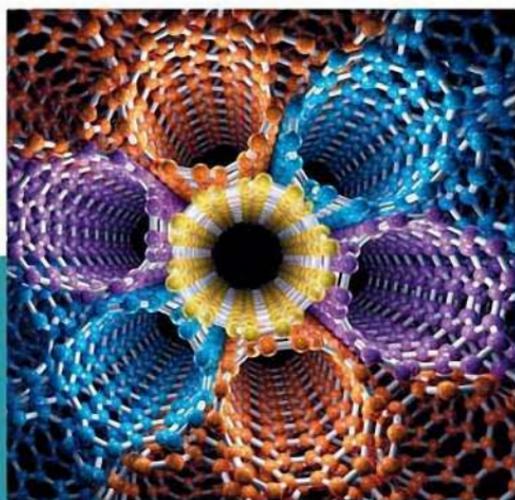


СРЕДНЕЕ  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ  
ОБРАЗОВАНИЕ

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ



Ю. В. Поленов  
Е. В. Егорова



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM

**Ю. В. ПОЛЕНОВ,  
Е. В. ЕГОРОВА**

# **НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

**УЧЕБНИК**



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2020**

УДК 620.3

ББК 32.85я723

**П 49 Поленов Ю. В. Наноматериалы и нанотехнологии : учебник для СПО / Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 180 с. — Текст : непосредственный.**

**ISBN 978-5-8114-5758-8**

В учебнике изложены основные физические и химические свойства наночастиц, наноматериалов, наноструктур — объектов нанотехнологий. Рассмотрен ряд примеров нанотехнологических процессов, а также современных методов изучения нанообъектов. Материал разделен на главы, в каждой из которых имеется теоретическая часть, контрольные вопросы для самоподготовки и небольшие тесты открытого типа. В ряде глав представлены задачи для самостоятельного решения и примеры их решения, а в конце пособия приведен словарь основных терминов, используемых в изучаемой дисциплине.

Учебник предназначен для студентов учебных заведений среднего специального образования, обучающихся по группам профессий: «Инженерное дело, технологии и технические науки»; «Химические технологии»; «Технологии материалов»; «Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии» и др. Рекомендуется для методической работы преподавателей техникумов и колледжей, ведущих занятия со студентами по данной и родственным дисциплинам.

УДК 620.3

ББК 32.85я723

**Рецензенты:**

*А. В. АГАФОНОВ* — доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН;

*Н. Ф. КОСЕНКО* — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии керамики и наноматериалов Ивановского государственного химико-технологического университета;

*Н. В. УСОЛЬЦЕВА* — доктор химических наук, профессор, директор НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета

**Обложка**  
*Ю. В. ГРИГОРЬЕВА*

© Издательство «Лань», 2020  
© Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова, 2020  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2020

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Ключевые технологии и материалы всегда играли большую роль в истории цивилизации, выполняя не только узкопроизводственные функции, но и социальные. Достаточно вспомнить, как сильно отличались каменный и бронзовый века, век пара и электричества, атомной энергии и компьютеров. По мнению многих экспертов, XXI в. является веком нанотехнологий, которые определяют его «лицо».

Приставка «нано» означает одну миллиардную часть вещества, т. е.  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ . Принято считать, что к объектам наномира относятся такие объекты, характерные размеры которых лежат в пределах от 1 до 100 нм, но такое размерное ограничение является довольно условным. Главная особенность нанообъектов состоит в том, что в них проявляются особые свойства. В некоторых случаях они могут проявляться и тогда, когда размеры нанообъектов превышают 100 нм.

Нанометровый диапазон измерений размеров открывает новые свойства и области применения веществ и материалов. В этом диапазоне меняются многие химические и физические свойства, и нигде так близко не сходятся такие дисциплины, как физика, химия и биология.

«Отцом» нанотехнологий следует считать великого древнегреческого философа Демокрита, который впервые предложил использовать термин «*атом*».

Первым научным упоминанием свойств малых частиц является открытое в 1827 г. шотландским ботаником Р. Броуном беспорядочное движение частиц цветочной пыльцы, находящихся в жидкости, под действием соударений с молекулами жидкости.

Первым практиком, сознательно использовавшим свойства сверхмалых частиц, был Дж. Истмэн (основатель компании Kodak), который в 1883 г. изготовил первую фотопленку.

Однако к взрывным темпам развития нанотехника пришла после более чем полувековых исследовательских усилий в XX в.

В 1959 г., когда еще не существовало ни интегральных схем, ни микропроцессоров, ни компьютеров, нобелевский лауреат физик Р. Фейнман высказал идею о манипулировании отдельными атомами, которая оказалась пророческой.

В 1966 г. американский физик Р. Янг предложил идею создания пьезодвигателей, которые обеспечивают позиционирование и перемещение подложки под острием зонда сканирующего туннельного

микроскопа и нанотехнологического оборудования с точностью до 0,1–1,0 нм.

В 1968 г. вице-президент компании Bell А. Чо и сотрудник лаборатории полупроводников той же компании Дж. Артур разработали теоретические основы нанотехнологий при обработке поверхности.

В 1974 г. японский профессор Н. Танигучи впервые применил термин «нанотехнология» в своем докладе «Основные принципы нанотехнологий».

Современный вид идеи нанотехнологии начали приобретать в 80-е гг. XX в. в результате исследований Э. Дрекслера, работавшего в лаборатории искусственного интеллекта Массачусетского технологического института (США). Дрекслер выдвинул концепцию универсальных молекулярных роботов, работающих по заданной программе и собирающих любые объекты (в том числе и себе подобные) из подручных молекул.

В 1982–1985 гг. немецкий ученый Г. Гляйтер предложил концепцию наноструктуры твердого тела.

В 1982 г. сотрудники исследовательского центра IBM (США) Г. Бининг и Г. Рорер создали первый сканирующий туннельный микроскоп, который позволяет исследовать поверхности проводящих объектов.

В 1985 г. группой американских и британских ученых были открыты молекулы фуллеренов, представляющие собой замкнутые углеродные структуры.

В 1986 г. появился сканирующий атомно-силовой микроскоп, позволяющий изучать диэлектрические материалы.

В 1987–1988 гг. в НИИ «Дельта» (Россия) создана нанотехнологическая установка, где осуществлялась направленная термическая десорбция наночастиц с острия зонда.

В 1990 г. с помощью сканирующего туннельного микроскопа, произведенного фирмой IBM, были нарисованы символы фирмы из 35 атомов ксенона на грани кристалла никеля.

С начала 90-х годов XX в. начались интенсивные исследования способов получения и использования углеродных нанотрубок.

В 1998 г. голландский физик С. Деккер создал нанотранзистор на основе одной углеродной нанотрубки.

В настоящее время наноматериалы и нанотехника — это интегрированные микроэлектромеханические устройства и нанороботы, элементарная база электроники и компьютеров, сверхпрочные,

сверхпроводящие, сверхтекучие материалы, высокоэффективные катализаторы, продукты биотехнологии, медицинские препараты и инструменты, материалы с гигантским магнитосопротивлением и многое другое.

Осознание стратегической важности работ в развитии нанотехнологий привело к тому, что в разных странах на уровне правительств и крупнейших фирм созданы и успешно выполняются научно-исследовательские и технологические программы.

В США с 2000 г. действует программа Американской нанотехнологической инициативы (National Nanotechnology Initiative), а при президенте организован специальный комитет, координирующий работы по нанотехнологиям в 12 крупнейших отраслях промышленности и военных ведомствах.

В нашей стране в 2007 г. создана «Российская корпорация нанотехнологий», которая в 2011 г. реорганизована в Открытое акционерное общество «РОСНАНО». Основные направления инвестирования компании: электроника, телекоммуникации, биотехнологии, энергетика, химия и нефтехимия и др. Благодаря инвестициям «РОСНАНО» открыто более 80 заводов и 30 научно-исследовательских центров в различных регионах России. В 2016 г. стоимость активов «Роснано» превысила совокупный объем инвестиций, и корпорация впервые вышла на рентабельность.

Нанотехнология — это самое передовое и многообещающее направление развития науки и техники на сегодняшний день.

# 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И СПОСОБОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

## 1.1. Основные типы наносистем

Термин «нано» происходит от греческого слова «*нанос*» (карлик). Область размеров нанообъектов соответствует предельной степени дисперсности, при которой дисперсная система сохраняет свойство гетерогенности. Особое строение и свойства мелких атомных агрегаций представляют значительный научный и прикладной интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами изолированных атомов и объемного твердого тела. Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и принципиального изменения свойств объемных материалов при переходе в наноразмерное состояние.

*Наноматериалы* — материалы, созданные с использованием наночастицы и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале.

По рекомендациям 7 Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие виды наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и пленки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

Наносистемы по принятой в коллоидной химии классификации относятся к ультрамикрогетерогенным системам, и по размерности их можно классифицировать следующим образом:

1) нульмерные 0-D нанообъекты — те, у которых все 3 пространственных размера лежат в нанометровом диапазоне. К ним относятся частицы нанопорошков, молекулы фуллеренов, наночастицы, частицы микроэмульсий, зародыши микрокристаллов;

2) одномерные 1-D нанообъекты — те, которые имеют нанометровые размеры в двух измерениях, а в третьем — макроскопический размер. К ним относятся нанопроволоки, нановолокна, одностенные и многостенные нанотрубки, органические макромолекулы, в том числе двойные спирали ДНК, микро- и мезопоры;

3) двумерные 2-D нанообъекты — те, которые имеют нанометровый размер только в одном измерении, а в двух остальных этот размер будет макроскопическим. К таким объектам относятся тонкие приповерхностные слои однородного материала: плёнки, покрытия, мембраны, многослойные гетероструктуры.

В основу классификации нанокластеров и наноструктур можно также положить характер взаимодействия между наночастицами [1]:

1) изолированные и слабо взаимодействующие *нанокластеры*: молекулярные, металлические, углеродные, коллоидные;

2) *наноструктуры*: твердотельные, матричные, супрамолекулярные, фуллериты, нанокompозиты, нанопленки, нанотрубки.

## 1.2. Общая характеристика методов получения наносистем

В настоящее время разработано большое число методов получения наночастиц, позволяющих весьма тонко регулировать размеры частиц, их форму и структуру. Лауреат нобелевской премии шведский физико-химик Т. Сведберг предложил разделить методы получения дисперсий на две группы: *диспергационные* (измельчение или распыление макроскопической фазы) и *конденсационные* (химическая или физическая конденсация).

В то же время их можно разделить на три группы: *физические, химические и механохимические методы* (рис. 1).

Для физических методов характерной особенностью является получение частиц путем диспергирования, так называемый *подход «сверху»*, для химических — получение частиц путем укрупнения отдельных атомов или *подход «снизу»* [2]. Принципиально важно, что структура получаемых при этом частиц одинакового размера может различаться. При диспергировании до наночастиц, как правило, сохраняется структура исходного компактного материала, при агрегации получаемые частицы могут иметь другое пространственное расположение.



Рис. 1. Способы получения наносистем

**Измельчение (диспергирование)** материалов механическим путем в мельницах различного типа широко использовалось и до эпохи нанотехнологий. Следует учитывать, что при дроблении до крупных частиц расход энергии пропорционален объему разрушаемого тела, а при получении наночастиц работа измельчения пропорциональна главным образом площади образующейся поверхности. Поэтому в данном случае требуется использование мельниц высокой мощности — *аттриторов* и *симолойеров*. Это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом — барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане (рис. 2) [3]. Скорость вращения мешалок может достигать 3000 об/мин. Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры — горизонтальное. Измельчение материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400–600 л.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы.

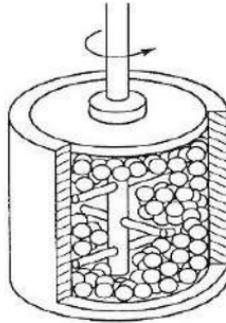


Рис. 2. Принципиальная схема аппарата для измельчения — симолойера

Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают частицы размером порядка 5 нм, для железа — порядка 10–20 нм.

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологий, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве. К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с частицами одинакового размера и регулирования состава продукта в процессе измельчения.

Другой распространенный механический метод получения порошков наночастиц — *диспергирование расплавов потоком жидкости или газа* [4]. Это высокопроизводительный процесс, который легко осуществить по непрерывной схеме и автоматизировать, он экономичен и экологичен. Этим методом получают порошки металлов и сплавов Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W и др. Принципиальная схема установки показана на рисунке 3. В ней происходит взаимодействие струи инертного газа с металлом, кинетическая энергия частиц газа передается расплаву, и образуются тонкодисперсные капли. Метод можно использовать для крупномасштабного производства *наноструктурированных порошков*.

Полученный наноструктурированный порошок можно использовать для получения объемных образцов. Наиболее распространенными методами получения являются *методы порошковой технологии*, т. е. различные виды прессования и спекания.

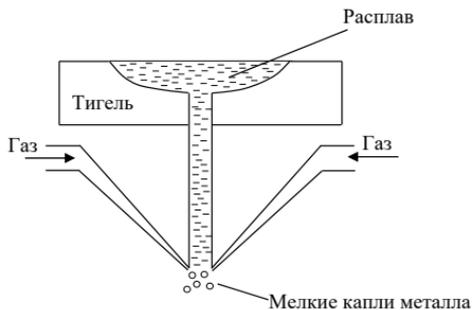


Рис. 3. Схема получения нанопорошков путем диспергирования расплава газовой струей

**В методе молекулярных пучков** [5] жидкие или твердые вещества испаряют при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждающих устройствах (рис. 4). Этот способ позволяет получать частицы размером от двух до нескольких сотен нанометров. Обычно испаряемое вещество помещают в нагревательную камеру 2 с нагревателем 4 и отверстием (диафрагмой), через которое испарившиеся частицы вещества попадают в вакуумное пространство с давлением около 0,01–0,1 Па, где происходит формирование молекулярного пучка. Частицы, двигаясь практически прямолинейно, конденсируются на охлаждаемой подложке 1. Откачка газа из аппарата осуществляется через клапан 3.

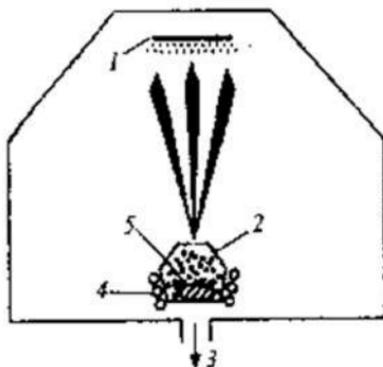


Рис. 4. Принципиальная схема метода молекулярных пучков

Молекулярные пучки, получаемые при медленном (*эффузионном*) истечении испаряющихся частиц, обладают малой интенсивностью. Температуру источника выбирают в зависимости от требуемой интенсивности молекулярного пучка и равновесного давления над испаряемым материалом. Она может быть выше или ниже температуры плавления вещества.

Необходимо отметить, что некоторые вещества (например, Sn и Ge) испаряются как в виде отдельных атомов, так и в виде малых кластеров. В молекулярных пучках малой интенсивности, получаемых при эффузионном истечении через отверстие в нагревательной камере, наблюдается равномерное распределение кластеров малых размеров.

Основным достоинством метода молекулярных пучков является возможность достаточно точно регулировать интенсивность пучка и управлять скоростью подачи частиц в зону конденсации.

Для *газофазного получения наночастиц* применяются установки, различающиеся способами подвода и нагрева испаряемого материала, составом газовой среды, методами осуществления процесса конденсации и отбора получаемого порошка. Например, порошок осаждают на охлаждаемый вращающийся цилиндр или барабан и счищают с него скребком в приемную емкость.

Схема конструкции аппарата для газофазного синтеза металлических нанопорошков (рис. 5) включает рабочую камеру, вращающийся охлаждаемый цилиндр, скребок, воронку, коллектор для порошка, нагреваемый трубчатый реактор и устройство для регулируемой подачи испаряемого материала и несущего газа. В трубчатом реакторе испаряемый материал смешивают с инертным газом и переводят в газофазное состояние [6].

Полученный непрерывный поток кластеров или наночастиц поступает из реактора в рабочую камеру аппарата, в которой создается давление порядка 1–50 Па. Конденсация наночастиц и осаждение их в виде порошка происходят на поверхности охлаждаемого вращающегося цилиндра. С помощью скребка порошок удаляют с поверхности барабана; затем он через воронку поступает в коллектор.

В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновения с атомами газа и образуют зародыши кристаллов (*кластеры*). При их конденсации образуются нанокристаллические частицы. Так, в процессе конденсации паров алюминия в среде водо-

рода, гелия и аргона при различных давлениях газов получают частицы размером 20–100 нм.

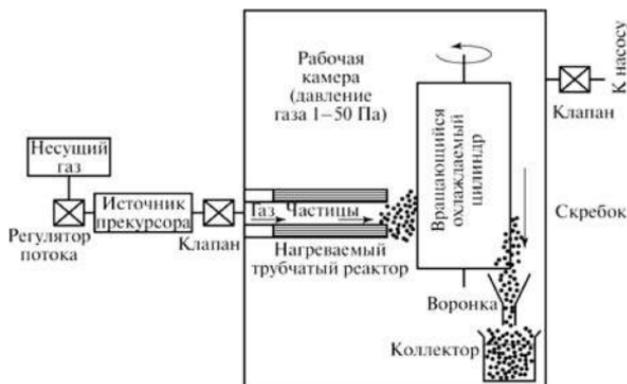


Рис. 5. Схема аппарата для газозольного синтеза металлических наночастиц

**Ударно-волновой или детонационный синтез** [7] наиболее эффективен для материалов, образование которых осуществляется при высоких давлениях, например порошков алмаза, кубического нитрида бора (эльбор) и др.

В зависимости от мощности и типа взрывного устройства ударно-волновое взаимодействие на материал осуществляется за очень короткий промежуток времени (десятые доли микросекунд) при температуре более 3000 К и давлении в несколько десятков гигапаскалей. При таких условиях возможен фазовый переход в веществах с образованием упорядоченных наноразмерных структур.

При взрывном превращении конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом (смесь тротила и гексогена) в продуктах реакции присутствует углерод, из которого и образуется алмазная дисперсная фаза с размером частиц порядка 4–5 нм. Подвергая ударно-волновому воздействию от заряда ВВ пористые структуры различных металлов и их солей, гели гидроксидов металлов, можно получать нанопорошки оксидов Al, Mg, Ti, Zn, Si и др.

Достоинством метода ударно-волнового синтеза является возможность получения нанопорошков различных соединений не только обычных фаз, но и фаз высокого давления. Вместе с тем практическое

применение способа требует специальных помещений и технологического оборудования для проведения взрывных работ.

**Электрохимический синтез** связан с выделением на катоде вещества в процессе электролиза простых и комплексных катионов и анионов [5]. Если в цепь постоянного электрического тока включить систему, состоящую из двух электродов и раствора (расплава) электролита, то на электродах будут протекать реакции окисления — восстановления. На аноде (положительный электрод) анионы отдают электроны и окисляются; на катоде (отрицательный электрод) катионы присоединяют электроны и восстанавливаются. Образующийся на катоде в результате, например, электрокристаллизации осадок в морфологическом отношении может быть как рыхлым, так и плотным слоем из множества микрокристаллитов.

На текстуру осадка влияют многие факторы, такие, например, как природа вещества и растворителя, тип и концентрация ионов целевого продукта и посторонних примесей, адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура среды, электрический потенциал, условия диффузии и др.

Одним из перспективных научных направлений является использование электрохимического синтеза для конструирования наноструктурных материалов. Суть его заключается в формировании в ходе *электровосстановления* металлических наночастиц, находящихся под слоями органических, в том числе полимерных, соединений. Основными достоинствами метода являются экспериментальная доступность и возможность контроля и управления процессом получения наночастиц.

Одним из самых распространенных химических методов получения ультрадисперсных порошков металлов, нитридов, карбидов, оксидов, боридов, а также их смесей является **плазмохимический синтез**. Для этого метода характерны очень быстрое ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  с) протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при относительно малой скорости их роста.

При плазмохимическом синтезе используют низкотемпературную (4000–8000 К) азотную, аммиачную, углеводородную, аргонную плазму, которую создают с помощью электрической дуги, электромагнитного высокочастотного поля или их комбинации в реакторах, называемых *плазмотронами*. В них поток исходных веществ (газообразных, жидких или твердых) быстро пролетает через зону, где под-

держивается плазма, получая от нее энергию для проведения реакций химического превращения. Плазмообразующим газом может быть и само исходное вещество.

Принципиальная схема наиболее широко используемого аппарата с электродуговым генератором плазмы приведена на рисунке 6 [8].

Реактор включает следующие основные узлы: электроды 7, патрубки 1 для ввода плазмообразующего газа, катушки электромагнитов 2 для поддержания плазменной дуги, патрубки 3 для ввода реагентов, устройства ввода холодного газа 4, приемное устройство продуктов синтеза 6. Образующийся между электродами столб дуги 8 создает поток плазмы 5.

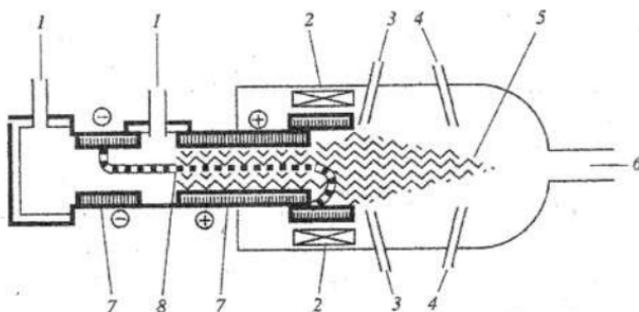


Рис. 6. Схема реактора с электродуговым плазмотроном

Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона; частицы являются монокристаллами и имеют размеры 10–100 нм и более.

Процессы, происходящие при плазмохимическом синтезе и газофазном методе получения наночастиц, близки между собой. После взаимодействия в плазме происходит образование активных частиц, находящихся в газовой фазе. В дальнейшем необходимо сохранить их наноразмеры и выделить из газовой фазы.

Для порошков плазмохимического синтеза характерны широкое распределение наночастиц по размерам и, как следствие, наличие довольно крупных (1–5 мкм) частиц, т. е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

В *процессах термического разложения* обычно используют сложные металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы,

формиаты, нитраты, оксалаты и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или инертном газе при температуре 470–530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм (рис. 7) [9].

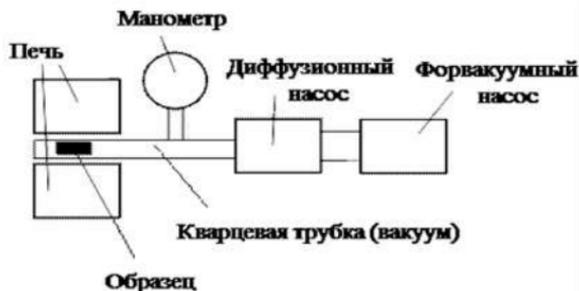


Рис. 7. Схема установки для термического разложения материалов

Нанокристаллический порошок нитрида алюминия (AlN) со средним размером частиц 8 нм получили разложением полиамида алюминия в аммиаке при 900 К. Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при 600–700 К, т. е. при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твердофазного синтеза.

