапазона:

а) дальняя УФ-область (вакуумный УФ-диапазон) – область поглощения атомов, ее можно рассматривать как разновидность рентгеновской спектроскопии;

б) ближняя УФ-область и видимый свет – область, соответствующая частотам переходов внешних электронов, поэтому спектроскопию в этой области называют электронной молекулярной спектроскопией.

Существует несколько методов молекулярной спектроскопии: спектроскопия поглощения, диффузного отражения, люминесценции и др. Во всех случаях измеряется частотная зависимость интенсивности поглощения, рассеяния или испускания (флюоресценции, люминесценции). Концентрацию поглощающих центров можно оценить с помощью закона Бугера–Ламберта–Бера. Обычно спектры поглощения и люминесценции размыты и сильно сужаются при понижении температуры, подчиняются правилу Левшина о зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света. В методе диффузного отражения измеряют изменение интенсивности света, отраженного от рассеивающего вещества при добавлении к нему небольшого количества исследуемого вещества. Методы молекулярной спектроскопии применяют в самых различных областях химии твердого тела, например для люминесцентного анализа молекулярных комплексов на поверхности кристалла (метод обладает очень высокой чувствительностью  $10^{-9} \dots 10^{-5} \%$ ). Анализ спектров позволяет определить положение энер-

гетических уровней электронов в кристаллах комплексных и органических соединений, проводить исследования зонной структуры кристаллов (ширины запрещенной зоны, донорных, акцепторных и экситонных уровней) в полупроводниках и диэлектриках. Анализ спектров люминесценции, флюоресценции и фосфоресценции (медленного высвечивания с триплетных уровней) позволяет изучать метастабильные возбужденные состояния, термовысвечивание, триболюминесценции, хемилюминесценции, исследовать механизм и кинетику фотохимических процессов в твердых телах и на поверхности кристаллов. Преимуществами молекулярной спектроскопии являются высокая чувствительность, доступность, совместимость с методиками оптической микроскопии (люминесцентная микроскопия). К недостаткам метода следует отнести очень широкие линии в твердых телах, в связи с чем приходится охлаждать образцы до очень низких температур.

**Luminescence spectra of 0.02AgI-0.98Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

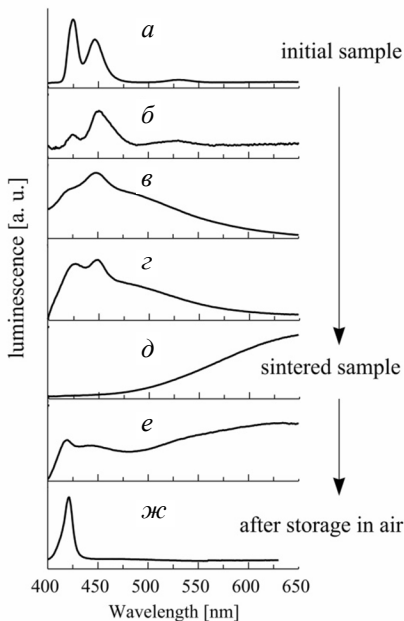


Рис. 31. Люминесцентные спектры AgI в обычном (а-г, жс) и наноразмерном (д, е) состоянии

**6.3. Колебательная спектроскопия (ИК- и КР-спектроскопия).** Колебательная спектроскопия – раздел молекулярной спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Диапазон частот колебательных переходов – от  $3 \cdot 10^{11}$  до  $10^{14}$  Гц (волновое число от 10 до примерно  $40\,000\text{ см}^{-1}$ ). Колебательные переходы и соответствующие им колебательные спектры молекул можно получить как при непосредственном поглощении веществом инфракрасного излучения (диапазон волн 2...50 мкм), так и при поглощении видимого и ультрафиолетового излучения. В последних случаях лишь часть поглощенной энергии расходуется на возбуждение молекул. Колеба-

тельная спектроскопия разделяется на инфракрасную (ИК) и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР). Вследствие простоты получения спектров и технического совершенства приборов наибольшее распространение получил метод ИК-спектроскопии. Однако часто необходимым оказывается совместное применение обоих методов.

**6.4. Инфракрасная спектроскопия (ИКС)** – раздел спектроскопии, охватывающий длинноволновую область спектра ( $>700$  нм за красной границей видимого света). ИК-излучение воздействует лишь на группы, способные к изменению дипольного момента молекулы или отдельного фрагмента кристаллической решетки вещества. Инфракрасные спектры делятся по диапазону на ближний (от  $4500$  до  $40\,000$   $\text{см}^{-1}$ ), средний ( $400\dots4500$   $\text{см}^{-1}$ ) и дальний ( $10\dots400$   $\text{см}^{-1}$ ). В химии колебательная спектроскопия используется для получения информации о структуре молекулы, для количественного и качественного анализа; при этом спектры обычно интерпретируются на основе привлечения эмпирических закономерностей. Частоты колебательных спектров применяют также для расчета силовых полей молекул, т. е. для определения различного типа сил взаимодействия атомов в молекуле.