Основную реакцию пиролиза формиатов можно представить в виде уравнения



При этом реакция восстановления оксидов металлов газами CO и H<sub>2</sub>, выделяющимися при пиролизе, рассматривается как вторичная. По той же схеме происходит разложение формиатов Cu, Zn и других металлов.

Следует отметить, что при пиролизе формиатов Cu и Ni преобладает выход свободного металла, а при пиролизе формиатов Mn и Fe — выход оксидов металлов. Другие формиаты металлов могут занимать промежуточное положение; например, при пиролизе формиата кобальта образуются 50–60% CoO и 50–40% Co.

Путем термической диссоциации карбониллов при температуре до 773 К возможно получение полиметаллических пленок с размерами кристаллитов порядка 20 нм по реакции



Характерной особенностью термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, поскольку продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

В *криохимическом синтезе* раствор, содержащий катионы синтезируемого материала, подвергается быстрому замораживанию и сублимационной сушке в вакууме с последующим термическим разложением [10]. Продуктом синтеза обычно является оксидный порошок с размером кристаллитов 40–300 нм, степень агломерации которых существенно зависит от выбора субстанции, подвергаемой замораживанию (раствор/суспензия/осадок). Возможно также удаление льда низкотемпературной экстракцией в полярных органических растворителях (криоэкстракция).

При *механосинтезе* обеспечивают механическую обработку твердых тел, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ [6]. Измельчение материалов сопровождается разрывом химических связей, что предопределяет возможность последующего образования новых связей, т. е. протекание механохимических реакций.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным; при этом возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него.

Кроме того, механическое воздействие является локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Воздействие энергии, выделяющейся при высокой степени неравновесности во время удара или истирания, из-за низкой теплопроводности твердых тел приводит к тому, что какая-то часть вещества находится в виде ионов и электронов — в состоянии плазмы. Механохимические процессы в твердом теле можно объяснить с использованием *фононной теории разрушения хрупких тел* (фонон — квант энергии упругих колебаний кристаллической решетки).

Механическое измельчение твердых материалов осуществляют в *мельницах сверхтонкого измельчения* (шаровых, планетарных, вибрационных, струйных). При взаимодействии рабочих органов с измельчаемым материалом возможен его локальный кратковременный разогрев до высоких (плазменных) температур.

Механическим способом можно получать нанопорошки с размером частиц от 5–10 до 200 нм. Так, при помоле смеси металла и углерода в течение 48 ч были получены частицы TiC, ZrC, VC и NbC с размером 7–10 нм. В шаровой мельнице из смеси порошков вольфрама, углерода и кобальта с исходным размером частиц около 75 мкм за 100 ч были получены частицы нанокompозита WC–Co с размером частиц 11–12 нм.

Вышеприведенная характеристика способов получения наночастиц не является исчерпывающей. Ряд других методов будет рассмотрен в последующих разделах настоящего пособия.

### **Контрольные вопросы к главе 1**

1. Что входит в понятие «нанотехнологии»? Какие дисциплины охватывает данная область знаний?
2. Чем определяется диапазон измерений наночастиц и наноструктур, которые используются в нанотехнологиях?
3. Назовите частицы, относящиеся к одно-, двух- и нульмерным нанообъектам.
4. Что означают термины, используемые для способов получения наночастиц: подходы «сверху» и «снизу»? Чем отличаются образующиеся при этом структуры?
5. Что такое аттритор и симолойер?
6. Какая степень измельчения веществ достигается в современных устройствах для диспергирования материалов?
7. Каковы достоинства и недостатки диспергационных методов?
8. Поясните принцип метода диспергирования потоком газа.
9. В чем заключается способ получения наночастиц методом молекулярных пучков? Каковы достоинства и недостатки способа?
10. Изобразите принципиальную схему метода газозфазного синтеза металлических наночастиц.
11. Какие материалы получают при детонационном синтезе?
12. Какие условия влияют на текстуру осадка при электрохимическом синтезе?

13. Каковы достоинства и недостатки плазмохимического способа получения наноразмерных частиц?
14. Какие соединения используются в процессах получения наночастиц в методе термического разложения?
15. Что такое криохимический синтез?
16. Почему механосинтез можно отнести как к химическим, так и физическим методам получения наносистем?

### Тест к главе 1

1. Укажите правильный порядок возрастания размеров частиц:
  - а) 1 Å, 1 мм, 1 мкм, 1 нм;
  - б) 1 нм, 1 Å, 1 мкм, 1 мм;
  - в) 1 Å, 1 нм, 1 мкм, 1 мм;
  - г) 1 мкм, 1 Å, 1 нм, 1 мм.
2. По размерности нанотрубки можно отнести к нанообъектам:
  - а) одномерным;
  - б) двумерным;
  - в) трехмерным;
  - г) нульмерным.
3. При получении наночастиц методом диспергирования возможно:
  - а) сохранение структуры исходного материала;
  - б) образование частиц с новым химическим составом;
  - в) образование сплавов;
  - г) образование частиц с размерами менее 1 Å.
4. В методе молекулярных пучков вещество испаряют в:
  - а) воздушное пространство;
  - б) вакуум;
  - в) атмосферу инертного газа под большим давлением;
  - г) атмосферу разреженного инертного газа.
5. При газофазном синтезе в качестве несущего газа используют:
  - а) кислород;
  - б) аргон;
  - в) гелий;
  - г) углекислый газ.

6. Нанокристаллический порошок алмаза можно получить:
- методом диспергирования;
  - методом молекулярных пучков;
  - детонационным синтезом;
  - криохимическим способом.
7. Электрохимический синтез — это:
- электролиз под действием постоянного тока;
  - электролиз под действием переменного тока;
  - синтез, протекающий в гальваническом элементе;
  - синтез под действием электрического разряда.
8. В плазмохимическом синтезе используют:
- высокотемпературную плазму с  $T = 1\,000\,000\text{ К}$ ;
  - низкотемпературную плазму с  $T = 4000\text{--}8000\text{ К}$ ;
  - электромагнитное высокочастотное поле;
  - источник переменного тока.
9. Недостатками метода термического разложения являются:
- получение смесей металлов и их оксидов;
  - получение частиц с широким распределением по размерам;
  - использование тугоплавких исходных соединений;
  - невозможность получения металлических пленок.
10. При механохимическом синтезе используют:
- охлаждение исходного материала до низких температур;
  - плазменный нагрев;
  - мельницы сверхтонкого измельчения;
  - взрывчатые вещества.
11. Аттритор — это:
- нанопористый материал, применяемый как адсорбент;
  - устройство для получения наночастиц в методе молекулярных пучков;
  - зонд для сканирования поверхности в атомно-силовом микроскопе;
  - аппарат для измельчения материалов до наноразмеров.

12. Термин «нано» означает:

- а) одну миллионную часть вещества;
- б) одну триллионную часть вещества;
- в) одну миллиардную часть вещества;
- г) одну стотысячную часть вещества.

## 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

### 2.1. Кинетические свойства наночастиц

*Броуновское движение* — беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды.

Теория данного явления разрабатывалась Ж. Б. Перреном, Л. де Бройлем, А. Эйнштейном, М. Смолуховским.

Если движение микрочастицы наблюдать под микроскопом, то можно видеть проекцию смещения частицы на плоскость, которая представляет собой ломаную линию.

Практический интерес представляет смещение частицы в одном направлении. Среднеарифметическим значением проекции смещения пользоваться нельзя, так как вследствие равной вероятности всех направлений движения частицы оно равно нулю. Поэтому пользуются *среднеквадратичным значением проекции смещения*

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (3)$$

где  $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_n$  — отдельные проекции смещения частицы на ось  $x$ ;  $n$  — число таких проекций.

Так как броуновское движение является следствием теплового, то к нему применимы статистические законы молекулярно-кинетической теории газов, в частности закон диффузии, согласно которому, несмотря на хаотичность движения частиц дисперсной фазы, в системе должна устанавливаться равная концентрация всех частиц по объему. Для описания линейной диффузии используется *первый закон Фика*:

$$I = -DS \operatorname{grad} C, \quad (4)$$

где  $I = dm/dt$  — поток вещества, определяемый как количество вещества  $dm$ , проходящее за время  $dt$  через поверхность  $S$ ;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\operatorname{grad} C = dC/dx$  — градиент концентраций вдоль выбранной координаты  $x$ .

Смолуховским получено уравнение, связывающее величину среднего сдвига частицы с коэффициентом диффузии ( $D$ ) и временем ( $\tau$ ):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}. \quad (5)$$

Если вместо коэффициента диффузии подставить его выражение в соответствии с уравнением А. Эйнштейна, то получим

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A B}} \tau, \quad (6)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $N_A$  — число Авогадро;  $B$  — коэффициент трения.

При соблюдении закона Дж. Стокса для сферических частиц

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta r N_A}} \tau, \quad (7)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость;  $r$  — радиус частиц.

При вращательном броуновском движении частиц сферической формы *среднее квадратичное значение угла вращения* (поворота) ( $\bar{\Phi}$ ) вычисляется по уравнению

$$\bar{\Phi} = \sqrt{\frac{RT}{4\pi\eta r N_A}} \tau. \quad (8)$$

В дисперсных системах, содержащих наночастицы конденсированной фазы и жидкую или газообразную дисперсионную среду (суспензии, эмульсии, гидрозоли, аэрозоли), с течением времени устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие*. Оно обусловлено уравновешиванием потоков осаждения и диффузии частиц и может быть описано универсальным *законом распределения Больцмана*

$$v = v_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (9)$$

где  $v_0$  — концентрация частиц на исходном уровне;  $v$  — концентрация частиц на высоте  $h$  с потенциальной энергией  $U$ . Последняя величина с учетом выталкивающей силы Архимеда определяется по уравнению

$$U = mgh \frac{\rho - \rho_0}{\rho}. \quad (10)$$

Подставив выражение для потенциальной энергии из уравнения (10) в уравнение (9) и прологарифмировав его, получим выражение

для описания седиментационно-диффузионного равновесия, называемое уравнением Лапласа — Перрена:

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{mgh(\rho - \rho_0)}{\rho kT}. \quad (11)$$

## 2.2. Электрическая проводимость и электронное строение наночастиц

Известно, что при образовании кристаллической решетки твердого тела все электронные уровни (заполненные и незаполненные) у данного типа атомов несколько смещаются из-за действия соседних атомов друг на друга, и из отдельных энергетических уровней уединенных атомов в твердом теле образуется их целая полоса — зона энергетических уровней. То есть при обменном взаимодействии электронов энергетические уровни расщепляются.

Самую верхнюю из заполненных электронами зон называют валентной (ВЗ). Ближайшая к ней незаполненная электронами зона — зона проводимости (ЗП). Эти зоны отделены друг от друга запрещенной зоной (ЗЗ), в которой электроны находиться не могут (рис. 8, 9).

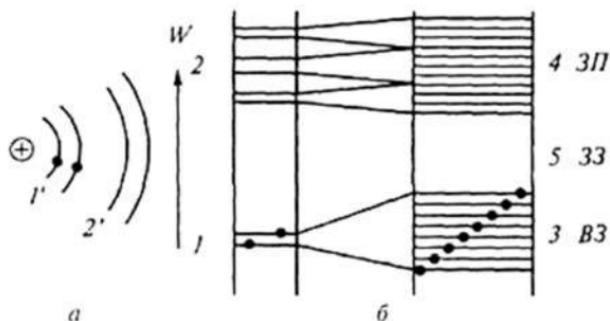


Рис. 8. Схема расположения энергетических уровней свободного атома (а) и неметаллического твердого тела (б):

1 и 2 — уровни энергии атома в нормальном и возбужденном состоянии соответственно; 1' и 2' — орбитали электронов атомов в нормальном и возбужденном состоянии соответственно;

3 — валентная зона; 4 — зона проводимости;

5 — запрещенная зона.

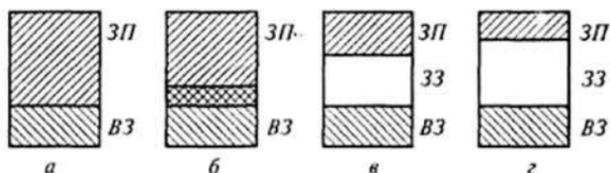


Рис. 9. Классификация веществ по ширине запрещенной зоны:  
*а, б* — проводники; *в* — полупроводники; *г* — диэлектрики.

У проводников запрещенная зона практически отсутствует. Валентная зона вплотную прилегает к зоне проводимости или даже перекрывается ею, вследствие чего электроны в металле свободны и под влиянием слабых напряженностей приложенного электрического поля могут переходить из валентной (заполненной) зоны в зону проводимости. Отличительное свойство проводников — высокая электропроводность.

Полупроводники — вещества с шириной запрещенной зоны менее 5 эВ. Отличительное свойство полупроводников — ярко выраженная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей и дефектов в материале, а также от внешних воздействий (температуры, света, электрических и магнитных полей).

Диэлектрики — вещества, имеющие самую широкую запрещенную зону (более 5 эВ) и большое удельное электрическое сопротивление. У диэлектриков запрещенная зона настолько велика, что электронная проводимость пренебрежимо мала.

Для металлических кластеров при уменьшении их размеров непрерывная плотность состояний в зоне заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут оказаться больше, чем тепловая энергия  $kT$ , что приведет к образованию полупроводниковой щели. При дальнейшем уменьшении размера наночастица становится тождественна молекуле, у которой имеется набор энергетических уровней. Интересно отметить, что указанный *квантовый размерный эффект* наблюдается в полупроводниках при больших размерах, чем в металлах.

Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов, что приводит к уменьшению электропроводности. Уменьшение размера кластера сопровождается, таким образом, потерей его металлических свойств и

переходом его в непроводящее молекулярное состояние. Ослабление проводящих свойств кластеров связано также с рассеянием электронов проводимости на их поверхности, которое усиливается с уменьшением размера.

С точки зрения электронного строения описание изолированных наночастиц возможно с использованием различных моделей [11]. Строгие квантовохимические расчеты с учетом конфигурации ионной решетки проводились только для очень маленьких кластеров (с числом атомов  $N = 3-8$ ) металлов. Результаты этих работ показали, что электронная структура зависит от геометрии *ионного остова* (т. е. системы ионов с заполненными внутренними электронными оболочками). Однако для больших  $N$  многоцентровая задача с точным учетом взаиморасположения ионов становится трудноразрешимой, и для ее решения необходимо использовать приближенные методы.

Для описания электронного строения металлических нанокластеров используется так называемая *модель желе*, суть которой состоит в том, что кластер, содержащий  $N$  атомов, принято рассматривать как две подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов остова. Обобществленные валентные электроны движутся в среднем поле, создаваемом всеми ионами кластера. В первом приближении можно не учитывать сложную ионную структуру, заменив положительные ионы остова усредненным фоном нескомпенсированного заряда, считая его распределение однородным и сферически-симметричным. В рамках обычной электростатики потенциал, создаваемый равномерно заряженным шаром радиуса  $R$  в зависимости от расстояния до центра шара  $r$ , описывается уравнениями

$$U(r) = \begin{cases} \frac{Ne^2}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right), & r \leq R; \\ \frac{Ne^2}{r}, & r > R. \end{cases} \quad (12)$$

В уравнении (12)  $Ne$  — полный заряд шара (в случае одновалентных щелочных металлов число свободных электронов равно числу атомов в кластере  $N$ ), радиус кластера  $R$  рассматривается как параметр теории и меняется в зависимости от числа содержащихся в нем атомов  $N$  по закону  $R = r_s N^{1/3}$ , где  $r_s$  — среднее расстояние между атомами в объемном металле.

В рамках такой модели обобществленные электроны находятся в центральносимметричном поле, в котором, согласно квантовой механике, энергетическое состояние частицы, так же как и в атоме, характеризуется тремя квантовыми числами:  $n_r$ ,  $l$ ,  $m$ . Здесь только главное квантовое число  $n$  обычно заменяется *радиальным квантовым числом*  $n_r$ . Электроны с одинаковыми значениями  $n_r$  и  $l$  имеют одинаковые энергии и образуют оболочку (или подоболочку). В случае, когда число атомов в кластере  $N$  соответствует заполнению очередной электронной оболочки, энергия связи системы увеличивается, подобно потенциалу ионизации в атомах с замкнутыми оболочками.

Однако порядок следования уровней в металлических кластерах существенно иной, чем в атомах. Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр «ядра»  $R$  металлического кластера сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует *сингулярность потенциала*  $U(r)$  в начале координат, т. е. обращение его в бесконечность при  $r \rightarrow 0$ . В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными моментами  $l$ , и порядок следования оболочек отличен от водородоподобного атома.

Таким образом, металлические кластеры обладают «электронной шубой», экранирующей кластер от внешних воздействий. Именно поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, и определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы.

В рамках модели желе были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров, в том числе и с учетом взаимодействия между валентными электронами. Они впервые позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с *магическими числами* атомов, при которых энергия связи кластера возрастает.

Эти *магические числа*, равные  $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$ , соответствуют заполнению электронных оболочек:  $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^4$ , где числа 1, 2, ... обозначают радиальное квантовое число  $n_r$ , буквы  $s, p, d, f, \dots$  соответствуют орбитальным числам  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ , а числа над буквами показывают возможное число электронов в оболочке. При этом оказалось, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них и отличается от формы заряженного шара.

### 2.3. Пространственная структура наночастиц

Наночастицы (нанокластеры) могут иметь как упорядоченную, так и неупорядоченную пространственные структуры. Особую группу наночастиц составляют *нанокристаллы*, которые бывают как неорганического, так и органического происхождения.

Повышенная стабильность, присущая «магическим» кластерам, обусловлена жесткостью их атомной или молекулярной конфигурации, которая удовлетворяет требованиям плотной упаковки и соответствует завершенным геометрическим формам определенных типов.

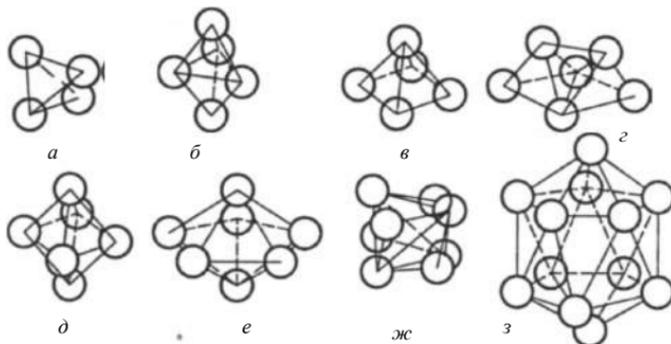


Рис. 10. Конфигурации нанокластеров из  $N$  плотноупакованных атомов:

- $a$  — тетраэдр ( $N = 4$ );  $b$  — тригональная бипирамида ( $N = 5$ ) как сочетание двух тетраэдров;  $c$  — квадратная пирамида ( $N = 5$ );
- $z$  — трипирамида ( $N = 6$ ), образованная тремя тетраэдрами;
- $d$  — октаэдр ( $N = 6$ );  $e$  — пентагональная бипирамида ( $N = 7$ );
- $ж$  — звездообразный тетраэдр ( $N = 8$ ) образован пятью тетраэдрами — к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр;  $z$  — икосаэдр ( $N = 13$ ) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников.

Расчеты показывают, что в принципе возможно существование различных конфигураций из плотноупакованных атомов, причем все эти конфигурации представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник (рис. 10) [11].

Простейшей из таких конфигураций, соответствующей наименьшему нанокластеру, состоящему из четырех атомов, является тетраэдр (рис. 10а), который входит в качестве составной части в другие, более сложные конфигурации. Конфигурации из плотноупакованных атомов металла могут существовать в так называемых *лигандных металлических нанокластерах*, основу которых составляет металлическое ядро, окруженное оболочкой из лигандов — звеньев молекулярных соединений.

В них ядра состоят из строго определенного магического числа атомов, которое определяется по формуле [13]

$$N = 1/3(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3), \quad (13)$$

где  $n$  — число слоев вокруг центрального атома.

Согласно уравнению (13) набор магических чисел, соответствующих наиболее устойчивым ядрам нанокластеров, может быть следующим:  $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$  и т. д. Минимальное по размерам ядро содержит 13 атомов: один атом в центре и 12 — в первом слое. Известны, например, 13-атомные (однослойные) нанокластеры  $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_6](\text{NO}_3)_4$ , 55-атомные (двухслойные) нанокластеры  $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , 1415-атомные (семислойные) нанокластеры  $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{60}\text{O}_{1100}$  (phen — фенантролин) и др.

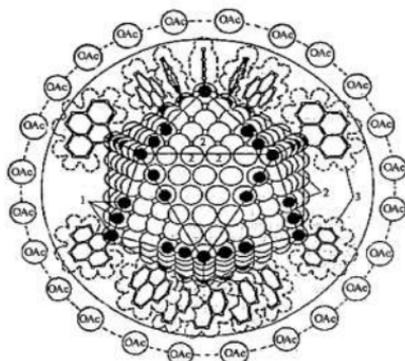


Рис. 11. Структура кластера палладия:

- 1 — атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, связанные с бидентатнокоординированными лигандами фенантролина;
- 2 — атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, не связанные с лигандами;
- 3 — лиганды фенантролина [14].

Как видно на рисунке 10з, конфигурация наименьшего устойчивого лигандного металлического нанокластера с  $N = 13$  имеет форму 12-вершинного многогранника — *икосаэдра*.

На рисунке 11 изображена структура гигантского лигандного кластера палладия  $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ .

В лигандных наноклестерах свойства поверхностных слоев металлического ядра могут изменяться под влиянием окружающей их лигандной оболочки. Подобное влияние внешнего окружения не наблюдается в *безлигандных наноклестерах*. Среди них наиболее распространены безлигандные металлические и углеродные наноклестеры (рис. 12), для которых также может быть характерна плотная упаковка образующих их атомов.

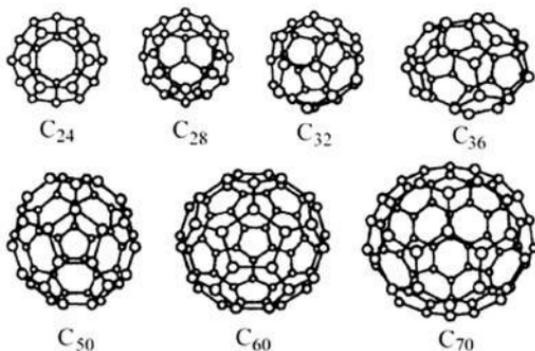


Рис. 12. Углеродные наноклестеры различного состава

Устойчивость углеродных наноклестеров обусловлена магическими числами атомов углерода. Различают малые углеродные наноклестеры (с  $N < 24$ ) и большие (с  $N \geq 24$ ). Малые наноклестеры проявляют устойчивость при нечетных магических числах ( $N = 3, 7, 11, 19, 23$ ). В свою очередь, большие наноклестеры проявляют устойчивость при четных магических числах ( $N = 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, \dots$ ). Среди них наиболее стабильными являются наноклестеры с  $N = 60$  и  $70$ .