Все колебания в кристаллах можно разбить на две группы: а) характеристические колебания групповых фрагментов, которые слабо зависят от кристаллической структуры вещества и определяются только типом связи и симметрией группы; б) решеточные коллективные колебания кристаллической решетки, расположенные в дальней ИК-области  $10\dots300$   $\text{см}^{-1}$ . По инфракрасным спектрам поглощения можно установить наличие функциональных групп и строение молекул различных органических (и неорганических) веществ с относительно короткими молекулами. По наличию и положению пиков в ИК-спектрах поглощения можно судить о природе вещества (качественный анализ), а по интенсивности полос поглощения – о количестве вещества (количественный анализ). Для получения ИК-спектров используют инфракрасные спектрометры различного типа. Существуют несколько видов ИК-спектроскопии: обычный метод и метод Фурье-ИК-спектроскопия, когда сигнал преобразуется и отфильтровывается методами Фурье-анализа, при этом достигаются более хорошее спектральное разрешение и высокая чувствительность.

**6.5. Спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, рамановское рассеяние).** Суть метода заключается в том, что когда вещество облучается светом с энергией, превышающей энергию атомных колебаний, то происходит возбуждение верхних колебательных уровней. С этих уровней излучение может высветиться в виде рассеянного излучения. При этом может происходить переход с высоких уровней не только на основное состояние (нижний уровень), но и на возбужденные колебательные состояния. Если мы будем записывать изменение интенсивности поглощенной энергии от разности энергии поглощенного и рассеянного излучения, то рядом с высоким максимумом (соответствующим переходу в основное состояние) появится ряд новых невысоких пиков в области выше и ниже (стоксов и антистоксов сдвиг) основного максимума. Разница между частотой основного максимума и этими пиками соответствует частоте колебаний атомов, а спектр, записанный в области сдвига Стокса, называют КР-спектром. Спектры КР получают облучением образца лазерным источником видимого или ИК-излучения ближнего диапазона. Во время облучения спектр рассеянного излучения измеряется под некоторым углом, обычно  $90^\circ$ , подходящим спектрометром. Интенсивность спектра КР в  $1.0 \cdot 10^5$  раз ниже интенсивности первичного источника. Поэтому детектирование спектров затруднено, и для получения качественного спектра обычно используют лазер с длиной волны в ближней ИК-области и метод Фурье-преобразования для обработки сигнала.

Спектры комбинационного рассеяния находятся в том же частотном диапазоне, что и ИК-спектры. Однако в отличие от ИК-спектров в спектре КР фиксируются частоты колебаний, при которых не изменяется дипольный момент (центросимметричные колебания). Следовательно, ИК- и КР-спектроскопия взаимно дополняют друг друга. Частота колебаний определяется константой жесткости и коррелирует с энергией связи. Важным преимуществом спектроскопии КР перед ИК-спектроскопией является то, что КР-спектры менее чувствительны к влиянию дипольных взаимодействий. Например, спектры КР могут быть получены для водных растворов, при использовании окон из стекла и кварца, в то время как для получения качественных ИК-спектров необходимо применение специальных оптических материалов.

В некоторых случаях удается снять ИК- и КР-спектры полного внутреннего отражения, которые чувствительны к поверхностным группам и позволяют исследовать спектры адсорбированных молекул.



ИК- и КР-спектроскопия используются для идентификации неорганических и органических групп в кристаллах. По изменению характера спектров можно судить о протекании фазовых переходов. Анализ зависимости частот ( $\nu$ ) характеристических колебаний от концентрации добавки позволяет судить о наличии твердых растворов (монотонная зависимость  $\nu(x)$ ). По частотам спектров Фурье, ИК-спектров можно судить о концентрации и силе кислотных центров на поверхности кристалла.