Таким образом, наиболее стабильными являются углеродные кластеры  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ , которые называются *фуллеренами*. Следует заметить, что фуллерены также рассматриваются как полиморфные модификации углерода (наряду с графитом и алмазом). Это означает, что они представляют собой особые по структуре нанокристаллы.

Неорганические нанокристаллы получают чаще всего в виде нанопорошков. Поверхностная энергия является минимальной для кристаллических структур, характеризующихся плотнейшими упаковками, поэтому для нанокристаллов наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структуры (рис. 13) [12]. Так, например, электронографические исследования показывают, что нанокристаллы ряда металлов (Nb, Ta, Mo, W) размером 5–10 нм имеют ГЦК или ГПУ решетки, в то время как в обычном состоянии эти металлы имеют объемно-центрированную (ОЦК) решетку. В плотнейших упаковках (рис. 13) каждый шар (атом) окружен двенадцатью шарами (атомами), следовательно, эти упаковки имеют координационное число 12. Для кубической упаковки координационный многогранник — кубооктаэдр, для гексагональной упаковки — гексагональный кубооктаэдр.

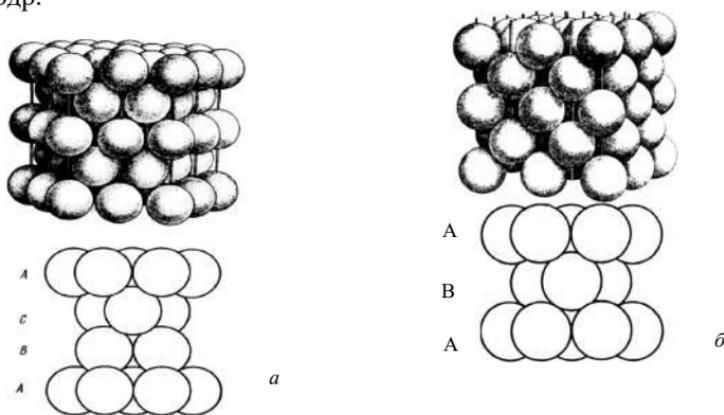


Рис. 13. Кристаллические структуры с плотнейшими упаковками атомов:

- a* — трехслойная кубическая упаковка ...ABCABCABC...;  
*б* — двухслойная гексагональная упаковка ...ABABAB...

Переход от массивных кристаллов к нанокристаллам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки. Иногда при уменьшении размеров происходит изменение типа кристаллической решетки. Например, при уменьшении диаметра наночастиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu и Yb от 8 до 5 нм сохранялись ГПУ-структура и параметры решетки, характерные для массивных

металлов, а при дальнейшем уменьшении размера наночастиц наблюдалось заметное уменьшение параметров решетки; однако одновременно с этим происходило структурное превращение — переход от ГПУ к более плотной ГЦК структуре.

*Органические нанокристаллы* менее распространены по сравнению с неорганическими [15]. Среди них наиболее известны *полимерные нанокристаллы*. Они представляют собой нанокристаллы матричного типа, которые образуются в результате частичной кристаллизации полимеров из расплавов или растворов. При этом формируемая структура полимеров состоит из аморфной матрицы и распределенных в ее объеме кристаллических нановкраплений. Объемной долей кристаллической фазы определяется степень кристалличности полимеров, которая может колебаться в довольно широких пределах в зависимости от вида полимера и условий затвердевания. Например, у полиамида степень кристалличности может изменяться от 0 до 50%. Полимерные нанокристаллы по своему строению представляют *ламеллы*, которые образуют гибкие макромолекулы, складывающиеся наподобие гармошки (рис. 14а).

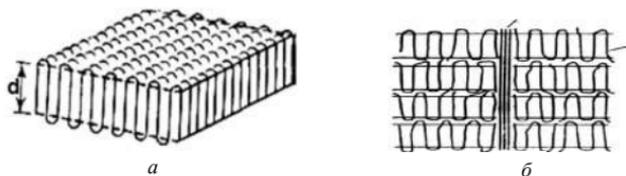


Рис. 14. Модели полимерных кристаллов:  
а — складчатая; б — пачечная.

Толщина ламелей  $d$  составляет около 10 нм, в то время как длина может достигать нескольких сотен нанометров.

В зависимости от механизма кристаллизации форма нанокристаллов может быть ромбовидная (полиэтилен), гексагональная (полиформальдегид), тетрагональная (полиэтиленоксид), в виде параллелограмма (полиакрилонитрил).

На практике в ходе переработки полимерных материалов кристаллизация обычно происходит под действием напряжений. Это приводит к тому, что ламеллы ориентируются вдоль некоторых определенных направлений. Например, в случае переработки полимерного материала *методом экструзии* они ориентируются перпендикулярно направлению экструзии. Это приводит к образованию так

называемой пачечной структуры нанокристаллов (рис. 14б). Центральная часть пачечной структуры, играющая роль зародыша кристаллизации, располагается в направлении экструзии и перпендикулярно к плоскостям ламелей.

## 2.4. Магнитные свойства наночастиц

Как известно, магнитные свойства всех веществ связаны с магнитными моментами электрона и ядра. Магнитные моменты электрона возникают из-за вращения его как заряженной частицы вокруг ядра — *орбитальный момент*, так и из-за вращения вокруг собственной оси — *спиновый момент*. Полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра. Однако обычно ядерным магнитным моментом пренебрегают. Если в атоме находится четное число электронов, их магнитные моменты располагаются попарно противоположно, и большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента. Тем не менее существуют атомы переходных металлов (Fe, Ni, Co), у которых внутренние *d*-орбитали заполнены не полностью, следовательно, частицы этих атомов могут обладать магнитным моментом. Если магнитные моменты большого числа подобных атомов направлены одинаково, кристаллы этих атомов могут обладать *ферромагнитными свойствами*.

Известно, что различные способы применения магнитных материалов требуют разных типов кривой намагничивания и ее характеристик. В общем случае *кривая намагничивания* — это зависимость магнитных свойств материала от величины напряженности магнитного поля (рис. 15). В некоторых случаях наблюдается разный ход кривой для процессов намагничивания и перемагничивания (размагничивания) в случае смены направления магнитного поля. Участок, находящийся между двумя ветвями подобной кривой, называется *петлей гистерезиса*.

Материалы, используемые в трансформаторах и вращающихся электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это приводит к нагреву материала и потере эффективности, так как нагрев увеличивает энергию теплового движения частиц материала и снижает число одинаково направленных частиц, обеспечивающих ферромагнитные свойства.

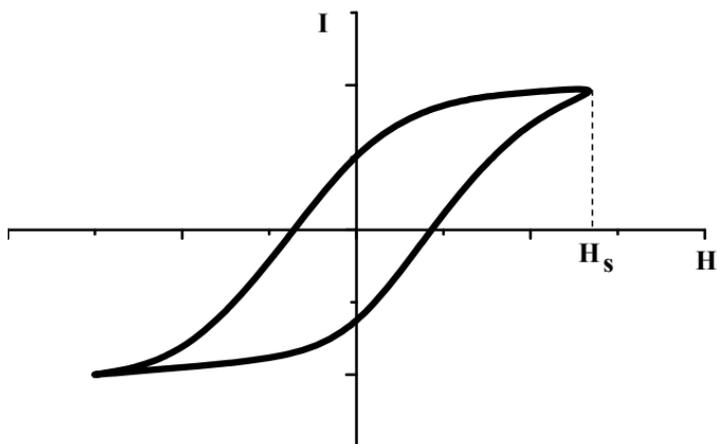


Рис. 15. Кривая намагничивания материала:  
 $I$  — намагниченность;  $H$  — напряженность намагничивающего поля;  $H_s$  — магнитное насыщение.

Подобный нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации *магнитных доменов* — микроскопических областей магнитного материала, имеющих определенную направленность вектора магнитного момента. Величина потерь энергии в каждом цикле намагничивания будет пропорциональна площади, ограниченной петлей гистерезиса (*коэрцитивной силе  $H_c$* ). Для подобного использования необходимы материалы с малой петлей гистерезиса. Такие материалы называют *магнитомягкими*. С другой стороны, постоянные магниты, используемые для создания больших сильных магнитных полей, должны обладать большой петлей гистерезиса. Для них также требуются большие значения насыщения намагниченности. Такие материалы называют *магнитожесткими*.

Наноструктурирование объемных магнитных материалов может применяться для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания.

В большинстве случаев измельчение магнитного материала или уменьшение размера зерна в поликристаллических системах неизбежно приводит к увеличению коэрцитивной силы, к уменьшению магнитной проницаемости, к увеличению величины остаточной

намагниченности. Другими словами, уменьшая размер зерна можно улучшить качества магнитотвердых материалов. Результаты исследований ферромагнитных нанокристаллов показали, что коэрцитивная сила растет при уменьшении нанокристаллов до некоторого критического размера. В частности, максимальные значения  $H_c$  достигаются для нанокристаллов Fe, Ni и Cu со средним диаметром 20–25, 50–70 и 20 нм соответственно [1].

Разработка и промышленное освоение нового класса магнитомягких материалов, получивших название *нанокристаллических сплавов* (НКС), явились подлинным прорывом в создании качественно новых магнитомягких материалов. Так, например, магнитомягкие сплавы на основе железа с нанокристаллической структурой, представляющей собой зерна фазы  $\alpha$ -Fe размером около 10 нм, получают из аморфной основы в результате проведения кристаллизационного отжига. Ярким представителем подобного рода материалов является сплав Файнмет [1] состава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ . Особенность его строения — двухфазная структура (нанокристаллы + остаточная аморфная фаза) — придает данному материалу гистерезисные магнитные свойства, близкие к свойствам лучших магнитомягких материалов, т. е. с малой коэрцитивной силой. Но, в отличие от них, НКС одновременно обладают большой величиной магнитного насыщения  $H_s$ , которая в два раза превышает значение для традиционных магнитомягких материалов и сопоставима с соответствующей величиной для магнито жестких материалов.

Магнитные кластеры используются для создания средств хранения информации. Существующие магнитные устройства хранения информации, такие как жесткие диски, основаны на пленках, в состав которых входят микрокристаллы сплава хрома и кобальта.

Одна из сложностей, возникающих при создании подобного рода устройств, состоит в том, что вектор намагниченности может менять направление под действием тепловых флуктуаций, стирая память. Решением этой проблемы является использование наноразмерных зерен, например сплава FePt с большими значениями магнитного насыщения. Частицы FePt получают при нагревании раствора ацетилацетоната платины и карбонила железа с добавлением восстановителя [16]. В качестве поверхностно-активного вещества, препятствующего агрегации наночастиц, используется олеиновая кислота. После распыления раствора на подложку он испаряется, оставляя на ней

пассивированные частицы. Получившаяся в результате этой операции тонкая пленка затем в течение 30 мин выдерживается при температуре 560°C, что приводит к образованию твердого углеродного слоя, содержащего частицы FePt с размером 3 нм. Такой размер магнитных наночастиц позволил увеличить плотность записи в 150 ги-габайт на квадратный дюйм, т. е. примерно в 10 раз плотнее, чем в ныне существующих коммерчески доступных носителях.

Другое применение наночастиц в технике связано с магнетосопротивлением. *Магнетосопротивление* — это увеличение электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле. Это явление в обычных металлах известно многие годы, однако становится заметным только в сильных магнитных полях и при низких температурах. Именно поэтому оно имело мало возможностей для практического использования. Однако в 1988 г. с открытием *гигантского магнетосопротивления* в искусственно созданных материалах стало возможным использовать его на практике. Эффект впервые наблюдался на пленках, в которых чередовались слои железа и хрома [17]. Позднее было обнаружено, что чередование слоев кобальта и меди, разделенных немагнитными материалами, приводит к значительному увеличению магнетосопротивления [18]. Величина магнетосопротивления зависит от толщины слоев и достигает максимума при толщине 7 нм.

Подобные материалы имеют множество возможностей для применения, например в качестве детекторов постоянного магнитного поля, т. е. частях магнитометров и считывающих головок магнитных дисков.

Одно из наиболее интересных свойств наночастиц, не получивших объяснения до сих пор, — наличие *полного магнитного момента* у наночастицы, состоящей из немагнитных атомов. Впервые подобное явление наблюдалось для кластеров рения с числом атомов меньше 20, затем подобное явление обнаружили и для кластеров ртути [19].

## 2.5. Оптические свойства наночастиц

Дисперсность систем, состоящих из наночастиц, обуславливает их оптическую неоднородность (*анизотропию*) и изменение интенсивности оптических явлений с ростом или уменьшением размеров частиц дисперсной фазы. Лучи, направленные на дисперсные систе-

мы, попадая на поверхность частиц дисперсной фазы, отражаются под различными углами, что обуславливает выход лучей из системы в разных направлениях. Прямому прохождению лучей через дисперсную систему также препятствуют многократные отражения и преломления при переходах от частиц к дисперсионной среде и наоборот.

В результате с ростом неоднородности и объема системы снижается интенсивность светопропускания и возрастает интенсивность светопреломления и светоотражения. При определенной дисперсности и концентрации дисперсной фазы наблюдается полное рассеяние света дисперсной системой (*опалесценция*).

Согласно теории, развитой Дж. У. Рэлеем, предполагается, что в сферических не поглощающих свет частицах под влиянием электромагнитного поля волны падающего света электроны начинают совершать вынужденные колебания, в результате чего происходит излучение света во всех направлениях. Если частица мала по сравнению с длиной световой волны (радиус частицы  $r \leq 0,1\lambda$ ), то совокупность колебаний в ней может быть заменена колебанием одного электрического диполя. Наведенный диполь излучает колебания с частотой, равной частоте падающего света.

Вычислив результирующий дипольный момент и интенсивность его излучения, Рэлей получил следующее выражение для интенсивности неполяризованного света ( $I_p$ ), рассеянного во всех направлениях единицей объема дисперсной системы:

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3 v V^2}{\lambda^4 R^2} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta), \quad (14)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $v$  — частичная концентрация дисперсной фазы;  $V$  — объем частицы;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $R$  — расстояние от частицы до приемника излучения;  $n_1$  — показатель преломления дисперсной фазы;  $n_0$  — показатель преломления дисперсионной среды;  $\theta$  — угол между рассеянным и падающим излучением.

Уравнение (14) — основа оптических методов исследования дисперсных систем по светорассеянию. Пользуясь уравнением Рэля, можно экспериментально определить объем частиц (диаметр) или малые концентрации веществ, измеряя интенсивность рассеянного света (*нефелометрический метод*).

С увеличением размеров частиц дисперсной фазы изменяется функциональная зависимость интенсивности светорассеяния от длины волны падающего света. Так, при размерах частиц сопоставимых с длиной волны падающего света,  $I_p \sim \lambda^{-2}$ . Закон Рэлея не выполняется для дисперсных систем с частицами, поглощающими свет.

На измерении интенсивности света, прошедшего через слой дисперсной системы определенной толщины, основан *турбидиметрический метод* анализа дисперсных систем. Интенсивность проходящего через систему светового потока ослабляется пропорционально возрастанию интенсивности светорассеяния. Если условно принять рассеянный свет за поглощенный, то справедливо соотношение, аналогичное закону Бугера — Ламберта — Бера для поглощения света молекулярными растворами:

$$I_n = I_0 e^{-\tau l}, \quad (15)$$

где  $I_n$  — интенсивность прошедшего света;  $\tau$  — коэффициент мутности, характеризующий способность системы рассеивать свет;  $l$  — толщина слоя системы, через которую проходит световой поток.

Интенсивность прошедшего света можно представить в виде разности:

$$I_n = I_0 - I_p^l, \quad (16)$$

где  $I_p^l$  — интенсивность света, рассеянного образцом длиной  $l$ .

Можно показать, что

$$\frac{I_p^l}{I_0} = \tau l. \quad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что коэффициент мутности выражается отношением интенсивностей рассеянного и падающего света, отнесенным к единице длины толщины слоя системы, через которую проходит световой поток. Это отношение в соответствии с уравнением Рэлея (14) равно:

$$\tau = K \frac{vV^2}{\lambda^4}, \quad (18)$$

где  $K$  — коэффициент, включающий константы уравнения Рэлея. Последнее уравнение позволяет определять размеры частиц и концентрацию, измеряя мутность системы или оптическую плотность.

Для проводящих частиц металлов характерны более сложные закономерности светорассеяния, так как металлические частицы очень сильно поглощают свет, что обусловлено генерацией в частицах электрического тока, большая часть энергии которого превращается в теплоту. Установлено, что, например, для гидрозолей металлов характерна *селективность поглощения*, зависящая от дисперсности. С ростом дисперсности максимум поглощения сдвигается в область коротких волн. Например, золи золота, радиус частиц которых составляет 20 нм, поглощают зеленую часть спектра (~ 530 нм). Поэтому они имеют ярко-красную окраску. При радиусе частиц 40–50 нм максимум поглощения приходится на желтую часть спектра (~ 590–600 нм), и такой золь кажется синим [20].

Интенсивность окраски металлических и металлоксидных гидрозолей часто имеет максимальное значение при определенной дисперсности. Так, наибольшая интенсивность окраски золей золота наблюдается при поперечном размере частиц 20–37 нм. Окраска многих минералов и драгоценных камней обусловлена наличием в них наночастиц металлов и их оксидов. Практически всем краскам и эмалям цвета сообщаются дисперсными пигментами из оксидов и солей металлов.

Обычная световая микроскопия не позволяет изучать нанобъекты, но существует оптический метод, позволяющий наблюдать частицы, имеющие наноразмеры. Он отличается от обычной световой микроскопии способом подвода потока света к наблюдаемому объекту и называется *ультрамикроскопией* (рис. 16). Объект освещается мощным боковым потоком света на темном фоне. Главным условием возможности наблюдения микрочастиц является отсутствие распространения падающего светового потока в направлении рассеянных лучей. Наблюдатель в данном случае видит не сами частицы, а рассеянный ими световой поток, даже если размер объектов меньше разрешающей способности используемого микроскопа. Кажущийся диаметр частиц складывается из их истинного размера и разрешающей силы микроскопа.

Метод может быть использован для подсчета количества объектов с размерами частиц до 2–3 нм, а также для определения линейных размеров объектов. Метод счета в данном случае более применим при исследовании клеток микроорганизмов, белковых мицелл и микроструктур, образуемых высокомолекулярными соединениями.

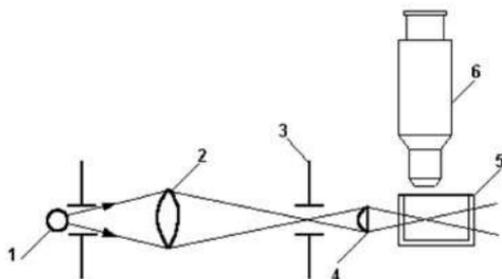


Рис. 16. Схема ультрамикроскопа:

- 1 — источник светового излучения; 2 — линза-конденсор;
- 3 — прямоугольная щель; 4 — линза — осветительный объектив;
- 5 — кювета с микрообъектами; 6 — световой микроскоп.

Метод используется также при подсчете твердых частиц в потоке газа или жидкости. При этом используются специальные проточные кюветы.

## 2.6. Механические свойства наноматериалов

Компактные (поликристаллические) материалы представляют особую группу наноматериалов. Перспективным методом получения высокоплотных компактных тонкозернистых материалов является спекание нанопорошков при высоком (до 10 ГПа и более) давлении. Например, порошок TiN со средним размером частиц 40 нм спекают при давлении 3 и 4 ГПа и температуре от 1000 до 1800 К. Для получения компактных керамических материалов перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. Для компактирования нанокристаллических порошков оксидов металлов достаточно эффективным является также магнитно-импульсный и ультразвуковой методы. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд.

Среди особенных механических свойств поликристаллических материалов следует отметить их необычайно высокую *твердость*. Как известно, твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела.

Размер зерен поликристаллических материалов оказывает заметное влияние на твердость. Ранее этот эффект был хорошо изучен на металлах, сплавах и керамике с размером зерен  $D$  более 1 мкм.

Эмпирически получено соотношение Холла — Петча, связывающее размер зерна с твердостью  $H_v$ :

$$H_v = H_o + kD^{-1/2}, \quad (19)$$

где  $H_o$  — твердость тела зерна (нанокристалла).

Согласно уравнению твердость увеличивается с уменьшением размера зерен материала. Соотношение Холла — Петча хорошо описывает механические свойства материалов с размером зерен более 50 нм. Однако при уменьшении размера зерен значительный вклад в деформацию материала вносят процессы, происходящие на межзеренных границах. При размерах зерен от 30 до 50 нм соотношение (19) для большинства материалов перестает описывать реальную зависимость твердости [6].

В целом рассмотрение совокупности свойств металлических и керамических нанокристаллических материалов показывает, что твердость растет при уменьшении размера зерна до некоторой критической величины  $D_{cr}$ , а при  $D < D_{cr}$  твердость в общем случае уменьшается. Факторы, определяющие величину критического размера зерна, не совсем ясны. По-видимому, на величину измеренной твердости заметно влияют поры, микротрещины и другие особенности макроструктуры объемных нанокристаллических материалов, связанные с методом получения.

Аналогичная зависимость прочности от характерного размера элементов системы наблюдается не только у поликристаллических, но и у многослойных материалов. Так, для композита TiN–VNbN при уменьшении периода сверхрешетки до 5–10 нм наблюдается монотонный рост прочности, а дальнейшее уменьшение ведет к ее спаду.

Очевиден тот факт, что для нанокристаллических материалов с размером зерен менее 5–10 нм велика доля находящихся на поверхности атомов, поэтому, согласно теоретическим расчетам, такие материалы должны приближаться по свойствам к аморфным. При экспериментальной проверке обнаружилось, что образцы нанокристаллического порошка меди и легированной стали действительно понижали свои упругие свойства. Данное явление наряду с возрастанием прочностных свойств нанокомпозитов должно сильно повышать демпфирующие свойства материала, т. е. свойства, препятствующие разрушению изделия при воздействии циклических нагрузок, увеличивать устойчивость материала к старению и усталости.

Следует также упомянуть о *сверхпластических свойствах* наноматериалов [6]. Сама *сверхпластичность* характеризуется исключительно большим относительным удлинением материала при растяжении и очень важна для получения изделий из керамических материалов формованием, твердофазным спеканием, горячим прессованием при достаточно низких температурах. Благодаря сверхпластичности достигается высокая точность размеров керамических изделий очень сложной формы, имеющих внутренние полости и поверхности с изменяющейся кривизной.