### **6.6. Микроволновая и диэлектрическая спектроскопия.**

Микроволновая спектроскопия – раздел радиоспектроскопии, изучающий электромагнитные спектры сантиметрового и миллиметрового диапазона длин волн (частоты  $\nu \approx 10^9 \dots 10^{12}$  Гц). В этой части спектра проявляются вращательные переходы молекул в газах, поэтому микроволновую спектроскопию называют также радиоспектроскопией газов. Измерение частот линий вращательных спектров позволяет определить структуру молекулы. Микроволновый спектрометр состоит из источника излучения (чаще всего клистрона), ячейки с исследуемым веществом (или иногда объемного резонатора), детектора (полупроводникового или болометра) и устройства, позволяющего модулировать частоты спектральных линий внешним электрическим (эффект Штарка) или магнитным полем (эффект Зеемана). Микроволновая спектроскопия дает возможность измерять колебательные спектры молекул различных органических (и неорганических) веществ с относительно длинными молекулами (белки, жиры, углеводы, ДНК, РНК и др.). Их спектры находятся в терагерцовом диапазоне, поэтому строение этих молекул можно установить с помощью радиочастотных спектрометров терагерцового диапазона.

В твердых телах в радиочастотном диапазоне (сверхвысокочастотном (СВЧ), высокочастотном (ВЧ), низкочастотном) наблюдается диэлектрическая релаксация, которую исследуют методом диэлектрической спектроскопии. В кристалле, помещенном в электрическом поле, возникает поляризация, вызываемая различными причинами: электронной, ионной, дипольной поляризуемостью, поляризацией за счет накопления носителей тока заряда на границах зерен и электродной поляризацией. Характерное время электронной и ионной поляризации лежит в УФ- и ИК-диапазоне, и процессы электронной и ионной релаксации изучаются методами спектроскопии. Остальные типы поляризации дают вклад в диэлектрическую проницаемость, измеряемую в

радиочастотном диапазоне. Измерением действительной и мнимой (активной и реактивной) составляющей диэлектрической проницаемости можно разделить вклады различных типов поляризации и построить диэлектрический спектр – зависимость тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  от частоты. Максимумы  $\text{tg}\delta$  соответствуют характерным частотам реориентации диполей в кристалле и временам релаксации заряда на границах зерен и электродах. Метод диэлектрической спектроскопии широко используется для изучения эффектов, связанных с диполями в кристаллах. Спектры диэлектрического поглощения дают ценную информацию о процессах структурной релаксации в стеклах и аморфных веществах.

## 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Явления переноса играют большую роль в протекании различных твердофазных процессов, поэтому изучение транспортных свойств твердых тел – одна из актуальных задач химии твердого тела.



**7.1. Изучение диффузии.** Наиболее общим из явлений переноса является диффузия, т. е. самопроизвольное распространение диффундирующей частицы по объему материала. Для определения коэффициентов диффузии частицам дают уйти от начального положения («продиффундировать») на достаточное расстояние, например с помощью диффузионного отжига, а затем анализируют распределение частиц различными методами. Коэффициент поверхностной диффузии определяют по распределению диффундирующего агента методами микроскопии, например радиографии (для определения коэффициента диффузии радиоактивного изотопа). Для определения коэффициента объемной диффузии образец секционируют и анализируют каждую секцию. Коэффициент диффузии можно оценить по кинетике припекания, т. е. изменению толщины контактного пере-

шейка между двумя частицами, по изменению толщины продукта реакции. Наиболее чувствительный метод измерения коэффициентов диффузии (в том числе одновременно нескольких атомов или ионов) – вторичная масс-спектрометрия, с помощью которой можно измерить профиль концентрации в диапазоне 1 нм и определить значения коэффициентов диффузии порядка  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с.

## 7.2. Измерения электропроводности (кондуктометрия).

Кондуктометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности электролитов (рис. 32). Электропроводность любого твердого материала определяется значениями концентрации и подвижности носителей тока. Концентрация носителей зависит от типа вещества и содержания примесей. По характеру подвижности носители можно условно разделить на два типа: делокализованные электроны и дырки с высокой подвижностью (в металлах и многих полупроводниках) и локализованные дефекты с активационной или прыжковой подвижностью (в ионных кристаллах и полярных полупроводниках).

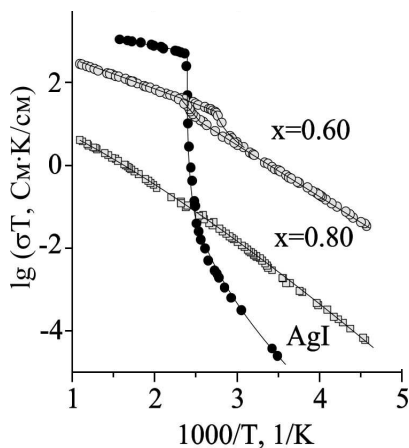


Рис. 32. Температурные зависимости проводимости  $\text{AgI}$  и нанокондитов на его основе

Исследование проводимости при различных температурах позволяет по характеру проводимости определить, к какому типу относится

изучаемое соединение или система. Проводимость можно измерить на постоянном и переменном токе. Для измерений используют двух- или четырехэлектродную схему в зависимости от величины проводимости. Измерения проводимости на переменном токе осуществляются с помощью импедансной спектроскопии или метода комплексного импеданса, когда анализируют изменение импеданса, – полного комплексного сопротивления образца  $Z = Z' - iZ''$  (рис. 33), при изменении частоты переменного поля. Эти измерения дают возможность раздельного определения электродного сопротивления, сопротивления границ зерен и объемной проводимости. Методы Тубандта (с помощью электролиза ячеек) и исследования газопроницаемости позволяют оценить числа переноса ионов в различных материалах и мембранах.

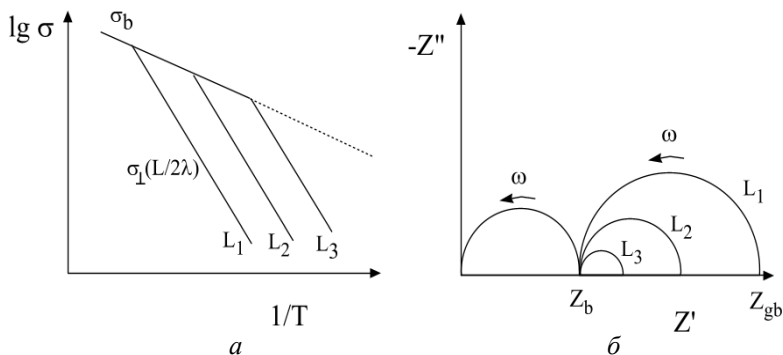


Рис. 33. Зависимости  $Z'' = f(Z')$  для ионного керамического проводника (годографы комплексного импеданса):

$Z_b$  – объемное сопротивление;  $Z_{gb}$  – сумма объемного и поверхностного сопротивлений

В ионных кристаллах по величине проводимости с помощью соотношения Нернста–Эйнштейна можно оценить коэффициенты самодиффузии ионов, определить энергии образования и миграции дефектов. В полупроводниковых соединениях можно исследовать полевые эффекты, которые дают информацию о механизме электронно-дырочного переноса. В полупроводниках и металлах можно проанализировать общий характер проводимости, в невырожденных полупроводниках – определить ширину запрещенной зоны, уровни залегания примесных уровней, концентрации носителей. Кондуктометрия – очень дешевый метод, характеризующийся широким

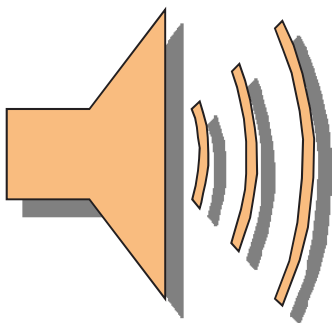
(более чем на 20 порядков!) диапазоном измеряемых значений проводимости.

**7.3. Измерение ЭДС (потенциометрия).** Разность потенциалов, или электрическое поле, возникает вследствие различия химического потенциала электронов на электродах, что может быть вызвано целым рядом причин: различием химического состава, концентрации, разностью температуры, наличием упругих напряжений, влиянием магнитного поля и т. д. Так как химические потенциалы электронов, ионов и атомов взаимосвязаны, измерения ЭДС электрохимических ячеек позволяют определять термодинамические свойства: значения энтальпии, энтропии образования веществ и диапазон термодинамической стабильности даже в тех случаях, когда это невозможно сделать прямыми методами. Для этого составляют специальные вспомогательные ячейки и измеряют их ЭДС в широком диапазоне температур. Концентрационные ячейки могут быть использованы для измерения концентрации газов над твердой фазой или активности примеси в твердых растворах. Измерение ЭДС в процессе кулонометрического титрования (т. е. электрохимическое изменение стехиометрии) дает информацию о фазовом составе вещества и коэффициенте химической диффузии иона. Исследования термоЭДС позволяют определить заряд, а в некоторых случаях и концентрацию носителей тока в веществе.

**7.4. Другие методы.** Существует ряд других методик, используемых для изучения транспортных свойств веществ. Например, для одновременного определения знака доминирующего носителя, расчета его концентрации и подвижности можно использовать эффект Холла, т. е. возникновение поперечного электрического поля при протекании тока сквозь магнитное поле. Этот эффект является частным случаем широкого ряда гальваномагнитных эффектов в полупроводниках. Другим примером таких эффектов является магнетосопротивление (магниторезистивный эффект, эффект Гаусса), когда магнитное поле отклоняет электроны с прямого пути, и сопротивление образца возрастает. С помощью этого метода можно определить подвижность носителей в полупроводниках. В диэлектриках электрические методы дают возможность исследовать пьезоэлектрические свойства (возникновение электрического поля при деформации) и электрострикцию (обратный эффект – деформацию под действием электрического поля) кристаллов. В некоторых кристаллах наблюдается пироэлектрический эффект

(возникновение поляризации при нагревании или охлаждении) и/или наличие сегнетоэлектрической фазы, обладающей спонтанной электрической поляризацией. Сегнетоэлектрический кристалл разбивается на домены, электрические моменты которых ориентируются во внешнем электрическом поле. Этот процесс можно исследовать с помощью анализа петель гистерезиса при поляризации диэлектрика в поле.