Впервые явление сверхпластичности было обнаружено при растяжении сплава Sn–В, когда образец удлинялся более чем в 20 раз. Согласно теоретическим расчетам сверхпластичность керамики должна появляться при размере зерен менее 1 мкм. При этом размер зерен нанокристаллического материала должен оставаться неизменным как можно дольше при повышении температуры.

Металлические наноструктуры позволяют получать сверхпластичные материалы при температурах гораздо ниже температуры плавления. Так, для Ni и Ni<sub>3</sub>Al низкотемпературная сверхпластичность наблюдалась при температурах, втрое меньших температуры плавления.

Высокую прочность и сверхпластичность можно объяснить зависимостью дефектов от размера кластера. У наносистем, построенных из кластеров с размером частиц менее 10 нм, дефекты структуры и дислокации немногочисленны, и такие системы имеют большую прочность. В то же время у наносистем промежуточных размеров (10–100 нм) число дефектов максимально, что обеспечивает их высокую пластичность.

Поскольку наноструктурированные материалы имеют специфическую зависимость механических свойств от размера зерен, а также в большинстве своем показывают большую прочность на сжатие, чем на разрыв, особый интерес могут представлять наноконкомпозиты, в которых совмещаются твердость армирующих наночастиц и прочность матрицы. Подобные системы позволяют свести к минимуму хрупкость наночастиц и изменение (относительное удлинение или сжатие) материала в области упругих деформаций. Кроме того, в композиционных материалах можно совмещать прочность на разрыв и сжатие, принадлежащие матрице и армирующей добавке соответственно.

В частности, одной из проблем создания нанокомпозитов с улучшенными механическими свойствами является армирование полимерных, металлических или керамических материалов. Так, при добавлении наномодификаторов (например, ультрадисперсных углеродных материалов — наноалмазов или углеродных нанотрубок) могут увеличиваться модуль и предел упругости, однако это увеличение незначительно. В основном армирующие наполнители повышают износостойкость, т. е. могут применяться для улучшения трибологических характеристик материалов. Так, нанокомпозиты, в которых в качестве матрицы выступают металлы, а в качестве наноносителя — ультрадисперсные алмазоподобные структуры или фуллерены, показывают лучшее сопротивление износу, чем используемые в настоящее время износостойкие сорта стали. Введение углеродных нанотрубок в металлическую матрицу позволяет уменьшить силу трения, что приводит к улучшению трибологических свойств (для никеля износ уменьшается в 4 раза). Аналогичное увеличение износостойкости наблюдается и при армировании углеродными наночастицами полимерных материалов.

## 2.7. Термические свойства наночастиц

В соответствии с *принципом П. Эренфеста* геометрия частиц (мерность пространства) влияет на физические свойства веществ. Подтверждением этого является разная зависимость теплоемкости твердых тел при постоянном объеме ( $C_V$ ) от температуры в области достаточно низких температур. Так, экспериментально установлено, что для слоистых структур (например, для графита и галлия) вместо *закона кубов Дебая* ( $C_V = aT^3$ ) для изотропных материалов выполняется *закон квадратов*, а для цепочечных структур (кристаллы селена, HF,  $\text{BiO}_3$  и  $\text{MgSiO}_3$ ) имеет место линейная зависимость. Поэтому следует ожидать отличие физических свойств для наночастиц от подобного рода свойств объемного материала. В этом случае часто используют термин «размерный эффект».

Подобного рода эффекты наблюдаются при изучении термических свойств наноматериалов.

Зависимость температуры плавления от дисперсности твердой фазы ( $D$ ) согласно классической термодинамике выражается следующим уравнением:

$$T_{mn} = T_m \left( 1 - \frac{2\sigma V_m D}{\Delta H_m} \right), \quad (20)$$

где  $T_{mn}$  — температура плавления нанокристалла;  $T_m$  — температура плавления массивного кристалла;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе раздела фаз расплав — твердый кристалл;  $V_m$  — мольный объем жидкой фазы;  $\Delta H_m$  — энтальпия плавления [12].

В соответствии с уравнением (20) температура плавления для веществ должна монотонно уменьшаться с ростом дисперсности твердой фазы. Однако на практике размерный эффект температуры плавления имеет место для нанокристаллов размером менее 10 нм. Для нанокристаллов размером более 10 нм температура плавления практически не отличается от значения для массивного образца данного вещества.

Уменьшение температуры плавления наблюдалось экспериментально для нанокристаллов различных веществ: Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ga, In, Pb, Sn. На рисунке 17 показан типичный вид зависимости  $T_{mT}$  от размера кристалла для нанокристаллов золота [12].

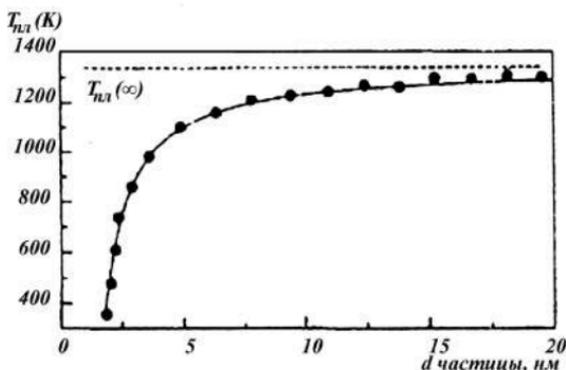


Рис. 17. Зависимость температуры плавления от диаметра наночастиц золота. Сплошная линия — расчет по формуле (20); пунктир — температура плавления макроскопического образца.

Причины размерного эффекта температуры плавления до сих пор до конца не выяснены. Однако, согласно так называемому *колебательному механизму плавления нанокристаллов*, по мере повышения температуры амплитуда тепловых колебаний атомов около их равновесного положения в кристаллической решетке увеличивается

и, когда она достигает некоторой критической доли расстояния между равновесными положениями соседних атомов, колебания начинают взаимно интерферировать таким образом, что нанокристалл становится механически нестабильным. При уменьшении размеров наночастиц доля поверхностных атомов увеличивается, а их амплитуда колебаний отличается от амплитуды колебаний внутренних атомов, т. е. поверхностные атомы более «свободны». В результате на поверхности наночастицы легче образуется слой жидкости. Толщина жидкой плёнки на поверхности кристалла растёт с температурой, так как более высокая тепловая энергия молекул «вырывает» из кристаллической решётки больше поверхностных слоёв. Теоретические оценки и эксперименты показывают, что как только толщина жидкой плёнки на поверхности кристалла начинает превышать  $1/10$  размеров кристалла, кристаллическая решётка разрушается, и частица становится жидкой.

Исследования *теплоемкости нанокристаллов* проводились в основном для металлов [12]. Установлено, что теплоемкость наночастиц никеля с размерами  $\sim 20$  нм почти в два раза больше теплоемкости массивного никеля при температурах 300–800 К. Аналогично теплоемкость наночастиц меди с размерами  $\sim 50$  нм почти в два раза больше теплоемкости массивной меди при температуре менее 450 К. Результаты измерения теплоемкости наночастиц серебра с размерами 10 нм в области очень низких температур 0,05–10,0 К в магнитном поле с плотностью магнитного потока до 6 Тл показывают, что при температурах более 1 К теплоемкость наночастиц в 3–10 раз больше теплоемкости массивного серебра.

На рисунке 18 показана температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия разных размеров [21]. Возрастание теплоемкости с уменьшением размеров наночастицы, так же как и в случае с температурой плавления, можно объяснить увеличением колебательной составляющей, так как амплитуды колебаний поверхностных атомов больше, чем атомов в объеме фазы.

Теплоемкость нанокристаллов зависит не только от их размеров, но также и от состава. Например, у неметаллических материалов наибольший вклад в теплоемкость вносит энергия тепловых колебаний атомов или молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки (*решеточная теплоемкость*), в то время как у металлов вклад в теплоемкость вносят также электроны проводимости (*электронная теплоемкость*).

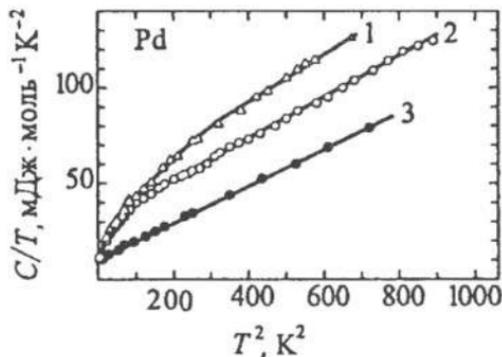


Рис. 18. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц Pd:  
 1, 2 — наночастицы размерами 3 и 6,6 нм соответственно;  
 3 — массивный палладий.

## 2.8. Каталитические свойства наносистем

Очень важная область успешного применения малых частиц металлов, сплавов, полупроводников, белковых макромолекул — *гетерогенный катализ химических реакций*. Катализаторами являются вещества, изменяющие (чаще всего увеличивающие) скорость химической реакции. При этом катализатор вступает в химическое взаимодействие с исходными веществами, но не входит в состав продуктов реакции. Катализируемые реакции протекают при более низких температурах, чем не катализируемые, и являются *селективными*, т. е. ускоряется только одно из возможных направлений реакции.

В образовании химической связи с реагентами участвуют лишь определенные группы атомов катализатора, которые в случае гетерогенного катализа принято называть *каталитическим* или *активным центром*, образующим с исходными реагентами поверхностное соединение.

Очень часто в качестве каталитических центров катализаторов выступают изолированные малые частицы металлов или сплавов, осажденные на носитель с развитой поверхностью.

Впервые каталитические свойства наночастиц были обнаружены в середине 1990-х гг. Оказалось, что нанокластеры золота, содержащие от 8 до 20 атомов, катализируют окисление угарного газа кислотом:



при низких температурах, вплоть до  $-70^\circ\text{C}$  [22].

В этих условиях обычное золото (объемная или макрофаза) не проявляет никакой активности. При уменьшении размера частиц до 5 нм и ниже меняется кристаллическая структура металла и появляется каталитический эффект. Аналогичная картина наблюдается и для других благородных металлов — платины, родия, палладия. Выход реакции зависит от числа атомов в кластере металла и температуры (рис. 19). Для каждого кластера существует оптимальная температура, при которой катализатор наиболее эффективен.

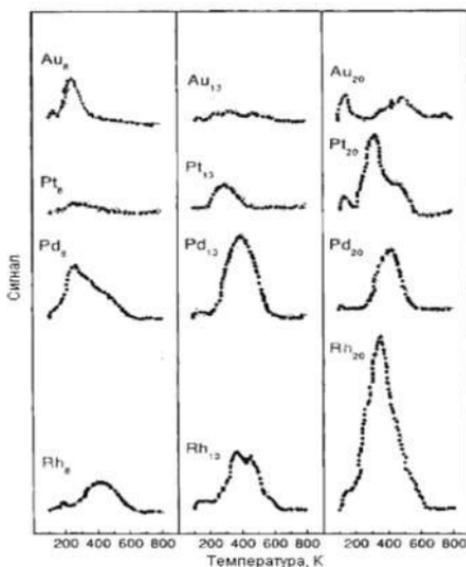


Рис. 19. Зависимость выхода  $\text{CO}_2$  (интенсивность сигнала) при окислении  $\text{CO}$  от температуры и числа атомов в кластере металла

Для производства катализаторов наночастицы металлов получают либо в виде коллоидных растворов, либо наносят на твердый носитель. В последнем случае кластеры металлов получают в газовой фазе, разделяют их по размерам (числу атомов) и затем осаждают на подложке — тонкой пленке оксида металла. Толщина пленки составляет несколько нанометров, или около десятка молекулярных слоев. Толщина пленки и ее структура оказывают большое влияние на свой-

ства катализатора: наиболее активными оказываются те кластеры, которые расположены вблизи точечных дефектов пленки.

В *теории активных ансамблей* предполагается, что активными центрами служат атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела [23]. Теория применима, если на поверхности находится небольшое число атомов металла, обычно меньше 1% того количества, которое требуется для заполнения всей поверхности *мономолекулярным слоем* (слоем толщиной в одну молекулу).

Согласно современным взглядам, твердое кристаллическое тело (носитель) состоит из большого числа микроскопических участков-блоков или *областей миграции*, разделенных геометрическими и энергетическими барьерами. При нанесении на носитель небольшого числа атомов металла на каждую такую область попадает несколько атомов металла. Под влиянием теплового движения атомы металла могут перемещаться внутри этих областей миграции, но переход из одной области миграции в другую затруднен наличием между ними геометрических и энергетических барьеров. Несколько атомов металла-катализатора внутри области миграции называются *ансамблем*, причем каталитическое действие проявляют ансамбли только с определенным числом атомов (*активные ансамбли*). Часть атомов на поверхности кристаллов находятся в аморфном состоянии (не входят в состав кристаллической решетки), именно они, согласно теории, являются каталитически активными.

Даже единственный атом металла, нанесенный на пленку, может служить катализатором. Так, например, для синтеза бензола из ацетилена требуются температура  $600^{\circ}\text{C}$  и активированный уголь в качестве обычного катализатора. В присутствии пленок  $\text{MgO}$ , на которых находятся изолированные атомы палладия, бензол образуется при комнатной температуре (хотя и с небольшим выходом). Для реакции, протекающей при температуре  $150^{\circ}\text{C}$ , требуется не меньше 7 атомов палладия. Во всех случаях пленка-носитель катализатора играет ключевую роль — инертные атомы палладия активизируются за счет переноса заряда от дефектов пленки. Нанопленка может и сама служить катализатором. Так, например, пленка из золота, состоящая из нескольких атомных слоев, нанесенная на поверхность оксида титана, проявляет высокую каталитическую активность в реакции (21), зависящую от числа монослоев золота [24].

Высокую каталитическую активность малых частиц объясняют также электронными эффектами [21]. Как известно, в твердом теле

электронные энергетические уровни атома расщепляются на энергетические полосы. Каталитическая активность малых металлических частиц проявляется, когда расстояние между энергетическими полосами ( $\delta$ ) сравнимо с тепловой энергией ( $k_B T$ ). Когда  $\delta > k_B T$ , уровни энергии оказываются дискретными, и частица теряет свои металлические свойства.  $\delta \approx E_F/N$ , где  $E_F$  — энергия Ферми, равная 10 эВ для металлов. При комнатной температуре  $k_B T \approx 0,025$  эВ. Поэтому  $\delta \approx k_B T$  при  $N = 400$  атомов, что соответствует диаметру 2 нм. Экспериментальные данные показывают, что физические и каталитические свойства начинают заметно меняться при достижении частицами размеров 2–8 нм.

Помимо описанного *первичного электронного эффекта* существует *вторичный*. Он обусловлен тем, что в малых частицах велика доля атомов, находящихся на поверхности и имеющих иную электронную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы.

Для пористых катализаторов большую роль может играть структура пор. Так, например, для синтеза *n*-ксилола из толуола и метанола используется в качестве катализатора микропористый материал — цеолит [25].

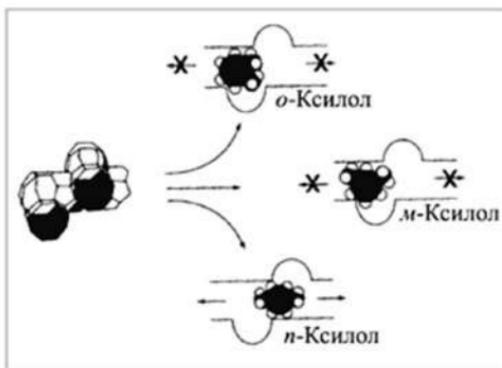


Рис. 20. Диффузия молекул изомеров ксилола через поры цеолита

По своему химическому составу это смесь оксидов алюминия, кремния и щелочных или щелочноземельных металлов. Свойства цеолитов во многом определяются тем, что в их структуре есть множество каналов и полостей диаметром от 0,3 до 30 нм, в которых могут размещаться ионы или молекулы. Реакция протекает внутри по-

лости цеолита. Продукт реакции имеет линейную структуру и способен быстро диффундировать через каналы цеолита. Наряду с *n*-ксилолом образуются также некоторые количества *o*- и *m*-изомеров, однако из-за большего размера они удерживаются внутри каналов и поэтому значительно менее подвижны (рис. 20). Таким образом, катализатор в данной реакции проявляет высокую селективность. Это является следствием структурного соответствия между диаметром каналов цеолита и размером молекул *n*-ксилола.

В таблице 1 приведены примеры промышленных процессов, в которых используются нанокатализаторы. Эти примеры иллюстрируют важность изучения и применения наночастиц и наноструктур в химической технологии [26].

Таблица 1

Промышленное применение нанокатализаторов

| Промышленный процесс   | Нанокатализатор  |
|--|--|
| Получение синтез-газа из биомассы                                  | NiO, нанесенный на 3 мм частицы $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Уменьшает количество отходов и увеличивает выход легких фракций H <sub>2</sub> /CO                                      |
| Производство дизельного топлива по методу Фишера — Тропша          | Нанопорошки Fe и Co (10–50 нм), промоторы — Mn, Cu, щелочные металлы   |
| Каталитическое сжигание авиационного топлива                       | Pd нанокластеры (< 1,5 нм), покрытые гексантиолом. Понижает температуру воспламенения на 240°C   |
| Производство водорода риформингом этанола                          | Мезопористый In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2–3 нм), нанесенный на подложку SiO <sub>2</sub> , удельная поверхность от 107 до 173 м <sup>2</sup> /г. Уменьшает концентрацию побочного продукта CO |
| Адсорбционное десульфирование нефти                                | Наночастицы $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ширина 10 нм, длина 100–200 нм, удельная поверхность < 300 м <sup>2</sup> /г  |
| Производство электро-энергии в топливных элементах                 | Нанокластеры Pt на поверхности наночастиц Ru   |
| Производство водорода <i>in situ</i> разложением аммиака при 750°C | Смесь наночастиц Co–NiO–Cu–Zr, осажденных на поверхности TiO <sub>2</sub>  |

**Контрольные вопросы к главе 2**

1. Что такое броуновское движение?
2. Каким образом определяется средний сдвиг микрочастицы при броуновском движении?

3. Запишите и проанализируйте уравнение, связывающее величину среднего сдвига микрочастицы и ее радиус.
4. Какими факторами обусловлено установление седиментационно-диффузионного равновесия, каким уравнением можно его описать?
5. Каким образом изменяются электропроводящие свойства металлических наночастиц при уменьшении их размеров, и как это связано с их электронным строением?
6. Каким образом рассматривается электронное строение наночастиц в «модели желе»?
7. Чем объясняется устойчивость кластеров, состоящих из 8, 18, 20, 34, 40, 58 и т. д. атомов?
8. Какие геометрические конфигурации характерны для расположения атомов в нанокластерах малых размеров?
9. Что собой представляет лигандный металлический нанокластер? Какое количество атомов может содержать ядро этого кластера?
10. Какие кристаллические структуры являются наиболее устойчивыми для неорганических нанокристаллов?
11. Каким образом устроены полимерные кристаллы? Каковы причины их возникновения?
12. Какая зависимость существует между размерами ферромагнитных наночастиц и коэрцитивной силой?
13. Что такое нанокристаллический сплав, каковы его магнитные свойства?
14. Для каких наносистем наблюдается явление гигантского магнетосопротивления?
15. Для каких наносистем соблюдается уравнение Рэлея, описывающее закономерности светорассеяния?
16. Какое уравнение лежит в основе турбидиметрического анализа нанодисперсных систем? Что можно определить, измеряя интенсивность света, прошедшего через наносистему?
17. Каковы отличия оптических свойств проводящих наночастиц от непроводящих?
18. С какой целью и для каких систем применяется ультрамикроскопия?
19. Каким уравнением описывается зависимость твердости компактированного наноматериала от размера зерен? Почему оно не соблюдается при очень малых размерах зерен?

20. Что такое сверхпластичность? Для каких материалов она наблюдается?
21. Каким образом зависит температура плавления наночастиц от их размеров? Чем это можно объяснить?
22. Что называется областью миграции согласно теории активных ансамблей?
23. Поясните сущность электронного и геометрического эффектов в катализе наночастицами.
24. Каким образом пористость катализатора может влиять на его селективность?

### Тест к главе 2

1. Величина среднеквадратичного сдвига  $\bar{\Delta}$  частицы не зависит от:
  - а) вязкости дисперсионной среды;
  - б) температуры;
  - в) плотности частицы;
  - г) плотности дисперсионной среды.
2. Седиментационно-диффузионное равновесие в дисперсных системах наступает при:
  - а) преобладании седиментационного потока над диффузионным;
  - б) преобладании диффузионного потока над седиментационным;
  - в) равенстве седиментационного и диффузионного потоков;
  - г) любом соотношении скоростей седиментационного и диффузионного потоков.
3. Уменьшение проводящих свойств металлических кластеров по сравнению с объемным металлом связано с:
  - а) ограничением длины свободного пробега электронов;
  - б) рассеянием электронов проводимости на поверхности кластера;
  - в) наличием зоны проводимости;
  - г) дефектами кристаллической решетки.
4. В кластерной «модели желе» учитываются:
  - а) взаимное расположение ионов и взаимодействие всех электронов с каждым ионом;
  - б) взаимодействия между атомами с заполненными электронными оболочками;

- в) взаимодействие между валентными электронами и системой положительно заряженных ионов остова;
- г) сферическое распределение положительного заряда.

5. Наиболее стабильной простейшей конфигурацией нанокластера является:

- а) тетраэдр;
- б) октаэдр;
- в) икосаэдр;
- г) куб.

6. Предпочтительными для неорганических нанокристаллов являются структуры:

- а) гранецентрированная кубическая;
- б) объемноцентрированная кубическая;
- в) гексагональная плотноупакованная;
- г) базоцентрированная кубическая.

7. Органические нанокристаллы образуются под действием:

- а) высокой температуры;
- б) инфракрасного излучения;
- в) электромагнитного поля;
- г) механической нагрузки.

8. Нанокристаллические сплавы — это:

- а) магнитожесткий материал;
- б) магнитомягкий материал;
- в) двухфазная структура;
- г) безгистерезисный материал.

9. Магнетосопротивление — это:

- а) увеличение электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле;
- б) уменьшение электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле;
- в) уменьшение магнитной проницаемости материала при изменении его структуры;
- г) увеличение магнитной проницаемости материала при изменении его структуры.