## 8. МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ



Магнитные свойства веществ обусловлены спиновыми состояниями электронов, поэтому исследование магнитных характеристик дает ценную информацию об электронной подсистеме вещества. На практике измеряют либо основную магнитную характеристику вещества – намагниченность, либо характеристики, напрямую связанные с ней (магнитная проницаемость и восприимчивость). Затем определяют спиновое состояние (магнитный

момент) системы электронов с учетом особенностей конкретной системы. Существует два типа методов магнитных измерений: стационарные и резонансные.

**8.1. Стационарные методы.** В этих методах регистрируется отклик системы на воздействие постоянного магнитного поля с заданной конфигурацией. Наиболее простые из них – это методы магнитного взвешивания Гуи и Фарадея, когда образец вводят в постоянное магнитное поле с заданной конфигурацией и измеряют изменение веса, если магнитное поле оказывает влияние на образец. Эти методы позволяют измерить малые значения магнитной восприимчивости и чувствительны к присутствию магнитных примесей. Можно рассчитать намагниченность и определить спиновое состояние атома или иона (число неспаренных электронов). Для изучения ферромагнетиков (веществ, обладающих спонтанной намагниченностью) используется метод измерения петель гистерезиса при изменении величины магнитного поля. Этим методом определяют величину намагниченности, тип

ферромагнетизма, коэрцитивную силу, температуру упорядочения (рис. 34).

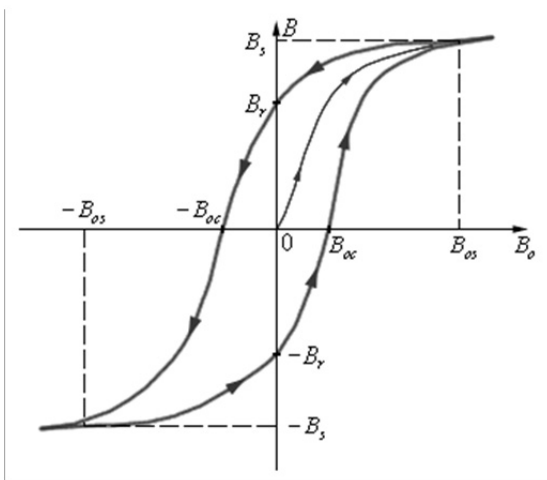


Рис. 34. Типичная петля магнитного гистерезиса

<https://docplayer.ru/59023115-Laboratornaya-rabota-3-izuchenie-gistereza-ferromagnitnyh-materialov.html>

**8.2. Резонансные методы.** Посредством стационарных измерений можно определить общую намагниченность вещества или системы. Существуют и резонансные методы, которые дают информацию не только об общей намагниченности, но и о локальных состояниях не только электронной, но и ядерной подсистемы: например, методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР, мессбауэровская спектроскопия).

**8.3. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).** В основе метода лежит эффект Зеемана – расщепление энергетических уровней неспаренных электронов в магнитном поле. Если к образцу приложить дополнительное переменное электромагнитное поле, то на определенной частоте (порядка  $10^9 \dots 10^{11}$  Гц) будет наблюдаться резонанс (рис. 35). Обычно для измерений удобнее фиксировать частоту электрического поля и изменять напряженность магнитного поля.

Резонанс проявляется как пик поглощения (обычно его записывают в дифференциальном виде). Анализ количества пиков, их частоты и интенсивности позволяет определить электронную конфигурацию, энергию электронных состояний, степень окисления, координационное число ( $g$ -фактор), анизотропию электронных уровней в монокристаллах, исследовать характер искажений ближайшего окружения иона, тепловое движение частицы по уширению пиков.

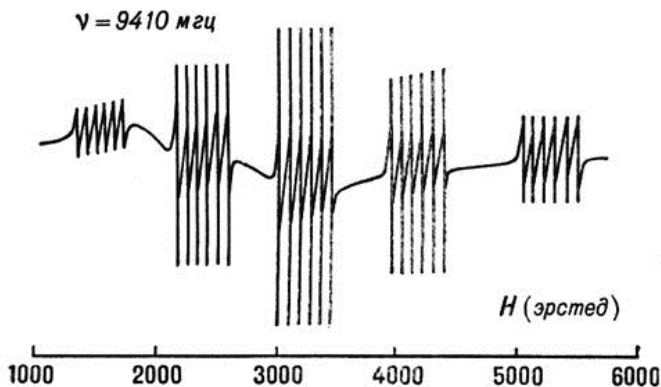
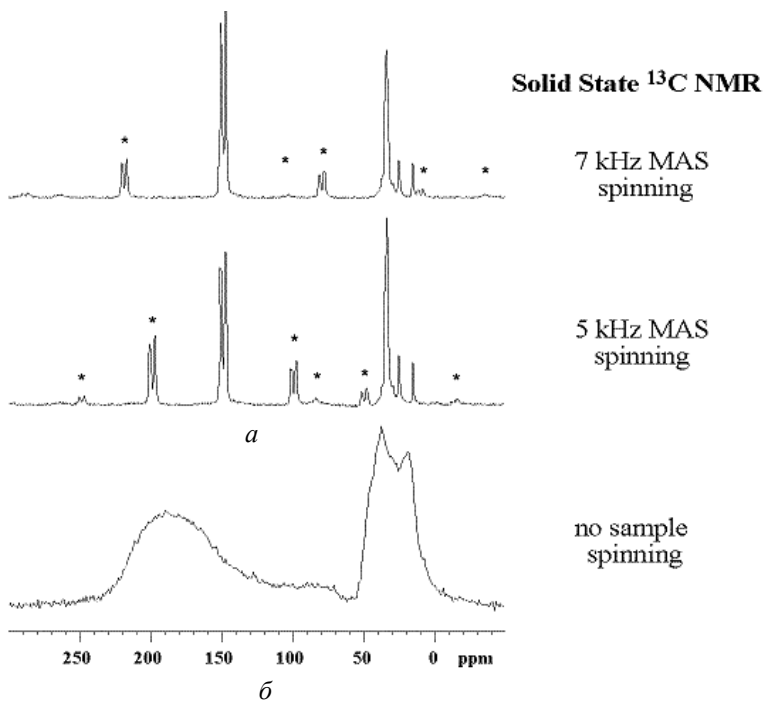


Рис. 35. ЭПР-спектр со сверхтонкой структурой  
<https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/126/113.htm>

Метод ЭПР обладает очень высокой чувствительностью, что затрудняет его применение в веществах, содержащих большую концентрацию неспаренных электронов. На практике для исследования кристаллов обычно применяют ЭПР меток – специальных примесей, которые используют как индикатор внутреннего состояния электронов. Существуют так называемые нестационарные методы ЭПР – методы спинового эха, когда на вещество воздействуют импульсами магнитного и электрического поля. Эти методы позволяют исследовать времена релаксации молекул или молекулярных групп в кристаллах.

**8.4. Ядерный магнитный резонанс.** Если значения спиновых квантовых чисел протонов и нейтронов в ядре атома нескомпенсированы (общий спин ядра не равен нулю), то у ядра имеется магнитный момент (рис. 36). В постоянном магнитном поле ядро начинает прецессировать вокруг направления поля.





*Рис. 36.* ЯМР-спектр на ядрах  $^{13}\text{C}$ , полученный без вращения (*б*) и с вращением образца под магическим углом (*а*)

При наложении переменного поля происходит резонансное поглощение на определенной частоте (10...100 МГц). Обычно фиксируют частоту электрического поля и варьируют напряженность магнитного поля. При определенном значении напряженности магнитного поля (его называют химическим сдвигом и градуируют по стандартным веществам) возникает пик поглощения. В кристаллах пик очень уширен, что объясняется эффектами анизотропного спин-решеточного и спин-спинового взаимодействий. Для изучения тонкой структуры спектров используют метод вращения под магическим углом. В этом случае происходит ослабление анизотропных эффектов, и спектры сужаются. Другой причиной сужения линий является увеличение диффузионной подвижности атомов или молекул (рис. 37), что также приводит к исчезновению анизотропных взаимодействий. Наиболее удобными ядрами для исследований методом ЯМР считают  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,

$^{29}\text{Si}$ ,  $^{39}\text{K}$  и др. Основными преимуществами метода ЯМР являются: информация о локальной структуре вокруг спиновых ядер, которую можно извлечь из значений химического сдвига, и о локальных движениях в кристаллической решетке.