10. Закон светорассеяния Рэлея применим для следующего соотношения радиуса наночастицы ( $r$ ) и длины волны падающего света ( $\lambda$ ):
- а)  $r \leq 0,1\lambda$ ;
  - б)  $r < \lambda$ ;
  - в)  $r > \lambda$ ;
  - г)  $r = \lambda$ .
11. Турбидиметрический метод анализа основан на:
- а) измерении интенсивности рассеянного света;
  - б) измерении интенсивности прошедшего света;
  - в) уравнении Рэлея;
  - г) уравнении Бугера — Ламбера — Бера.
12. Золь золота с радиусом частиц 20 нм имеет:
- а) зеленую окраску;
  - б) желтую окраску;
  - в) мутно-белую окраску;
  - г) ярко-красную окраску.
13. Метод ультрамикроскопии позволяет:
- а) исследовать рельеф поверхности наночастицы;
  - б) оценить кажущийся размер наночастиц;
  - в) наблюдать форму и определить поперечный размер наночастицы;
  - г) произвести подсчет количества наночастиц.
14. Твердость компактированных наноматериалов возрастает с:
- а) увеличением размера зерен;
  - б) увеличением количества дефектов кристаллической решетки;
  - в) уменьшением размера зерен;
  - г) уменьшением количества дефектов кристаллической решетки.
15. Уменьшение температуры плавления нанокластеров при уменьшении их размеров связано с:
- а) увеличением доли поверхностных атомов;
  - б) увеличением количества электронов проводимости;
  - в) изменением типа кристаллической решетки;
  - г) уменьшением количества дефектов кристаллической решетки.

16. Увеличение теплоемкости наночастиц с уменьшением их размеров связано с:

- а) перестройкой кристаллической решетки наночастицы;
- б) увеличением электронной составляющей за счет увеличения свободных электронов на поверхности частицы;
- в) изменением электронных свойств наночастицы;
- г) увеличением колебательной составляющей за счет увеличения амплитуды колебаний поверхностных атомов.

17. Селективность пористых катализаторов связана с:

- а) величиной удельной поверхности;
- б) размерами зерен катализатора;
- в) соотношением размера пор и молекул реагентов;
- г) количеством активных каталитических центров на поверхности.

## Задачи к главе 2

### Примеры решения задач

1. Гидрозоль содержит сферические частицы, причем 30% массы приходится на частицы, имеющие радиус 20 нм, а масса остальных — на частицы радиуса 100 нм. Какова удельная поверхность частицы дисперсной фазы?

*Решение.* Обозначим:  $r_1$  — радиус более крупных частиц,  $r_2$  — радиус более мелких частиц,  $S_1$  — суммарная поверхность крупных частиц,  $S_2$  — суммарная поверхность мелких частиц,  $V_1$  — объем крупных частиц,  $V_2$  — объем мелких частиц. Примем:  $V_1 = 0,7 \text{ м}^3$ ;  $V_2 = 0,3 \text{ м}^3$ , тогда

$$V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3.$$

Находим числа частиц в объемах  $V_1$  и  $V_2$ :

$$n_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = \frac{0,7}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (100 \cdot 10^{-9})^3} = 1,67 \cdot 10^{20};$$

$$n_2 = \frac{V_2}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{0,3}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^3} = 5,73 \cdot 10^{20}$$

и их суммарные поверхности:

$$S_1 = 4\pi r_1^2 n_1 = 4 \cdot 3,14 \cdot (100 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1,67 \cdot 10^{20} = 20,98 \cdot 10^6 \text{ м}^2;$$

$$S_2 = 4\pi r_2^2 n_2 = 4 \cdot 3,14 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 5,73 \cdot 10^{20} = 17,99 \cdot 10^6 \text{ м}^2.$$

Удельную поверхность находим как сумму  $S_1 + S_2$ , так как  $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$ :

$$S_{y0, V} = 20,98 + 17,99 = 38,97 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

**2.** Определите коэффициент диффузии красителя конго красного в водном растворе, если при градиенте концентрации  $0,5 \text{ кг}/\text{м}^4$  за 2 ч через  $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  проходит  $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ г}$  вещества.

*Решение.* Коэффициент диффузии находим из первого закона Фика:

$$D = \frac{\Delta m}{\Delta t S \text{grad} C} = \frac{4,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 3600 \cdot 25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5} = 5,44 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

**3.** Определите радиус частиц золя иодида серебра, используя следующие данные: коэффициент диффузии равен  $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , температура  $298 \text{ К}$ .

*Решение.* Определяем радиус исходя из уравнений Эйнштейна и Стокса:

$$D = \frac{k T}{B} = \frac{RT}{N_A B} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

отсюда

$$r = \frac{RT}{6\pi D \eta N_A} = \frac{8,314 \cdot 289}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,82 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,82 \text{ нм}.$$

**4.** Рассчитайте среднее квадратичное смещение аэрозольной частицы за 15 с по следующим данным: радиус частицы  $10^{-8} \text{ м}$ , вязкость среды  $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , температура  $298 \text{ К}$ .

*Решение.* Используя формулу для среднеквадратичного сдвига, получим:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta r N_A} \tau} = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 298 \cdot 15}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

**5.** Поток света с длиной волны  $\lambda = 528 \text{ нм}$ , проходя через эмульсию  $\text{CCl}_4$  в воде толщиной слоя  $l = 5 \text{ см}$ , ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фа-

зы, если ее объемное содержание  $C_v = 0,8\%$ , показатель преломления  $\text{CCl}_4$   $n_1 = 1,460$ , воды  $n_0 = 1,333$ . Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера — Ламберта — Бера. Учесть, что расстояние от рассеиваемой системы до приемника излучения  $R = 1$  м, а угол между падающим и рассеянным излучением  $\theta = 90^\circ$ .

*Решение.* Интенсивность света при прохождении через эмульсию уменьшается в соответствии с уравнением Бугера — Ламберта — Бера, поэтому можно рассчитать коэффициент мутности на основании уравнения:

$$\tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I_n}}{l} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}.$$

Используя уравнение Рэлея с учетом условий задачи ( $R = 1$  м,  $\theta = 90^\circ$ ,  $C_v = v \cdot V$ ), получим:

$$\tau = \frac{24\pi^3 C_v V}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2.$$

Так как объем сферической частицы рассчитывается по формуле  $V = 4/3 \pi r^3$ , то, подставляя его в предыдущее уравнение и выражая радиус капле эмульсии, получим:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 C_v} \left( \frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left( \frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм}.$$

**6.** При исследовании гидрозоля золота методом поточной ультрамикроскопии в объеме  $W = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 70 частиц. Определите средний радиус частиц золя, считая их форму сферической. Весовая концентрация золя  $C = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

*Решение.* Находим частичную концентрацию гидрозоля золота:  $v = n/W$ , где  $n$  — число частиц;  $W$  — объем.

$$v = 70 / (1,6 \cdot 10^{-11}) = 43,75 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-3}.$$

Затем находим объем одной частицы:

$$V = C / (v \cdot \rho) = (7 \cdot 10^{-6}) / (43,75 \cdot 10^{11} \cdot 19,3 \cdot 10^3) = 8,29 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3.$$

Отсюда радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,29 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Определите удельную поверхность следующих частиц: а) куб с длиной ребра 1 мкм ( $10^{-6}$  м); б) шар с диаметром 1 мкм; в) цилиндр с высотой и диаметром основания по 1 мкм.
2. Рассчитайте коэффициент диффузии частицы золота, если при изучении броуновского движения этой частицы вдоль оси через каждые 2 с определялись смещения, которые оказались равными (в мкм): 1, 2, 2, 3, 1, 1, 2, 2, 1, 2, 3, 2, 1, 2, 3.
3. Вычислите гипсометрическую высоту (расстояние, на котором частичная концентрация уменьшается в 2 раза) золя золота (плотность золота  $19\,300 \text{ кг/м}^3$ ; радиус частиц  $4 \cdot 10^{-9}$  м) при  $25^\circ\text{C}$ .
4. Ниже приведены результаты изучения равновесного распределения частиц гидрозоля селена по высоте под действием силы тяжести (при  $293 \text{ K}$ ):

|  |     |     |      |      |
|--|-----|-----|------|------|
| $h$ , мкм                                | 50  | 850 | 1050 | 1250 |
| $\nu$ , число частиц<br>в единице объема | 595 | 271 | 165  | 90   |

Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц селена в воде. Плотность селена примите равной  $4,81 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ , вязкость воды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

5. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет  $1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Плотность кремнезема  $2,7 \text{ г/см}^3$ , вязкость дисперсионной среды  $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ . Определите проекцию среднего сдвига частиц золя за время 4 с.
6. Определите частичную концентрацию золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исходя из следующих данных: массовая концентрация  $0,3 \text{ г/л}$ ; коэффициент диффузии сферических частиц золя  $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$ , плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $4 \text{ г/см}^3$ ; вязкость среды  $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;  $T = 293 \text{ K}$ .
7. Вычислите концентрацию частиц дыма на высоте 1 м, если на исходном уровне их концентрация была  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ . Средний радиус частиц  $10^{-8}$  м; плотность  $1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $T = 290 \text{ K}$ ; плотностью воздуха можно пренебречь.
8. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$

подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля  $1 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсной фазы 2 г/см<sup>3</sup>; форма частиц сферическая.

9. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с  $\lambda_1 = 440$  нм (синий свет) и  $\lambda_2 = 630$  нм (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если толщина слоя эмульсии равна: а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Содержание дисперсной фазы 0,10 об.%, средний радиус частиц эмульсии 40 нм, показатель преломления бензола и воды соответственно  $n_1 = 1,501$  и  $n_0 = 1,333$ . При расчете примите, что ослабление света происходит только в результате светорассеяния, и показатели преломления не зависят от длины волны света.

10. Свет с длиной волны 540 нм и начальной интенсивностью  $I_0$  проходит через слой эмульсии тетралина в воде толщиной: а) 5 см; б) 10 см; в) 15 см. Рассчитайте долю прошедшего света  $I_n/I_0$  и постройте график зависимости ее от радиуса частиц дисперсной фазы, изменяющегося в результате опалесценции от 10 до 50 нм. Содержание дисперсной фазы 0,05 мас.%, показатели преломления тетралина и воды  $n_1 = 1,540$  и  $n_0 = 1,333$  соответственно.

11. Для наночастиц золота с радиусом  $r_1 = 2,5$  нм определили температуру плавления  $T_{пл1} = 1080$  К, а для частиц с радиусами  $r_2 = 5,0$  нм  $T_{пл2} = 1210$  К. Рассчитайте температуру плавления объемного материала.

12. Отличие свойства нанофазы от свойства объемной фазы считается существенным, если оно составляет более 1%. При каком радиусе частиц золота их температура плавления отличается от  $T_{пл}$  объемной фазы на 1%? Температуру плавления объемного золота взять из предыдущей задачи. Сколько атомов золота содержит такая наночастица? Считать форму наночастицы сферической. Плотность золота равна 19 г/см<sup>3</sup>, атомная масса 197 г/моль.

### 3. Физико-химические свойства нульмерных наносистем

#### 3.1. Термодинамические закономерности гомогенного образования и роста нанокластеров

Методы получения нанокластеров в большинстве случаев связаны с процессами конденсации из газовой фазы или растворов (расплавов). Образование нанокластеров или зародышей является начальной стадией формирования дисперсных фаз в гомогенных системах. Зародыши возникают в пересыщенных парах или растворах самопроизвольно вследствие химических или межмолекулярных взаимодействий компонентов гомогенных фаз. Основной особенностью процесса являются термодинамические затруднения в возникновении и росте частиц новой фазы, вызванные избыточной поверхностной энергией зародышей.

Рассмотрим термодинамические закономерности образования зародышей на примере процесса конденсации жидкости из пересыщенного пара.

В случае изобарно-изотермического процесса работа, затраченная на образование зародыша, равна изменению энергии Гиббса  $\Delta G$  и может быть рассчитана из простого соотношения

$$\Delta G = \Delta G^f + \Delta G^s, \quad (22)$$

где  $\Delta G^f$  — изменение энергии Гиббса при образовании фазы жидкости;  $\Delta G^s$  — изменение энергии Гиббса, вызванное избыточной энергией поверхности зародыша.

Величину  $\Delta G^f$  при образовании зародыша объемом  $V_3$  можно найти через химические потенциалы жидкости  $\mu_{\text{ж}}$  и пересыщенного пара  $\mu_{\text{п}}$ :

$$\Delta G^f = n_s(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) = \frac{V_3}{V_m}(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}), \quad (23)$$

где  $n_s$  — количество вещества (моль) в зародыше;  $V_m$  — мольный объем жидкости.

Разность химических потенциалов в уравнении (23) представляет собой работу изотермического переноса 1 моль вещества из состояния жидкости с давлением насыщенных паров при данной температуре  $P_3$  в паровую фазу с давлением  $P$ .

В связи с этим уравнение (23) можно преобразовать к виду

$$\Delta G^f = \frac{V_3}{V_m} RT \ln \frac{P_s}{P} = - \frac{V_3}{V_m} RT \ln \gamma_{\text{п}}, \quad (24)$$

где  $\gamma_{\text{п}}$  — степень пересыщения, численно равная отношению давления пересыщенного пара к давлению насыщенных паров жидкости при данной температуре.

Избыточную энергию поверхности зародыша можно определить на основании уравнения

$$\Delta G^s = \sigma s, \quad (25)$$

где  $s$  — поверхность зародыша;  $\sigma$  — поверхностное натяжение.

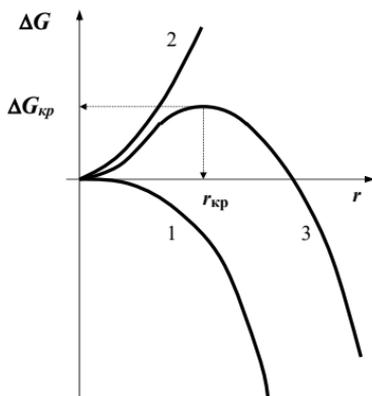


Рис. 21. Зависимости изменения энергии Гиббса объемной фазы (1), поверхности (2) и системы (3) от размера зародыша  $r$  в процессе конденсации

С учетом (24) и (25), выражение для расчета изменения энергии Гиббса в процессе конденсации можно записать в виде

$$\Delta G = - \frac{V_3}{V_m} RT \ln \gamma_{\text{п}} + \sigma s. \quad (26)$$

При правильной сферической форме образующегося зародыша последнее уравнение легко преобразуется в выражение

$$\Delta G = - \frac{4/3\pi r^3}{V_m} RT \ln \gamma_{\text{п}} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (27)$$

Полученные уравнения (26) и (27) носят названия *уравнений Гиббса — Фольмера*. Избыточная энергия поверхности зародыша  $\Delta G^s$  имеет только положительные значения и возрастает пропорциональ-

но квадрату радиуса зародыша. Это иллюстрирует рис. 21 (кривая 2). Поэтому знак  $\Delta G$  будет определяться изменением энергии Гиббса при образовании фазы жидкости.

В ненасыщенном паре при  $P < P_s$  и  $\gamma_n < 1$  фаза жидкости не может возникать самопроизвольно, так как величины  $\Delta G^f$  и изменения энергии Гиббса конденсации независимо от условий проведения процесса будут положительны. Этот случай соответствует условию устойчивости гомогенных газовых фаз и истинных растворов.

В пересыщенном паре при  $P > P_s$  и  $\gamma_n > 1$  величина  $\Delta G^f$  имеет отрицательные значения. Поэтому *пересыщение объемной фазы* служит *необходимым условием* самопроизвольного процесса конденсации. В пересыщенных средах изменение энергии Гиббса образования фазы жидкости снижается пропорционально кубу радиуса зародыша. При определенных значениях радиуса достигается соотношение

$$\left| \frac{V_z}{V_m} RT \ln \gamma_n \right| > \sigma s, \quad (28)$$

и в системе преимущественно протекает самопроизвольный рост образовавшихся зародышей. Зависимость изменения энергии Гиббса процесса конденсации от радиуса зародыша иллюстрирует рисунок 21 (кривая 3). Из графика следует, что энергия Гиббса процесса конденсации экстремально зависит от радиуса зародыша.

Из равенства нулю первой производной функции (27) по размеру зародыша получается уравнение, связывающее степень пересыщения с радиусом зародыша, соответствующим максимуму изменения энергии Гиббса процесса конденсации, — *критическим размером зародыша*  $r_{кр}$ :

$$\ln \gamma_n = \frac{2V_m \sigma}{RT} \frac{1}{r_{кр}}. \quad (29)$$

В точке экстремума вторая производная отрицательна:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} \right)_T = -\frac{8\pi r_{кр}}{V_m} RT \left( \frac{2V_m \sigma}{RT r_{кр}} \right) + 8\pi \sigma = -8\pi \sigma. \quad (30)$$

Поэтому на зависимости  $\Delta G$  от  $r$  наблюдается максимум.

Подставив критическую степень пересыщения из уравнения (29) в (27), можно найти *критическую энергию зародышеобразования*:

$$\Delta G_{кр} = -\frac{4/3\pi r_{кр}^3}{V_m} RT \left( \frac{2V_m\sigma}{RT r_{кр}} \right) + 4\pi r_{кр}^2 \sigma = \frac{4}{3}\pi r_{кр}^2 \sigma. \quad (31)$$

Согласно выражению (31),  $\Delta G_{кр}$  равна одной трети избыточной поверхностной энергии зародыша критического размера. Аналогично можно получить уравнение для расчета числовых значений критической энергии и зародышеобразования

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2}. \quad (32)$$

Уравнения (29) и (32) позволяют найти величины энергии Гиббса образования и критический размер зародыша жидкости. Так, при формировании капель воды при 273 К и степени пересыщения, равной 4, в зародыше критического размера 0,8 нм содержится около 90 молекул воды. Полученные уравнения также показывают, что энергия образования и критический размер зародыша определяются в основном степенью пересыщения. Чем выше степень пересыщения, тем ниже изменение энергии Гиббса зародышеобразования и меньше размеры возникающих зародышей.

Нанокластеры и нанокристаллическая структура могут быть получены путем кристаллизации аморфных сплавов. При этом пересыщение в исходной фазе достигается путем переохлаждения расплава. Применяя уравнение Гиббса — Гельмгольца к процессу затвердевания расплава, можно записать

$$\Delta\mu = -\Delta_m H - T\Delta S, \quad (33)$$

где  $\Delta_m H$  — удельная теплота плавления, отнесенная к 1 моль вещества;  $\Delta\mu$  — разность химических потенциалов твердой и жидкой фаз;  $\Delta S$  — изменение энтропии при фазовом переходе.

Если предположить, что теплота плавления и изменение энтропии не зависят от температуры, то получим:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\Delta\mu}{T} \right] = -\frac{\Delta_m H}{T^2}. \quad (34)$$

Интегрирование уравнения (34) от температуры плавления, которой соответствует  $\Delta\mu = 0$ , до температуры  $T$  дает следующий результат:

$$-\frac{\Delta\mu}{T} = \Delta_m H \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right) = \Delta_m H \frac{\Delta T}{T_{пл} T} \quad (35)$$

или

$$\Delta\mu = -\Delta_m H \frac{\Delta T}{T_{пл}}, \quad (36)$$

где  $\Delta T = T_{пл} - T > 0$ .

Подставляя выражение (36) в уравнение (32) вместо  $RT \ln \gamma_{пл}$  с учетом того, что последнее выражение равно  $\Delta\mu$ , получаем уравнение для работы образования зародыша критического размера в расплаве

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3 T_{пл}^2}{3(\Delta_m H \Delta T)^2}, \quad (37)$$

где  $V_m$  — молярный объем твердой фазы.

### 3.2. Гетерогенное образование нанокластеров

Рассмотренное выше гомогенное зародышеобразование наблюдается только тогда, когда в системе нет поверхностей, на которых может происходить образование и рост зародышей новой фазы. Если же такие поверхности имеются (например, стенки сосуда или посторонние включения), то в зависимости от их природы может стать значительно более вероятным *гетерогенное зародышеобразование*.

В простейшем случае форма сферических зародышей жидкой фазы определяется величиной *краевого угла*  $\theta$  (*угла смачивания*), измеряемого внутри образующейся фазы 2. Принимаем, что фаза 1 является газообразной, а фаза 3 — твердой (рис. 22). При установлении равновесия сил на границе раздела трех фаз краевой угол выражается *уравнением Юнга*:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}, \quad (38)$$

где  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$ ,  $\sigma_{12}$  — удельные поверхностные энергии поверхностей раздела соответствующих фаз.

Из простых геометрических соображений следует, что высота  $H$  зародыша и радиус  $r_1$  линии контакта всех трех фаз связаны с радиусом зародыша  $r$  и краевым углом  $\theta$  (рис. 22) соотношениями

$$H = r(1 - \cos\theta); \quad r_1 = r \sin\theta. \quad (39)$$

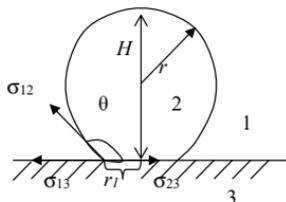


Рис. 22. Схема гетерогенного формирования зародыша

Поскольку объем шарового сегмента равен

$$V = 1/3\pi H^2(3r - H), \quad (40)$$

для объема гетерогенного зародыша с учетом (39) справедливо выражение

$$V_{\text{гет}} = 1/3 \pi r^2 (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) = 4/3 \pi r^3 f(\theta). \quad (41)$$

В уравнении (41) величина

$$f(\theta) = 1/4(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \quad (42)$$

равна отношению объемов усеченного сферического и полного сферического зародышей с одинаковым радиусом кривизны поверхности. Она уменьшается от 1 до 0 при изменении угла смачивания от 180 до 0°.

Изменение поверхностной составляющей энергии Гиббса при гетерогенном образовании зародыша с учетом уравнения Юнга (38) равно

$$\Delta G_s = S_{12}\sigma_{12} + S_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12}(S_{12} - S_{23} \cos\theta), \quad (43)$$

где  $S_{12}$  и  $S_{23}$  — площади поверхности раздела фаз зародыш — газ и зародыш — твердая поверхность соответственно.

Поверхность шарового сегмента  $S_{12}$  равна

$$S_{12} = 2 \pi r H = \pi (H^2 + r_1^2). \quad (44)$$

Площадь контакта зародыша с твердой поверхностью  $S_{23}$  составляет  $\pi r_1^2$ .

Отсюда с учетом уравнения (39) находим

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma_{12}(S_{12} - S_{23} \cos\theta) = \pi \sigma_{12} (H^2 + r_1^2 - r_1^2 \cos\theta) = \\ &= \pi r^2 \sigma_{12} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) = 4\pi r^2 \sigma_{12} f(\theta). \end{aligned} \quad (45)$$

Таким образом, коэффициент  $f(\theta)$  определяет как отношение объемов зародышей равного радиуса при гетерогенном  $V^{\text{гет}}$  и гомогенном  $V^{\text{гом}}$  образовании, так и отношение поверхностных составляющих изменения энергии Гиббса  $\Delta G_s^{\text{гет}}$  и  $\Delta G_s^{\text{гом}}$  их образования. Поэтому изменение энергии Гиббса или работа образования одного зародыша конденсированной фазы при гетерогенном образовании могут быть получены умножением работы гомогенного образования зародыша того же радиуса, определяемой по уравнению, на коэффициент  $f(\theta)$ , не зависящий от радиуса:

$$\Delta G^{\text{гет}} = \Delta G_s^{\text{гет}} + \frac{V_{\text{гет}}}{V_m} \Delta \mu = f(\theta) \Delta G_s^{\text{гом}}. \quad (46)$$

Таким образом, наличие поверхностей, избирательно смачиваемых новой фазой, способствует образованию новой фазы, снижая работу образования зародышей критического размера.