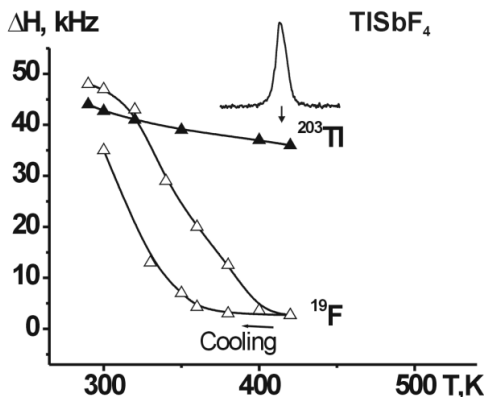


Рис. 37. Сужение линии ЯМР при нагревании, связанное с диффузионным движением ионов фтора

Одной из очень важных модификаций метода ЯМР является метод ЯМР-томографии, который позволяет воссоздать трехмерный образ объекта. Этот метод широко применяется на практике как неразрушающий метод медицинской диагностики. Существует метод ядерного квадрупольного магнитного резонанса (ЯКР), который применим к ядрам, обладающим большим квадрупольным магнитным моментом ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ). Электронные уровни таких ядер расщепляются во внутреннем электрическом поле кристалла. Спектр ЯКР чувствителен к деталям кристаллической структуры кристаллов, ширина линии зависит от наличия дефектов в кристалле. Измерением ширины линий исследуют внутренние напряжения, присутствие примесей и явления упорядочения в кристаллах.

**8.4. Ядерный гамма-резонанс (ЯГР, мессбауэровская спектроскопия).** Метод основан на эффекте Мессбауэра, т. е. резонансном испускании и поглощении гамма-лучей без отдачи. В качестве источника используется  $\gamma$ -излучение внутриядерных переходов, а ис-

следуемый образец должен иметь те же ядра, что и в источнике. Энергия ядерных переходов очень велика по сравнению с энергией электронных переходов и поэтому спектр поглощения или флюоресценции ядер не чувствителен к изменениям в электронной подсистеме. Тем не менее используя эффект Допплера, т. е. изменяя скорость движения образца относительно источника, можно уловить отличия в спектрах исследуемого образца от источника. Наиболее легко получить ЯГР-спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ .

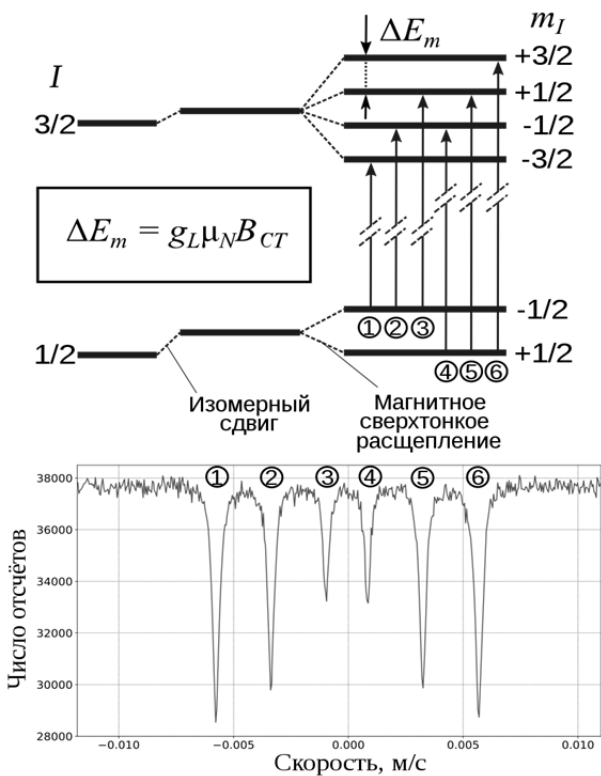


Рис. 38. Мессбауэровский спектр магнитного образца, содержащего атомы железа, и схема энергетических уровней изомерного сдвига и сверхтонкого магнитного расщепления атомов  $^{57}\text{Fe}$

[https://ru.wikipedia.org/wiki/Мёссбауэровская\\_спектроскопия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Мёссбауэровская_спектроскопия)

Наиболее доступными образцами для исследования методом ЯГР являются соединения железа, в которых около 5 % атомов железа являются изотопами  $^{57}\text{Fe}$ . В качестве источника в этом случае используют радиоактивный изотоп кобальта  $^{57}\text{Co}$  (время полураспада 271,8 суток), который распадается с образованием стабильного изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , испуская характеристическое гамма-излучение, резонансно поглощаемое атомами  $^{57}\text{Fe}$ . Путем анализа спектров можно получить информацию о координационном числе, степени окисления, искажении решетки (квадрупольное расщепление) и о магнитных свойствах вещества (рис. 38). Метод ЯГР является неразрушающим, относительно дешевым, не требует специальной подготовки образца. К недостаткам метода следует отнести ограниченное количество атомных ядер, для которых можно наблюдать эффект Мессбауэра. Это ограничение может быть устранено при использовании синхротронного излучения, из спектра которого с помощью монохроматора можно вырезать участок с любой энергией и расширить круг атомов, для которых можно получить мессбауэровский спектр.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вилков Л. В.* Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. – Москва : Высшая школа, 1989. – 288 с.
2. *Драго Р.* Физические методы в химии: в 2 т. / Р. Драго. – Москва : Мир, 1981. – Т. 1, 2.
3. *Калинников В. Т.* Введение в магнетохимию / В. Т. Калинников, Ю. В. Ракитин. – Москва : Наука, 1980. – 302 с.
4. *Сергеев Н. М.* Спектроскопия ЯМР: учеб. пособие / Н. М. Сергеев. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 279 с.
5. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер. – Москва : Мир, 1984. – 478 с.
6. *Щедровицкий С. С.* Измерение массы, объема и плотности / С. С. Щедровицкий. – Москва, 1981.
7. Химическая энциклопедия, в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. – Москва : Сов. энцикл., 1988–1998.
8. *Жарский И. М.* Физические методы исследования в неорганической химии: учеб. пособие для вузов / И. М. Жарский, Г. И. Новиков. – Москва : Высшая Школа, 1988. – 272 с.
9. *Топор Н. Д.* Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова. – Москва : МГУ, 1987. – 188 с.
10. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак ; пер. с англ. И. В. Архангельского [и др.]. – Москва : Мир, 1987. – 455 с.
11. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / [Т. Г. Баличева и др.] ; под ред. А. Б. Никольского. – Москва : Academia, 2006. – 448 с.
12. *Лейбниц Э.* Руководство по газовой хроматографии. Т. 1, 2 / Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе. – Москва : Мир, 1988.
13. *Сидоров Л. Н.* Масс-спектральные термодинамические исследования / Л. Н. Сидоров, М. В. Коробов, Л. В. Журавлева. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 208 с.
14. *Вульфсон Н. С.* Масс-спектрометрия органических соединений / Н. С. Вульфсон, В. Г. Заикин, А. И. Микая. – Москва : Химия, 1986. – 311 с.

15. Физические методы исследований и свойства неорганических соединений / под ред. Н. Хилла, Р. Дея. – Москва : Мир, 1970. – 416 с.
16. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – Москва : Metallurgia, 1982. – 632 с.
17. Хириш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хириш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлани. – Москва : Мир, 1968. – 575 с.
18. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ : учеб. пособие для вузов / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – 3-е изд. доп. и перераб. – Москва : МИСИС, 1994. – 328 с.
19. Суслов А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы, Технологии, Инструменты. – Т.2 (1997). – № 3. – С. 78–89.
20. Вест А. Р. Химия твердого тела. Теория и приложения / А. Р. Вест. – Москва : Мир, 1988. – Ч. 1, 2.
21. Зайцев Б. Е. Спектроскопические методы в неорганической химии : конспект лекций / Б. Е. Зайцев. – Москва : Ун-т дружбы народов им. Патриса Лумумбы. – Ч. 1: Колебательные и электронные спектры, 1974. – 184 с.
22. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия / В. И. Нефедов. – Москва : Знание, 1983. – 64 с.
23. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович. – Москва : Мир, 1986. – 496 с.
24. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. – Москва : Химия, 1982. – 320 с.
25. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва : Мир, 1969. – 655 с.
26. Бонч-Бруевич В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – Москва : Наука, 1977. – 672 с.
27. Иванов-Шиц А. К. Ионика твердого тела. В двух томах / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – Санкт-Петербург : Изд-во СПб университета, 2000. – 616 с. (Т.1); 2010. – 1000 с. (Т. 2).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Введение .....  | 3  |
| 1. Методы определения механических свойств .....            | 4  |
| 2. Способы измерения тепловых или термических свойств ..... | 6  |
| 3. Барические методы .....                                  | 13 |
| 4. Микроскопия .....  | 17 |
| 5. Дифракционные методы .....                               | 37 |
| 6. Спектроскопия .....                                      | 51 |
| 7. Исследование транспортных и электрических свойств .....  | 58 |
| 8. Магнетохимические и резонансные методы .....             | 62 |
| Библиографический список .....                              | 69 |

**Уваров Николай Фавстович  
Матейшина Юлия Григорьевна**

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА  
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Учебное пособие**

Редактор *Л.Н. Ветчакова*  
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*  
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*  
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

---

Подписано в печать 22.09.2020. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 50 экз.  
Уч.-изд. л. 4,18. Печ. л. 4,5. Изд. № 147. Заказ № 867. Цена договорная

---

Отпечатано в типографии  
Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20