Полученные уравнения могут быть применимы и для процессов зародышеобразования твердой фазы. Однако в этом случае расчет критической энергии образования зародышей затруднен, так как микрорекристаллы чаще всего имеют несферическую форму, а экспериментальное определение поверхностной энергии твердой фазы весьма сложно. Зародышеобразование может проходить в порах и на поверхности адсорбентов и пористых систем, например оксидов кремния и алюминия, цеолитов, в порах полимеров, ионообменных смол и полисорбов, в пористых углях. Пористые матрицы позволяют получать наносистемы путем пропитывания растворами и проведения химической реакции в поре, как в микро- или нанореакторе.

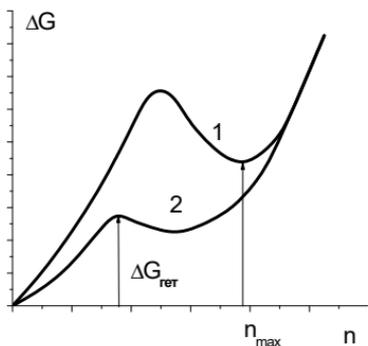


Рис. 23. Зависимости изменения энергии Гиббса зародышеобразования от числа атомов ( $n$ ) в кластере в конечном объеме поры (1) и в поре с учетом гетерогенности (2)

вaya 1). При условии смачивания стенок поры веществом, из которого образуются кластеры, работа образования последних будет меньше, чем в объеме поры ( $\Delta G_{\text{гет}}$  на рис. 23, кривая 2).

Образование нанокластеров из переохлажденной жидкости и пересыщенных растворов в конечном объеме (замкнутой поре) происходит в условиях ограниченного запаса материала и приводит к существованию предельного размера  $n_{\text{max}}$ , начиная с которого энергетически невыгоден рост кластеров, и поэтому дальнейшее увеличение размера кластера в поре прекращается (рис. 23, кривая 1).

Образование нанокластеров из переохлажденной жидкости и пересыщенных растворов в конечном объеме (замкнутой поре) происходит в условиях ограниченного запаса материала и приводит к существованию предельного размера  $n_{\text{max}}$ , начиная с которого энергетически невыгоден рост кластеров, и поэтому дальнейшее увеличение размера кластера в поре прекращается (рис. 23, кривая 1).

### 3.3. Скорость образования нанокластеров

Для описания кинетики образования и роста зародышей новой фазы разработано несколько теорий. Первая количественная теория

зарождения новой фазы была предложена М. Фольмером и Г. Ф. Вебером, а затем обобщена и развита Я. И. Френкелем на основе статистической механики. Основу этого подхода составляет предположение о существовании некоторого стационарного распределения по размерам докритических зародышей. Зарождение при фазовом переходе происходит благодаря спонтанному возникновению гетерофазных флуктуаций и их дальнейшей эволюции за счет последовательного присоединения отдельных молекул.

Этот подход к процессу образования новой фазы предполагает, что существует энергетический барьер, препятствующий появлению зародышей. Как и для других подобных процессов, можно полагать, что частота возникновения зародышей  $J$  должна экспоненциально зависеть от высоты энергетического барьера  $\Delta G_{\text{кр}}$ :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right). \quad (47)$$

Предэкспоненциальный множитель  $J_0$  определяется механизмом преодоления зародышами новой фазы энергетического барьера и может быть найден как отношение числа молекул в единице объема метастабильной фазы  $n_0$  ко времени жизни зародышей критического размера  $t_{\text{кр}} = 1/(S_{\text{кр}}q)$ , где  $S_{\text{кр}}$  — поверхность зародыша критического размера;  $q$  — частота присоединения молекул к единице поверхности новой фазы.

При конденсации из газовой фазы с давлением  $p$  частота присоединения молекул к единице поверхности зародыша критического размера может считаться равной частоте соударения молекул с поверхностью, которая, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией, определяется выражением

$$q = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (48)$$

где  $m$  — масса молекулы.

Следовательно, частота образования зародышей новой фазы в этом случае составляет

$$J = \frac{n_0 S_{\text{кр}} p}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right). \quad (49)$$

При фазовых превращениях в конденсированных фазах зародыш контактирует с большим числом молекул исходной метастабильной фазы. Время жизни зародыша критического размера определяется в

этом случае числом молекул на его поверхности ( $S_{\text{кр}}/b$ ), где  $b$  — межмолекулярное расстояние, частотой их колебаний  $\nu_m$  и энергетическим барьером «пристраивания» новой молекулы к поверхности зародыша  $U$ . Частота тепловых колебаний молекул может быть приближенно оценена из соотношения  $\nu_m = kT/h$ , где  $h$  — постоянная Планка. Это позволяет записать предэкспоненциальный множитель в виде

$$J = \frac{n_0 S_{\text{кр}} kT}{b^2 h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (50)$$

Величина  $U$  соответствует в этом случае энергии активации диффузии молекулы из объема фазы к поверхности зародыша.

### 3.4. Фуллерены

#### 3.4.1. История открытия фуллеренов

В середине 60-х гг. XX в. Д. Джонс (США) конструировал замкнутые сфероидальные клетки из своеобразным образом свернутых графитовых слоев. Было показано, что в качестве дефекта, внедренного в гексагональную решетку обычного графита и приводящего к образованию сложной искривленной поверхности, может быть пятиугольник.

В начале 70-х гг. XX в. Е. Осава (Япония) предположил существование полой высокосимметричной молекулы  $C_{60}$  со структурой в виде усеченного икосаэдра, похожей на футбольный мяч. Чуть позже российские ученые Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперин сделали первые теоретические квантовохимические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность.

В 1985 г. коллективу ученых — Крото (Англия, Сассекский университет), Хит, О'Брайен, Керл и Смолли (США, Университет Раиса) — удалось обнаружить молекулу фуллерена при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца [4].

Это открытие послужило началом для исследования различных свойств данного кластера. В результате исследований было доказано, что молекула  $C_{60}$  имеет сферическую структуру, вследствие чего является стабильной. Также было доказано, что высокой стабильностью обладает и молекула  $C_{70}$ . Вскоре стало известно, что существует целое семейство полиэдрических кластеров, составленных из атомов

углерода. Так началась новая эра в исследовании углерода – «эра фуллеренов».

Эти соединения были названы в честь американского архитектора Р. Бакминстера Фуллера, который ввел в практику строительство геодезических куполов, состоящих из фрагментов многогранников.

### 3.4.2. Строение фуллеренов

Еще в XVIII в. швейцарский математик Л. Эйлер расчетным путем доказал, что для образования объёмных замкнутых структур необходимо иметь точно 12 пятиугольников.

В молекуле  $C_{60}$  атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 шестиугольников и 12 пятиугольников (рис. 24). Каждый атом углерода в  $C_{60}$  принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику и принципиально неотличим от других атомов углерода [27].

Почти все фуллерены с экспериментально установленной молекулярной структурой удовлетворяют так называемому *правилу изолированных пятиугольников*: пятичленные циклы в их молекулах не имеют общих вершин.

Однако это правило может нарушаться для химически модифицированных фуллеренов (так, каркас  $C_{66}$  является запрещённым по этому правилу, а металлофуллерен  $Sc_2C_{66}$  является стабильным в чистом виде).

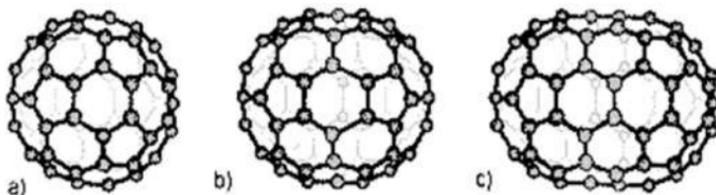


Рис. 24. Модели структур фуллеренов различного состава:

$a$  —  $C_{60}$ ;  $b$  —  $C_{70}$ ;  $c$  —  $C_{80}$ .

Хотя все атомы углерода в молекуле  $C_{60}$  неотличимы друг от друга, но связи между ними неэквивалентны. Существует два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной шестиугольника и пятиугольника. Результаты различных экспериментов показывают, что длины этих связей соответственно равны 0,139 и

0,144 нм. Поэтому шестиугольники, составляющие  $C_{60}$ , несколько отличаются от правильных. Значения энергий разрыва связи в  $C_{60}$  416,68 кДж/моль (для одинарной связи) и 506,80 кДж/моль (для двойной связи). Внешний диаметр сферы частицы  $C_{60}$  7,1 ангстрема, внутренний — около пяти [27].

### 3.4.3. Синтез фуллеренов

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита (рис. 25).



Рис. 25. Принципиальная схема получения фуллеренов путем термического испарения графита

Первые фуллерены получали из конденсированных паров графита, получаемых при лазерном облучении твердых графитовых образцов. Более продуктивный *метод Хаффмана — Кретчера*, разработанный в 1990 г., основан на разложении графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях. Выход фуллеренов при оптимальных условиях разложения (давление, состав атмосферы, ток, диаметр электродов) составляет 3–12% от испаренного материала анода. Основная роль гелия, по-видимому, связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяемую при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательных возбуждений молекул.

Существует оптимальное давление буферного газа, так как при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 50–100 мм рт. ст.

Механизм образования фуллеренов в электрической дуге до сих пор остается неясным. Долгое время считалось, что при этом разрушаются связи между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого углерода на отдельные атомы. При этих условиях испаряемый графит состоит из фрагментов, включающих шестиугольные конфигурации атомов углерода, из которых и происходит сборка молекулы  $C_{60}$  и других фуллеренов. Однако при детальном исследовании такого процесса синтеза с помощью разных изотопов углерода, использованных для изготовления анода и катода, было установлено, что фуллерен собирается из отдельных атомов углерода или фрагментов  $C_2$ .

К сожалению, несмотря на оптимизацию метода Хаффмана — Кретчмера, повысить выход фуллеренов более 10–20% от общей массы использованного графита не удается [13].

Необходимо отметить, что высокую стоимость фуллеренов определяет не только их низкий выход при разложении графита, но и сложность выделения, очистки и разделения фуллеренов различного состава из углеродной сажи. Наиболее удобный и широко распространенный метод экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита (фуллеренсодержащей сажи), а также последующей сепарации и очистки фуллеренов основан на использовании растворителей и сорбентов. Этот метод включает в себя несколько стадий.

На первой стадии фуллеренсодержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя, в качестве которого используются бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены, которые обладают значительной растворимостью в указанных веществах, отделяются от нерастворимой фракции, количество которой в фуллеренсодержащей фракции составляет примерно 70–80%. Типичное значение растворимости фуллеренов в растворах, используемых для их синтеза, составляет несколько десятых долей мольного процента. Фуллерены образуют яркоокрашенные растворы, например  $C_{60}$  — темно-бурый.

На второй стадии полученный раствор фильтруют и центрифугируют.

Третья стадия — выпаривание раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего смесь фуллеренов различного сорта и называемого *фуллеритом*. Типичный масс-спектр подобного продукта показывает, что экстракт фуллеренов на 80–90% состоит из  $C_{60}$  и на 10–15% — из  $C_{70}$ . Кроме того, имеется небольшое количество (на уровне долей процента) высших фуллеренов, выделение которых из экстракта представляет довольно сложную техническую задачу. Сепарация фуллеренов, входящих в состав экстракта, проводится методом жидкостной хроматографии. Экстракт фуллеренов, растворенный в одном из растворителей, пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован оксид алюминия, активированный уголь либо другой материал с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены сорбируются этим материалом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент — фуллерен — растворитель и обычно при использовании определенного сорбента и растворителя зависит от типа фуллерена. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сортированными на нем фуллеренами, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного сорта, которые тем самым могут быть легко отделены друг от друга.

Так, чистый  $C_{60}$  выделялся при обработке графитовой сажи (полученной при термическом распаде графита) смесью гексана с толуолом в соотношении 95 : 5. При увеличении содержания толуола в растворе до 50% выделяется чистый  $C_{70}$ , а в более концентрированном растворе образуются четыре фракции.

Повторное хроматографирование этих фракций на алюминиевой поверхности дало возможность получить достаточно чистые фуллерены  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ .

В результате значительного прогресса в синтезе фуллеренов стоимость их на мировом рынке, составлявшая ранее тысячи долларов за грамм, в настоящее время снизилась до 10–15 долл./г.

Имеются другие способы получения фуллеренов:

- пиролизом нафталина при 1300 К;
- каталитическим методом из каменноугольной смолы при температуре (200–400°C), что на порядок ниже температуры термического разложения графита;
- путем сжигания углеродсодержащих соединений (бензол, ацетилен).

### 3.4.4. Эндоэдральные комплексы фуллеренов

Одновременно с открытием фуллеренов в 1985 г. было обнаружено, что пропитка графитовых электродов раствором соли лантана способствует образованию соединения фуллерена с лантаном.

Эта частица была трактована как фуллереновая оболочка с атомом металла во внутренней полости (рис. 26). Такие комплексы получили название *эндоэдральных* и обозначаются  $\text{La}@\text{C}_{60}$  [4].

Согласно данным ЭПР-спектроскопии в эндоэдральных комплексах происходит перераспределение электронной плотности: электроны (валентные) от атома металла переходят на углеродную оболочку, которая играет роль аниона, а металл становится катионом. Возникает электростатическое взаимодействие между ионом металла и фуллереном.

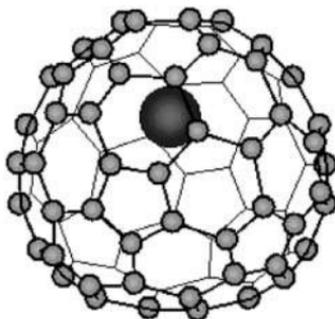


Рис. 26. Модель структуры эндоэдрального комплекса фуллерена

Наиболее эффективная технология получения эндоэдралов аналогична технологии получения фуллеренов. Сажа, содержащая наряду с обыкновенными фуллеренами также и эндоэдральные комплексы, может быть получена в результате термического испарения графита, к которому подмешан металлический порошок или порошок окиси металла, внедряемого в фуллерен. При этом в оптимальных условиях выход эндоэдралов не превышает нескольких процентов от выхода фуллеренов.

В других способах используют графитовые электроды в виде полых цилиндров, заполненных смесью металлического порошка или окиси металла с графитовой пылью.

Небольшие количества эндоэдральных комплексов фуллеренов можно получить при облучении фуллерена  $\alpha$ -частицами или ионами

$\text{Li}^+$ . При этом возможно образование комплексов типа  $\text{He}_n@C_{60}$ , или  $\text{Li}@C_{60}$ ,  $\text{Li}_2@C_{60}$  и  $\text{Li}_3@C_{60}$ .

Часто при традиционных синтезах эндоэдральных комплексов фуллеренов наблюдается выход комплексов не с одним, а с несколькими интеркалированными атомами, при этом в саже одновременно растет и доля высших фуллеренов. Так, при синтезе эндоэдральных комплексов со скандием получают соединения  $\text{Sc}@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_3@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{86}$ . Встречаются эндоэдры, включающие в свой состав и несколько атомов иттрия, а также молекулы  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ .

В настоящее время большой практический интерес представляют металлофуллереновые эндоэдральные комплексы со щелочными металлами. Эти соединения являются сверхпроводниками с достаточно высокими температурами сверхпроводящего перехода (порядка 30 К) [1].

### 3.4.5. Физические свойства фуллеренов

Фуллерены – это мелкокристаллические порошки черного цвета, лишенные запаха. Конденсированные системы, состоящие из молекул фуллеренов, называются *фуллеритами*. При комнатных температурах кристалл  $C_{60}$  имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, но при понижении температуры ниже 260 К структура меняется на простую кубическую. При этом химической связи между отдельными молекулами в кристалле нет, и частицы  $C_{60}$  хаотично вращаются вокруг своего положения равновесия [9].

В воде, ацетоне, этаноле и других полярных растворителях фуллерены нерастворимы, но растворимы в бензоле, толуоле, диоксане. В большинстве растворителей энтальпия растворения фуллеренов отрицательна, поэтому их растворимость с увеличением температуры уменьшается.

Чистый фуллерен при комнатной температуре является изолятором или полупроводником с очень низкой проводимостью. Фуллериты обладают высокой сорбционной способностью и как сорбенты по эффективности намного превышают широко используемый активированный уголь.

Молекулы фуллеренов обладают высокой механической прочностью. Теоретические оценки модуля объемного сжатия для отдельной молекулы фуллерена  $C_{60}$  дают величины  $\sim 720\text{--}900$  ГПа. У кристалла алмаза  $\sim 450$  ГПа, т. е. он в два раза более легко сжимаем, чем от-

дельные молекулы фуллерена  $C_{60}$ . Однако вследствие слабости межмолекулярных связей в кристалле фуллерита, имеющем при обычных условиях ГЦК-решетку, модуль сжатия в нем составляет всего лишь  $\sim 18$  ГПа, т. е. в 50 раз меньше, чем у отдельной молекулы [21].

Ценным свойством кристаллического фуллерита является возможность его структурной перестройки при повышенных температурах и давлениях с уменьшением межмолекулярного расстояния и образованием при этом прочных ковалентных связей между атомами углерода соседних молекул. При этом такой модифицированный фуллерит обладает высокой устойчивостью к скручивающей деформации, которая превышает соответствующее значение для алмаза.

### 3.4.6. Химические свойства фуллеренов

Фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Так, молекула  $C_{60}$  сохраняет свою термическую стабильность вплоть до  $1500^\circ\text{C}$ . Кроме этого, несмотря на квазиароматичность, в ней невозможны реакции замещения, так как у атомов углерода нет никаких боковых заместителей [28].

1. *Окисление.* При комнатной температуре окисление  $C_{60}$  происходит только при условии облучения УФ, что объясняется образованием ионов  $O_2^-$ , обладающих повышенной реакционной способностью. Свободное окисление фуллерена до CO и  $CO_2$  наблюдается при температуре примерно  $250^\circ\text{C}$ .

2. *Реакции с переносом электрона.* Фуллерен — электроноакцептор, принимающий до шести электронов с образованием аниона  $C_{60}^{6-}$ . Благодаря донорно-акцепторным взаимодействиям с частичным переносом заряда был получен *гидратированный фуллерен*. Метод его получения заключается в переносе фуллеренов  $C_{60}$  из растворов в органическом растворителе в водную фазу с использованием ультразвуковой обработки смеси и с последующим удалением органического растворителя.

Гидратированный фуллерен — это прочный гидрофильный супрамолекулярный комплекс, состоящий из молекулы фуллерена  $C_{60}$ , заключенной в первую гидратную оболочку, которая содержит 24 молекулы воды:  $C_{60}@(H_2O)_{24}$ . Гидратная оболочка образуется вследствие донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных пар электронов кислорода молекул воды с электроноакцепторными цент-

рами на поверхности фуллерена. При этом молекулы воды, ориентированные вблизи поверхности фуллерена, связаны между собой объёмной сеткой водородных связей. Размер комплекса соответствует 1,6–1,8 нм. В настоящее время максимальная концентрация  $C_{60}$ , которую удалось создать в воде, эквивалентна 4 мг/мл.

3. *Реакции присоединения.* Наиболее важным направлением функционализации  $C_{60}$  является *экзоэдральное* (внешнее) присоединение к фуллереновому каркасу. Электрофильные двойные связи (т. е. связи между шестиугольниками в  $C_{60}$ ) легко присоединяют нуклеофилы и радикалы. Методом масс-спектрологии зафиксировано присоединение 34 метильных радикалов к  $C_{60}$ . Поэтому фуллерен  $C_{60}$  даже получил название «*радикальной губки*».

Все попытки получить полностью *гидрированный фуллерен*  $C_{60}H_{60}$  были неудачны. Оказывается, что при полном замещении всех вершин полиэдра даже таким маленьким заместителем, как водород, возникают существенные стерические препятствия. Преобладающим продуктом гидрирования является  $C_{60}H_{36}$ . Следует отметить, что проблема гидрогенизации фуллерена имеет принципиальное значение, так как это связано с перспективой использования фуллеренов в качестве эффективного хранилища молекулярного водорода и создания аккумуляторных батарей на этой основе.

Перспективны работы по получению фторированных фуллеренов, которые могут обладать свойствами уникального смазочного материала, аналогичного тефлону. В результате фторирования фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  получены соединения  $C_{60}F_x$  ( $x = 1-10, 15, 17, 18, 20, 32, 34, 36, 48$ ) и ( $y = 36, 38, 40, 44$ ). Состав продуктов фторирования фуллеренов  $C_{70}F_y$  в существенной степени определяется условиями процесса: температурой и временем фторирования. Длительное фторирование приводит к преобладанию структуры  $C_{60}F_{48}$ . Могут быть получены и выделены галогениды ( $C_{60}Cl_6, C_{60}Br_6, C_{60}Br_8, C_{60}Br_{24}$ ), высшие из которых  $C_{60}Cl_{26}$  и  $C_{60}Br_{24}$ . Проведен расчет средних энтальпий связи  $C-Hal$  ( $Hal = F, Cl, Br$ ), и сделан вывод о том, что хлориды и бромиды термически неустойчивы и при повышении температуры легко разлагаются на исходные компоненты.

Кроме этого, с раскрытием двойных связей присоединяются азотсодержащие соединения: амины, аминокислоты и цианиды. При этом фуллерен, содержащий несколько аминогрупп, становится водорастворимым.

В присутствии хлорида алюминия фуллерены могут присоединять арильные радикалы с образованием  $C_{60}(C_6H_5)_nH_n$ .

1. *Образование комплексов с переходными металлами.* Известно образование комплексов фуллерена с шестью атомами платины, что увеличивает делокализацию электронов в углеродной оболочке и приводит к ароматизации получившейся молекулы.

2. *Циклоприсоединение и полимеризация.* В данном типе реакций играет роль двойная связь шестичленного кольца, которая выступает как диен, так и диенофил. При действии на таблетки фуллерена  $C_{60}$  давления 1,2 ГПа при 600 К в течение 5 ч происходит реакция циклоприсоединения с образованием полимеров, в том числе линейного строения, в которых фрагменты  $C_{60}$  соединены циклобутановыми кольцами. В процессах полимеризации обычных мономеров фуллерен  $C_{60}$  может быть введен как в главную, так и в боковую цепь.

Фуллерены участвуют в каталитических реакциях в составе катализатора или подложки, которая модифицирует катализатор.

### 3.4.7. Применение фуллеренов

*Электроника и компьютерная техника.* Разработаны физические принципы создания аналога транзистора на одной молекуле фуллерена. Два точечных наноконтакта расположены на расстоянии порядка 1–5 нм по одну сторону молекулы  $C_{60}$ . Один из электродов является истоком, другой играет роль стока. Третий электрод (сетка) представляет собой маленький пьезоэлектрический кристалл и подводится на малое расстояние по другую сторону молекулы. Преимущества такого транзистора — малые размеры и высокое быстродействие активного элемента [1].

Перспективным является использование фуллереновой молекулы как готового наноразмерного объекта для создания приборов и устройств нанoeлектроники на новых физических принципах. Молекулу фуллерена, например, можно размещать на поверхности подложки заданным образом, используя сканирующий туннельный или атомный силовой микроскоп, и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации используется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации — это наличие или отсутствие молекулы диаметром 0,7 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации.

Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний, диспрозий, обладающих большими магнитными моментами. Фуллерен, внутри которого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. Эти комплексы могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до  $10^{12}$  бит/см<sup>2</sup> (для сравнения — оптические диски позволяют достичь поверхностной плотности записи  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>).

*Оптическая техника.* Растворы фуллеренов в неполярных растворителях (сероуглерод, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что проявляется, в частности, в резком снижении прозрачности раствора при определенных условиях. Это открывает возможность использования фуллеренов в качестве основы *оптических затворов* — ограничителей интенсивности лазерного излучения. Фуллерен C<sub>60</sub> является подходящим материалом для оптических преобразователей, связанных с удвоением и утроением частоты падающего излучения.

*Источники тока.* В 1994 г. представители концерна MITSUBISHI заявили, что использование фуллеренов при производстве аккумуляторных батарей увеличило количество запасаемой энергии в пять раз по сравнению с металлгидридными. Основой таких аккумуляторов являются литиевые электроды, содержащие интеркалированные фуллерены.

*Медицина и фармакология.* Проводятся исследования в области разработки противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. Определены условия синтеза противовирусных и противораковых препаратов на основе фуллеренов. Активно исследуется биологическая активность фуллеренов и их производных. Показано, что представители этого класса способны ингибировать различные ферменты, вызывать специфическое расщепление молекул ДНК, способствовать переносу электронов через биологические мембраны, активно участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах в организме.

*Из других областей применения* следует отметить возможность использования фуллереносодержащей сажи в качестве красителей для копировальных машин. Также фуллерены применяются для синтеза металлов и сплавов с новыми свойствами, присадок для ракетных

топлив и универсального смазочного материала. Кроме того, фуллерены нашли применение в *интумесцентных* (вспучивающихся) огнезащитных красках. За счет введения фуллеренов краска при пожаре вспучивается и образует достаточно плотный пенококсовый слой, который в несколько раз увеличивает время нагрева защищаемых конструкций до критической температуры.

### 3.5. Химические способы получения наноразмерных частиц металлов

Способы получения наноразмерных частиц металлов в коллоидном состоянии известны еще с XIX в. Агрегативно устойчивые гидрозолы золота с частицами 2–50 нм были впервые получены М. Фарадеем при восстановлении разбавленного хлорида золота жёлтым фосфором:



Наличие в ультрадисперсных системах большого избытка энергии, связанного с высокоразвитой межфазной поверхностью раздела, способствует протеканию процессов агрегирования коллоидных частиц (*коагуляции*). Для получения частиц заданной дисперсности необходимо вовремя остановить рост частиц. С этой целью поверхность частиц дисперсной фазы ингибируют за счёт образования на ней защитного слоя из поверхностно-активных веществ (ПАВ) или за счёт образования на ней комплексных соединений.

В настоящее время существуют различные способы получения наноразмерных частиц (НРЧ) металлов.

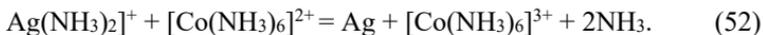
Рассмотрим некоторые из них.

*Восстановление водородом и газообразными водородсодержащими соединениями.* Протекает при повышенной температуре (десятки и сотни градусов) и достаточно продолжительно. Получают частицы благородных и некоторых переходных и тяжелых металлов. Например, газофазное восстановление водородом используется для получения высокодисперсных порошков тугоплавких металлов. Восстанавливают  $\text{MoO}_3$  азотоводородной смесью при 1200–1500 К с образованием частиц Mo со средним размером 38–77 нм.

*Химическое восстановление в жидких средах.* Для выбора восстановительного агента можно пользоваться стандартными окислительно-восстановительными потенциалами. Однако многие термодинамически возможные реакции настолько кинетически заторможены,

что без создания специальных условий скорость их протекания чрезвычайно мала.

Следует подчеркнуть, что при получении НРЧ металлов в водных растворах восстановитель присутствует в определенной концентрации и при заданном рН, следовательно, реальный редокс-потенциал может значительно отличаться от стандартных значений. Введение в раствор лигандов, образующих стабильные комплексы с реагирующими компонентами, позволяет расширить как область редокс-потенциалов, так и рН среды, а в некоторых случаях осуществить выделение металла восстановителями, стандартный потенциал которых недостаточен для прямого восстановления. Так, ионы  $\text{Co}^{2+}$  не являются восстановителями: стандартный потенциал системы  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  равен +1,84 В. Однако наличие в системе аммиака позволяет осуществить восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  по реакции



Этот процесс протекает при рН 8–12,5 и избытке  $\text{Co}^{2+}$  по сравнению со стехиометрическим.

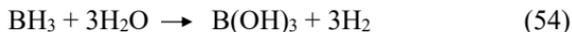
Для получения высокодисперсных металлических порошков важно, чтобы разность между редокс-потенциалами восстановителя и восстанавливаемого металла была достаточно велика.

*Восстановление ионов металлов тетрагидроборатами щелочных металлов.* Тетрагидробораты щелочных металлов являются одними из сильных и наиболее широко используемых восстанавливающих реагентов. Они проявляют восстановительные свойства в любой водной среде — кислой, нейтральной и щелочной. При этом их редокс-потенциал меняется от –1,24 В в щелочной среде до –0,48 В в кислой. Восстановительная активность тетрагидроборатных растворов возрастает с повышением кислотности. Это связано с ускорением реакции гидролиза тетрагидроборат-аниона и образованием промежуточных продуктов ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{BH}_2\text{OH}$ ,  $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$  и т. п.), которые являются еще более сильными восстановителями, чем  $\text{BH}_4^-$  анион.

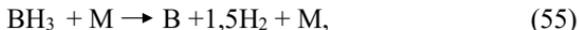
Большинство катионов тяжелых и переходных металлов восстанавливаются тетрагидроборатами по следующему механизму:



Образовавшийся  $\text{BH}_3$  далее гидролизуется:



либо каталитически разлагается на поверхности образующихся активных металлических частиц (Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Au, Ag) до элементарного бора:



который осаждается и в виде примеси присутствует в металле.

Высокодисперсные порошки никеля, кобальта, палладия и др. получают при высоких pH и низких температурах (4–5°C) при энергичном перемешивании водных растворов хлоридов этих металлов с двукратным избытком  $\text{NaBH}_4$ . Порошки Ni и Co содержат примесь элементарного бора и рентгеноаморфны, в то время как порошки Pd и Pt кристаллически.

### 3.6. Мицеллярные системы ПАВ

Уникальными свойствами обладают молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это органические вещества синтетического или природного происхождения, обладающие ограниченной растворимостью в воде и способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая межфазное натяжение. Их молекулы имеют *дифильное строение*: молекула или ион ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную группу той или иной природы. Гидрофобная часть представляет углеводородный радикал ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$  и др.), содержащий от 8 до 18 углеродных атомов [20].

В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ делят на *катионные* (к ним относятся первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания), *анионные* (молекулы этих соединений содержат карбоксильные, сульфозфирные, сульфогруппы и др.) и *неионогенные* (такие ПАВ существуют в растворе в виде молекул).

Специфика поведения ПАВ в водных растворах связана с особенностями взаимодействия между молекулами воды и ПАВ. При достижении определённой концентрации, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*, молекулы или ионы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются *мицеллами Мак-Бэна* по имени ученого, впервые их открывшего. Образование мицелл фиксируется обычно по изменению какого-либо физического свойства раствора ПАВ (поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д.) в зависимости от концентрации ПАВ.

Величина ККМ зависит от целого ряда факторов: природы ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия электролитов или других органических соединений, pH раствора. Однако основным фактором является соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Так, чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.

При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы представляют собой примерно сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро. Молекулы или ионы, входящие в состав мицеллы, находятся в динамическом равновесии с объемом раствора. Это является одной из причин «шероховатости» внешней поверхности мицелл.

Степень гидратации полярных групп, структура гидратного слоя, а также структура внутреннего ядра зависят от природы ПАВ.

При концентрациях ПАВ, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл, различающихся по форме: сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламеллярные (рис. 27).

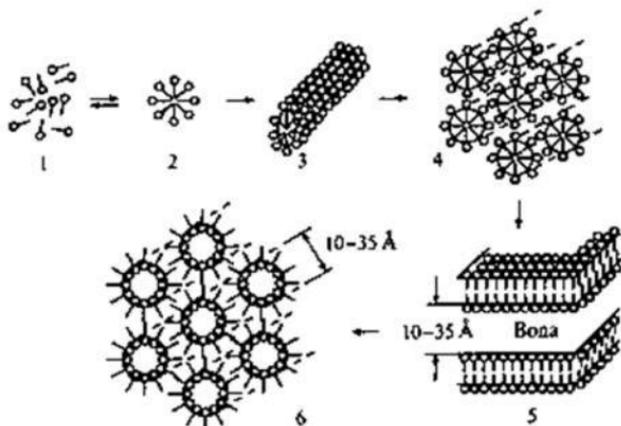


Рис. 27. Наноструктуры, образующиеся в растворах с участием ПАВ:  
 1 — мономеры; 2 — сферическая мицелла; 3 — цилиндрическая мицелла; 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 — ламеллярная мицелла; 6 — гексагонально упакованные обратные мицеллы.

Таким образом, мицеллы можно рассматривать как нульмерные, одномерные и двумерные нанообъекты. В зависимости от природы ПАВ число молекул в мицелле может изменяться от десятков до нескольких сотен, при этом будут меняться и размеры мицелл.

Нерастворимые в воде молекулы ПАВ с длинным углеводородным радикалом и слабой полярной группой могут растворяться в неполярных жидких фазах. В этом случае при определённой концентрации ПАВ также наблюдается образование мицелл, которое обусловлено специфическими взаимодействиями между полярными группами ПАВ. При этом полярные группы будут образовывать ядро мицеллы, а углеводородные радикалы — наружную ее часть. Такие мицеллы называют обратными. Форма обратных мицелл зависит от концентрации ПАВ и также может быть различной [29].

### 3.7. Микроэмульсии

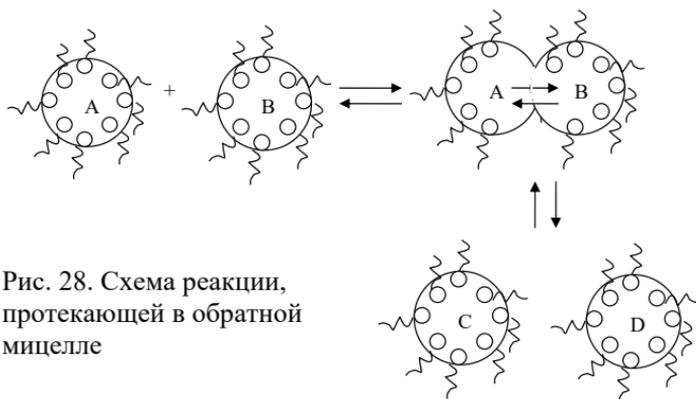
Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность *солюбилизировать* — значительно увеличивать растворимость углеводов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные системы, называемые *микроэмульсионными* [20]. Многообразие факторов, влияющих на солюбилизацию (природа контактирующих фаз и ПАВ, присутствие электролитов, температура), приводит к тому, что максимальная растворимость веществ в мицеллах ПАВ может изменяться в очень широких пределах.

В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть *прямыми* — *масло в воде* (м/в) или *обратными* — *вода в масле* (в/м). Термин «масло» означает неполярную органическую жидкость. В обоих случаях дисперсная фаза состоит из капель, размер которых не превышает 100 нм.

Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела фаз, они могут служить универсальной средой для проведения многих химических синтезов, в том числе и для получения твёрдых наночастиц.

В микроэмульсионной системе частицы дисперсной фазы постоянно сталкиваются, *коалесцируют* и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Обратные микроэмульсионные системы часто используются для получения твёрдых

наночастиц. С этой целью смешиваются две идентичные микроэмульсионные системы в/м, водные фазы которых содержат вещества А и В, образующие в ходе химической реакции труднорастворимые соединения С и D. При коалесценции капель в них в результате обмена веществом образуются новые соединения. Размеры частиц новых фаз будут ограничены размером капель полярной фазы (рис. 28).



Наночастицы металлов могут быть получены также при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя (например, водорода или гидразина) или при пропускании газа (например, CO или H<sub>2</sub>S) через эмульсию. Именно таким способом впервые были получены монодисперсные металлические частицы Pt, Pd, Rh и Ir с размером частиц 3–5 нм. Аналогичный метод был использован для синтеза биметаллических наночастиц платины и палладия.

В настоящее время реакции осаждения в микроэмульсионных системах широко применяются для синтеза металлических наночастиц полупроводников, карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция, монодисперсных частиц SiO<sub>2</sub>, высокотемпературной керамики.

Несмотря на то, что механизм образования наночастиц окончательно не установлен, можно выделить ряд факторов, влияющих на протекание реакции. Это, прежде всего, соотношение водной фазы и ПАВ в системе ( $W = [H_2O]/[ПАВ]$ ), структура и свойства солюбилизированной водной фазы, динамическое поведение микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе. На размер капель дисперсной фазы оказывает также влияние природа ПАВ,

являющихся стабилизаторами микроэмульсионной системы. Однако во всех случаях размер наночастиц контролируется размером капель исходной эмульсии. Например, показано, что размер наночастиц CdS практически линейно возрастает с увеличением соотношения  $W$ .

Следует отметить, что свойства вещества при солюбилизации сильно изменяются, в результате чего скорость химических реакций, протекающих в этих системах, также может меняться. Это явление, известное как *мицеллярный катализ*, находит широкое применение в химии, биологии, медицине, различных технологических процессах. Например, увеличение реакционной способности веществ широко используется в процессах эмульсионной полимеризации и ферментативного катализа [29].

Микроэмульсионные системы используют для получения новых лекарственных форм. Большинство применений в этой области относится к синтезу наночастиц сферической формы. Вместе с тем большой научный и практический интерес представляет получение ассиметричных частиц (нити, диски, эллипсоиды) и точный контроль их формы. Проведение синтеза в обратных микроэмульсионных системах позволило получить нановолокна  $\text{BaCO}_3$ , а также ассиметричные наночастицы различных веществ с необычными магнитными свойствами.

### Контрольные вопросы к главе 3

1. Запишите уравнение для расчета изменения энергии Гиббса при образовании зародыша новой фазы.
2. Изобразите и объясните графическую зависимость изменения энергии Гиббса при образовании зародыша новой фазы от его радиуса.
3. Что является необходимым условием для самопроизвольного протекания процесса конденсации?
4. Получите уравнение для расчета критического размера зародыша.
5. Поясните механизм процесса конденсации из пересыщенного пара или раствора.
6. Получите уравнение для расчета критической энергии зародышеобразования.
7. Получите уравнение для расчета энергии образования зародыша критического размера из аморфного расплава.

8. В чем состоит отличие гетерогенного зародышеобразования от гомогенного?
9. Что такое краевой угол? От каких факторов зависит его величина?
10. Каким образом связаны между собой энергии Гиббса зародышеобразования в гомогенном и гетерогенном процессах образования зародышей?
11. Каковы особенности зародышеобразования внутри пористого пространства?
12. Запишите уравнения для расчета частоты образования зародышей из газовой и конденсированной фаз и объясните физический смысл входящих в них величин.
13. Поясните строение молекул фуллеренов.
14. Каковы условия синтеза фуллеренов в методе термического испарения графита в электрической дуге?
15. Каким способом производится выделение фуллеренов различного состава из фуллеренсодержащей сажи?
16. Что такое эндоэдральные комплексы фуллеренов? Какими способами они получают?
17. Какие физические свойства характерны для фуллеренов?
18. Перечислите и поясните химические свойства фуллеренов.
19. В каких отраслях находят применение фуллерены?
20. Какие способы существуют для получения наноразмерных частиц металлов в растворах?
21. Что представляет собой мицеллярный раствор ПАВ?
22. От каких факторов зависит критическая концентрация мицеллообразования?
23. Какие наноструктуры возникают в растворах ПАВ?
24. Что такое солубилизация?
25. Что такое микроэмульсионный синтез?

### Тест к главе 3

1. В уравнении Гиббса — Фольмера  $\Delta G = -\frac{V_3}{V_m} RT \ln \gamma_n + \sigma \varepsilon$ :
  - а)  $\gamma_n$  — удельный вес пара;  $\sigma$  — площадь сферического зародыша;
  - б)  $\gamma_n$  — удельная теплота парообразования;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;
  - в)  $\gamma_n$  — степень пересыщения;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;

- г)  $\gamma_{\text{п}}$  — степень пересыщения;  $\sigma$  — площадь сферического зародыша.
2. Условия самопроизвольного возникновения зародышей конденсированной фазы в системе:
- а)  $P < P_s$  и  $\gamma_{\text{п}} < 1$ ;
  - б)  $P > P_s$  и  $\gamma_{\text{п}} < 1$ ;
  - в)  $P = P_s$  и  $\gamma_{\text{п}} = 1$ ;
  - г)  $P > P_s$  и  $\gamma_{\text{п}} > 1$ .
3. Критический размер зародыша соответствует:
- а) минимуму на зависимости изменения энергии Гиббса от радиуса зародыша;
  - б) максимуму на зависимости изменения энергии Гиббса от радиуса зародыша;
  - в) равенству нулю изменения энергии Гиббса конденсации;
  - г) отрицательному значению изменения энергии Гиббса конденсации.
4. Критическая энергия Гиббса зародышеобразования:
- а) прямо пропорциональна степени пересыщения;
  - б) обратно пропорциональна степени пересыщения;
  - в) не зависит от степени пересыщения;
  - г) обратно пропорциональна квадрату натурального логарифма степени пересыщения.
5. При образовании зародышей из аморфных расплавов пересыщение в системе достигается при:
- а) переохлаждении расплава;
  - б) перегревании расплава;
  - в) добавке в расплав кристаллизующего компонента;
  - г) увеличении давления.
6. Гетерогенное зародышеобразование наблюдается:
- а) на стенках сосуда;
  - б) на посторонних включениях;
  - в) при наличии жидкой фазы;
  - г) при несмачивании поверхностей новой фазой.

7. При гетерогенном зародышеобразовании работа образования новой фазы:

- а) больше, чем при гомогенном процессе;
- б) меньше, чем при гомогенном процессе;
- в) равна работе гомогенного зародышеобразования;
- г) может быть как меньше, так и больше в зависимости от природы поверхности.

8. Скорость образования зародышей зависит от:

- а) поверхностного натяжения;
- б) мольного объема образующейся фазы;
- в) критической энергии Гиббса зародышеобразования;
- г) температуры.

9. В молекуле фуллера  $C_{60}$  атомы углерода располагаются:

- а) на поверхности додекаэдра;
- б) на сферической поверхности;
- в) в вершинах шестиугольников;
- г) в вершинах пятиугольников;
- д) в вершинах пяти- и шестиугольников.

10. Фуллерены образуются при:

- а) нагревании активированных углей;
- б) термическом разложении графита;
- в) детонационном синтезе из алмаза;
- г) больших давлениях из графита.

11. Эндоздральный комплекс фуллера — это:

- а) координационное соединение металла с несколькими молекулами фуллеренов в качестве лигандов;
- б) соединение фуллера с неметаллами, образующееся за счет присоединения последних к атомам углерода;
- в) соединение, в состав которого входят несколько молекул фуллеренов;
- г) фуллереновая оболочка с атомами или молекулами во внутренней полости.

12. Фуллерены растворимы в:
- а) воде;
  - б) полярных растворителях;
  - в) неполярных растворителях;
  - г) спиртах.
13. Для фуллеренов характерны реакции:
- а) присоединения;
  - б) окисления — восстановления;
  - в) полимеризации;
  - г) замещения.
14. Наноразмерные частицы металлов в растворах могут быть получены за счет реакций:
- а) обмена;
  - б) окисления;
  - в) восстановления;
  - г) гидролиза.
15. В процессе микроэмульсионного синтеза размер наночастиц может изменяться за счет изменения:
- а) природы ПАВ;
  - б) концентраций реагентов;
  - в) соотношения объемов фаз воды и ПАВ;
  - г) природы полярной фазы.

### Задачи к главе 3

#### *Примеры решения задач*

1. Оцените размеры зародышей критического размера кластеров воды и ртути и определите, какие из них образуются с большей термодинамической вероятностью при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и давлении  $5000\text{ Па}$ . Поверхностное натяжение воды и ртути при заданной температуре равно  $72,5$  и  $470,9\text{ мДж/м}^2$  соответственно; плотность воды и ртути  $0,998$  и  $13,546\text{ г/см}^3$  соответственно; давление насыщенных паров воды и ртути  $2336,8$  и  $162,66 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$  соответственно.

*Решение.* Для расчета критических размеров зародышей используем уравнение

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_{\text{п}}}.$$

Для воды

$$r_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 72,5 \cdot 10^{-3}}{0,998 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{2336,8}} = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Для ртути

$$r_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 470,9 \cdot 10^{-3}}{13,546 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{162,66 \cdot 10^{-3}}} = 0,552 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Рассчитаем энергию Гиббса образования зародышей критического размера по уравнению

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_{\text{п}})^2}.$$

Для воды

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (18 \cdot 10^{-3})^2 (72,5 \cdot 10^{-3})^3}{(0,998 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{2336,8})^2} = 18,14 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Для ртути

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (200 \cdot 10^{-3})^2 (470,9 \cdot 10^{-3})^3}{(13,546 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{0,16266})^2} = 18,05 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Сравнивая полученные величины, видим, что энергетические барьеры образования зародышей критического размера ртути и воды сопоставимы. Поэтому вероятности образования зародышей одинаковы при заданных условиях, однако размеры зародышей воды больше, чем ртути.

**2.** В каком случае работа образования зародышей жидкой фазы из паров воды при температуре 20°C больше: на поверхности тефлона или полипропилена, если краевые углы смачивания соответственно равны 115 и 92°?

*Решение.* Отношение работ при гетерогенном образовании конденсированной фазы будет равно

$$\frac{\Delta G_{\text{тефл}}}{\Delta G_{\text{полипроп}}} = \frac{f(\theta_{\text{тефл}})}{f(\theta_{\text{полипроп}})} = \frac{1/4 (1 - \cos\theta_{\text{тефл}})^2 (2 + \cos\theta_{\text{тефл}})}{1/4 (1 - \cos\theta_{\text{полипроп}})^2 (2 + \cos\theta_{\text{полипроп}})} =$$

$$= \frac{0,25 \cdot (1 - \cos 115^\circ)^2 \cdot (2 + \cos 115^\circ)}{0,25 \cdot (1 - \cos 92^\circ)^2 \cdot (2 + \cos 92^\circ)} = \frac{0,25 \cdot (1,423)^2 \cdot 1,577}{0,25 \cdot (1,035)^2 \cdot 1,965} = 1,52.$$

Из расчета следует, что работа образования зародышей жидкой фазы на поверхности тефлона примерно в 1,5 раза больше, чем на поверхности полипропилена.

**3.** Сравните скорости образования зародышей воды и ртути, используя условия задачи № 1.

*Решение.* Найдем отношение частот образования зародышей воды и ртути. При этом полагаем, что при заданном давлении и температуре концентрации молекул указанных веществ ( $n_0$ ) одинаковы:

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{S_c(\text{H}_2\text{O})\sqrt{m_{\text{Hg}}}}{S_c(\text{Hg})\sqrt{m_{\text{H}_2\text{O}}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{кр}}(\text{Hg}) - \Delta G_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})}{kT}\right).$$

Площади поверхностей критических зародышей определим, полагая, что они имеют сферическую форму:

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{4\pi(1,41 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sqrt{200}}{4\pi(0,552 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sqrt{18}} \exp\left(\frac{(18,05 - 18,14)1 \cdot 0^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}\right) = 10^{-9}.$$

Расчет показал, что скорость образования зародышей воды во много раз меньше скорости образования зародышей ртути.

### *Задачи для самостоятельного решения*

**1.** Постройте и проанализируйте зависимости изменений энергий Гиббса от радиусов зародышей жидкой фазы в процессе кластеризации металлов никеля и меди в парах при температуре  $1600^\circ\text{C}$  и давлении 1 мм рт. ст. Плотность жидких металлов равна для никеля  $7800 \text{ кг/м}^3$ ; для меди —  $8030 \text{ кг/м}^3$ . Зависимость давления насыщенных паров металлов от температуры описывается уравнением:  $\lg p_s = A - B/T$  (мм рт. ст.), где  $T$  — абсолютная температура, коэффициенты  $A$  равны 9,55 (для никеля) и 8,5 (для меди);  $B$  — 20 600 (для никеля) и 16 600 (для меди). Поверхностное натяжение жидких металлов: никеля — 1,7 Н/м; меди — 11,2 Н/м.

2. Известно, что при температуре воздуха в нижнем слое атмосферы Земли  $30^{\circ}\text{C}$  влажный воздух охлаждается в среднем на  $0,44^{\circ}\text{C}$  при подъеме на каждые 100 м высоты. Пользуясь зависимостями поверхностного натяжения воды и ее плотности от температуры, рассчитайте величины работ образования зародышей жидкой фазы критического размера и критические радиусы зародышей на высотах 1, 3 и 8 км при степени пересыщения, равной двум. Зависимостями указанных физических величин от атмосферного давления пренебречь.

3. Рассчитайте работы образования зародышей критического размера в расплавах никеля и меди при охлаждении их от температур плавления до температуры  $800^{\circ}\text{C}$ . Температура плавления меди  $1083^{\circ}\text{C}$ , никеля —  $1455^{\circ}\text{C}$ . Удельная теплота плавления меди 2688 кал/моль, никеля — 4200 кал/моль; плотность расплава меди  $8030\text{ кг/м}^3$ , никеля —  $7800\text{ кг/м}^3$ ; поверхностное натяжение расплавов меди 11,2 Н/м, никеля — 1,7 Н/м.

4. Сравните объемы зародышей жидкой фазы критического размера этанола при их гомогенном образовании в газовой фазе и гетерогенном на поверхности полиэтилена при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и давлении 4000 Па. Поверхностное натяжение спирта при заданной температуре равно  $22\text{ мДж/м}^2$ ; плотность  $0,789\text{ г/см}^3$ ; давление насыщенного пара 5333 Па; краевой угол смачивания составляет  $95^{\circ}$ .

5. Оцените критические размеры зародышей твердой фазы  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  при их образовании из пересыщенных водных растворов с концентрацией 90 вес.%, если концентрации их насыщенных растворов равны 73,5 и 54,5 вес.% соответственно. Поверхностная энергия твердых кристаллов  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  равна 110 и 450 мН/м, а их плотность 1,98 и  $2,51\text{ г/см}^3$  соответственно.

6. Сравните скорости образования зародышей критического размера  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  при их образовании из пересыщенных водных растворов с концентрацией 90 вес.% (величины поверхностной энергии и плотность твердых кристаллов указаны в задаче № 5).

## 4. Физико-химические свойства одномерных наносистем

К двумерным наносистемам можно отнести поры и капилляры, имеющие величину диаметра в несколько нанометров. Так как из них состоят высокопористые материалы, используемые как адсорбенты и катализаторы, остановимся на рассмотрении свойств пористых систем.

### 4.1. Общая характеристика пористых систем

К важнейшим параметрам структуры высокодисперсных и пористых материалов, например оксидов металлов, силикагелей, цеолитов, относится *объемная пористость*.

*Объемной пористостью* называют отношение свободного объема к общему объему твердой фазы. Поры образуются при определенных условиях обработки материалов в результате возникновения дефектов решеток, специфических закономерностей связывания отдельных частиц в ячейки, полости, формирования надмолекулярных или наноструктур. С точки зрения структуры большинство пористых тел представляют собой более или менее жесткие пространственные сетки или каркасы, размеры частиц твердых фаз которых составляют несколько десятков молекулярных диаметров (рис. 29).

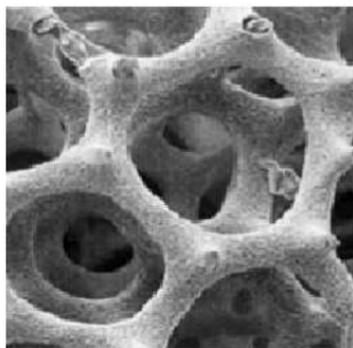


Рис. 29. Структура пор синтетического цеолита

Пористые тела, различающиеся геометрическими размерами пор, по классификации М. Дубинина подразделяются на *макро-* (радиус пор более 100 нм), *мезо-* (радиус пор от 1,5 до 100 нм) и *мик-*

*ропористые* (радиус пор от 0,5 до 1,5 нм), а также на *молекулярные сита*, размеры ячеек которых сравнимы с размерами отдельных молекул.

Структуры твердых адсорбентов подобны *гелям* — конденсационным структурам, возникающим при коагуляции коллоидных систем. К гелям относятся как природные адсорбенты: уголь, торф, древесина, целлюлоза, глина, так и синтетические высокопористые твердые тела: активированные угли, силикагели, алюмогели, цеолиты, а также гетерогенные катализаторы.

Второй важной количественной характеристикой пористого тела является *удельная поверхность*, которая численно равна величине межфазной поверхности, отнесенной к единице объема или единице массы твердого тела. Если пористое тело имеет корпускулярную структуру и образовано сросшимися между собой сферическими частицами одинакового размера, его удельную поверхность легко оценить с помощью простого расчета. Полная поверхность и истинный объем тела, образованного из  $n$  сферических частиц радиусом  $r$ , равны

$$S = 4\pi r^2 n \text{ и } V = 4/3\pi r^3 n. \quad (56)$$

Удельная поверхность такого пористого тела составит

$$S_{уд,V} = s/V = 4\pi r^2 n / (4/3\pi r^3 n) = 3/r \text{ и } s_{уд,m} = 3/r\rho. \quad (57)$$

Однако при данном расчете не учитывается поверхность контакта частиц между собой. Число точек контакта ( $n_k$ ) может изменяться в зависимости от характера и плотности упаковки частиц в структуре пористого тела. Для сферических частиц это число не превышает двенадцати. Чем больше точек соприкосновения частиц, тем больше поверхность контакта и меньше удельная поверхность. Под *поверхностью контакта* понимают поверхность двух соприкасающихся частиц, расположенную в зоне действия молекулярных сил ( $\approx 0,1$  нм). Таким образом, для сферической частицы радиусом  $r$  поверхностью контакта считается поверхность ее сегмента высотой  $h = 0,1$  нм, а доля этой поверхности ( $Y$ ) от общей составит

$$Y = 2\pi r h n_k / 4\pi r^2 = h n_k / 2r. \quad (58)$$

Если принять, что поры в пористых телах имеют правильную форму, то их размеры можно оценить, зная пористость ( $\Pi$ ) и удельную поверхность. Иногда принимают поры за сферы радиусом  $r_p$ , тогда пористость и удельная поверхность равны соответственно

$$\Pi = 4/3\pi r_n^3 n \quad \text{и} \quad s_{уд,V} = 4\pi r_n^2, \quad (59)$$

где  $n$  — число сферических частиц в единице объема.

Отсюда радиус пор:

$$r_n = 3\Pi/s_{уд,V}. \quad (60)$$

Таким же образом для радиуса пор, имеющих форму цилиндра, получим

$$r_{ц} = 2\Pi/s_{уд,V}. \quad (61)$$

Реальные пористые тела обычно представляют собой геометрически неправильные структурные композиции. Поры в них имеют разнообразие формы и взаимные расположения. Часто такие тела пронизаны капиллярами, и поэтому их еще называют *капиллярно-пористыми телами*. Поры и капилляры по связи с внешней средой делят на три вида: открытые, тупиковые, закрытые. *Закрытые поры* — изолированные внутренние пустоты, недоступные для изменения.

#### 4.2. Адсорбция в мезопористых системах

Благодаря большой удельной поверхности, пористые системы широко применяются в качестве катализаторов и адсорбентов. При этом вещество, молекулы которого взаимодействуют с поверхностью, называется *адсорбатом*, а вещество, на поверхности которого происходит *адсорбция* (самопроизвольное изменение концентрации адсорбата), называется *адсорбентом*.

*Физическая адсорбция* (вызываемая межмолекулярными взаимодействиями адсорбат — адсорбент) на мезопористых адсорбентах происходит в основном по механизму капиллярной конденсации. Основываясь на закономерностях капиллярных явлений, можно утверждать, что при условии смачивания капиллярные силы будут втягивать адсорбат в поры, чем и обеспечивать адсорбционную способность. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удерживание адсорбата. Если поверхность не смачивается, наблюдается капиллярное выталкивание адсорбата из пор.

Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенной степени заполнения адсорбента или при определенном значении давления пара, характерном для данной системы. С увеличением давления газа или пара конденсация происходит и в более крупных порах, радиус мениска жидкости ( $r$ ) в которых находится в соответствии с уравнением капиллярной конденсации *Томсона — Кельвина*

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m (K_1 + K_2)}{RT}\right), \quad (62)$$

где  $p$  — давление насыщенного пара адсорбата над вогнутой поверхностью;  $p_s$  — давление насыщенного пара адсорбата над плоской поверхностью;  $\sigma$  — поверхностное натяжение конденсата;  $V_m$  — молярный объем конденсата;  $K_1$  и  $K_2$  — главные кривизны поверхности;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура [29].

Для вогнутого *шаровидного мениска* с радиусом  $r_{ш}$   $K_1 = K_2 = 1/r_{ш}$  и уравнение (62) имеет следующий вид

$$p = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{RT r_{ш}}\right). \quad (63)$$

Для вогнутого *цилиндрического мениска* с радиусом  $r_{ц}$   $K_1 = 0$ ,  $K_2 = 1/r_{ц}$  и уравнение (62) приобретает вид

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m}{RT r_{ц}}\right). \quad (64)$$

Для мезопористых адсорбентов характерна зависимость количества адсорбированного вещества ( $a$ ) от его давления в объемной фазе (изотерма адсорбции) с *петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса* (рис. 30). Адсорбции соответствует нижняя кривая, а десорбции — верхняя.

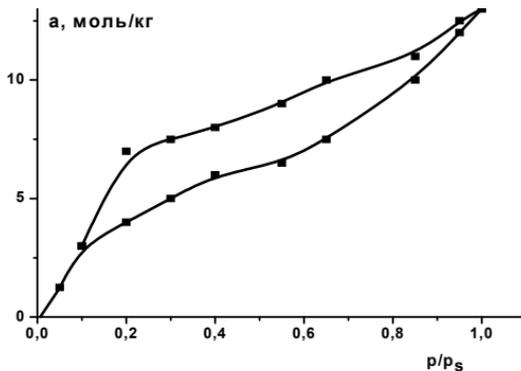


Рис. 30. Изотерма капиллярной конденсации для мезопористых адсорбентов

Появление петли гистерезиса объясняется наличием цилиндрических пор, открытых с двух сторон. Процесс конденсации в таких порах начинается на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньше, чем у сферы того же радиуса. Поэтому заполнение поры происходит при большем давлении пара в соответствии с уравнением (64). Конденсация на стенках цилиндрической поры приводит к уменьшению ее диаметра, что вызывает мгновенное заполнение поры при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах поры образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны этих менисков, согласно уравнению (63). Таким образом, опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение.

Экспериментально полученные изотермы капиллярной конденсации можно использовать для расчета *функций распределения пор по радиусам*. Для этого используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции, так как для всех без исключения пор она соответствует сферическим менискам, радиусы которых принимают за радиусы пор. Каждой точке кривой соответствуют определенная величина адсорбции  $a$  и относительное давление пара  $p/p_s$ . По величине адсорбции вычисляется объем заполненных при данном давлении пор ( $V$ ) по уравнению

$$V_{\text{п}} = aV_m. \quad (65)$$

Эффективный радиус сферического мениска ( $r$ ), соответствующий данному относительному давлению пара  $p/p_s$ , находят по уравнению Томсона — Кельвина (63). Так как поры заполняются в результате капиллярной конденсации после полимолекулярной адсорбции на стенках пор, то истинное значение радиуса пор ( $r_{\text{п}}$ ) равно сумме радиуса мениска при полном смачивании и толщины адсорбционного слоя  $t_{\text{адс}}$ :

$$r_{\text{п}} = r + t_{\text{адс}}. \quad (66)$$

Величину  $t_{\text{адс}}$  определяют при том же давлении в отдельном эксперименте по адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах ( $a_{\text{нп}}$ ) той же природы (необходимо отсутствие капиллярной конденсации) и рассчитывают по формуле

$$t_{\text{адс}} = A_{\text{нп}}V_m/S_{\text{уд}}. \quad (67)$$

Зная  $V_{\text{п}}$  и соответствующие значения  $r_{\text{п}}$ , строят *интегральную кривую распределения* (рис. 31а). Чтобы избежать случайных погрешностей, интегральную кривую сглаживают и после этого с по-

мощью графического дифференцирования строят *дифференциальную кривую распределения* (рис. 31б). Каждая точка на интегральной кривой распределения, например,  $V_1$  при  $r_1$  дает объем пор с радиусами от минимального до  $r_1$ . По этой кривой можно определить объем пор  $\Delta V = V_2 - V_1$  с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$  и общий объем пор  $V_0$ .

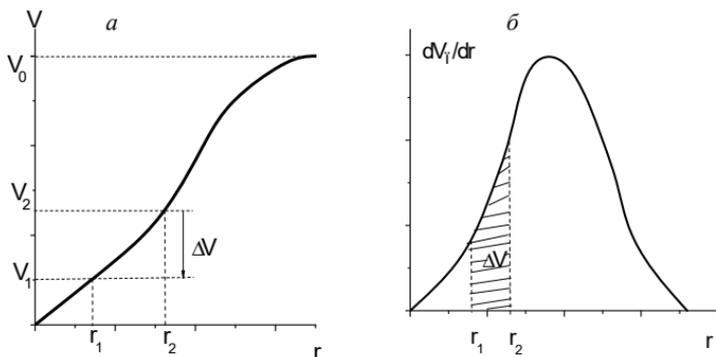


Рис. 31. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объема пор по радиусам

По дифференциальной кривой распределения объем данной фракции пор (или доля от общего объема пор), размеры которых лежат в пределах от  $r_1$  до  $r_2$ , определяется площадью, заключенной между осью абсцисс, кривой и ординатами  $r_1$  и  $r_2$ . Чем резче выражен максимум и уже дифференциальная кривая, тем меньше различаются поры по размерам.

Изотермы капиллярной конденсации можно использовать для расчета *удельной поверхности* адсорбента. Так, при условии постоянства температуры и объема малое изменение энергии Гельмгольца ( $dA$ ) равно

$$dA = -\sigma ds, \quad (68)$$

где  $ds$  — уменьшение поверхности адсорбента в результате заполнения пор адсорбатом.

С другой стороны, изменение энергии Гельмгольца равно работе адсорбции некоторого малого количества адсорбата ( $dn$ ):

$$dA = RT \ln(p_s/p) dn. \quad (69)$$

Приравнивая правые части уравнений (68) и (69) и, разделив обе части полученного уравнения на массу адсорбента ( $m$ ), получим

$$-\sigma ds_{\text{уд}} = RT \ln(p_s/p) da; \quad (70)$$

$$ds_{\text{уд}} = -\frac{RT}{\sigma} \ln \frac{p_s}{p} da. \quad (71)$$

После интегрирования уравнения (71) во всем интервале капиллярной конденсации от  $s_{\text{уд},k}$  — площади, соответствующей началу конденсации, до  $s_{\text{уд},\infty}$  — площади, соответствующей полному заполнению пор, получим уравнение

$$s_{\text{уд},k} - s_{\text{уд},\infty} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p_s}{p} da, \quad (72)$$

где  $a_k$  и  $a_\infty$  — значения адсорбции, соответствующие началу и концу капиллярной конденсации. При условии  $s_{\text{уд},k} \gg s_{\text{уд},\infty}$  (при заполнении пор площадь поверхности значительно уменьшается) из уравнения (72) следует, что

$$s_{\text{уд},k} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p_s}{p} da. \quad (73)$$

Величину удельной поверхности находят путем графического интегрирования, определяя из графика площадь, ограниченную координатами  $a_k$  и  $a_\infty$  и десорбционной ветвью изотермы адсорбции (рис. 32).

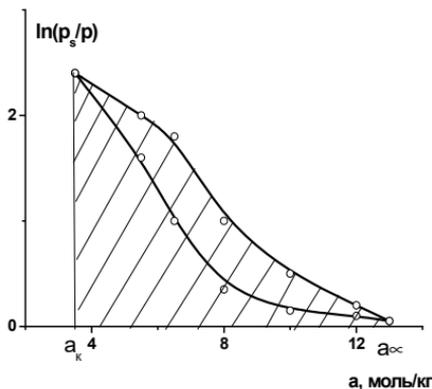


Рис. 32. Зависимость  $\ln(p_s/p)$  от величины адсорбции в области капиллярной конденсации

### 4.3. Адсорбция в микропористых системах

Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. В микропорах молекулы, расположенные главным образом вдоль поры, взаимодействуют друг с другом, и происходит объемное заполнение пространства, поэтому целесообразно принять за основной геометрический параметр *объем микропор*.

Размеры микропор таковы, что в них происходит перекрытие полей поверхностных сил противоположных стенок пор. Особенности адсорбции на микропористых телах проявляются в избирательном действии адсорбционных сил (*селективности*) благодаря тому, что большинство адсорбированных молекул взаимодействует с поверхностью, а не друг с другом. Кроме того, в микропорах может проявляться так называемый *ситовой эффект*, заключающийся в том, что адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор или равны им. В связи с этим многие микропористые адсорбенты называют *молекулярными ситами*.

Переходя к количественным соотношениям *теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)*, необходимо отметить, что в ее основе лежат представления *потенциальной теории Поляни*.

В основу теории объемного заполнения микропор положены следующие допущения [30]:

- адсорбция пара протекает в непрерывном энергетически неоднородном адсорбционном поле, создаваемом поверхностью, по механизму объемного заполнения пористого пространства твердых тел жидким адсорбатом;
- состояние адсорбата в порах твердого тела аналогично состоянию жидкости, находящейся при высоких давлениях;
- адсорбционные взаимодействия в пористом пространстве твердого тела имеют межмолекулярную природу;
- адсорбционный объем межфазной поверхности совпадает с объемом микропор твердого тела; предельные величины адсорбции отвечают полному заполнению пористого пространства твердого адсорбента жидким адсорбатом. Количество адсорбированного вещества ( $a$ ) связано с *адсорбционным объемом* ( $V$ ) уравнением (65);
- основной термодинамической характеристикой адсорбционных равновесий является *адсорбционный потенциал* ( $\epsilon$ ), который можно найти как работу изотермического сжатия одного

моль адсорбата от равновесного давления  $p$  до давления насыщенных паров  $p_s$  при данной температуре. Если пары адсорбирующегося вещества по свойствам близки к идеальному газу, то значение  $\varepsilon$  можно рассчитать по уравнению

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (74)$$

Уравнения (65) и (74) позволяют рассчитать из экспериментальных изотерм адсорбции ( $a = f(p/p_s)$ ) зависимость адсорбционного потенциала  $\varepsilon$  от адсорбционного объема  $V$ , которая называется *характеристической кривой адсорбента* и отражает особенности изменения адсорбционной способности адсорбента с ростом равновесного давления адсорбата в объемной фазе.

Характеристические кривые твердого тела обладают свойством температурной инвариантности, а для процессов адсорбции веществ различной химической природы — *свойством подобия*.

Количественной характеристикой подобия в процессах адсорбции служит *коэффициент аффинности*  $\beta$ , который может быть найден через отношение мольных объемов адсорбатов — гомологов в жидком состоянии.

Если основной вклад в энергию адсорбционной связи, как принято в положениях теории Поляни, вносят дисперсионные взаимодействия, энергия которых не зависит от температуры, то температурная зависимость адсорбционного потенциала будет отвечать условию температурной инвариантности  $\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T}\right)_V = 0$ .

Из условия температурной инвариантности следует, что адсорбционный потенциал при постоянной величине адсорбционного объема межфазной поверхности и, следовательно, форма характеристической кривой не зависит от температуры. Это позволяет по одной характеристической кривой получить изотермы адсорбции при любой заданной температуре. Вывод о температурной инвариантности характеристических кривых получил надежное экспериментальное обоснование.

С учетом принятых допущений М. Дубинин с сотрудниками вывел основное уравнение изотермы ТОЗМ

$$V = V_o \exp\left[-\left(\frac{RT}{\beta E_o}\right)^n \ln^n \frac{p_s}{p}\right]. \quad (75)$$

Показатель степени  $n$  выражается целыми числами от 1 до 6 в зависимости от структуры адсорбента. Согласно приведенному уравнению ТОЗМ, основными термодинамическими характеристиками адсорбционных равновесий в теории ТОЗМ являются объем микропор  $V_0$  и характеристическая энергия адсорбции  $E = \beta E_0$ . Эти параметры можно найти обработкой экспериментальных изотерм адсорбции на пористых адсорбентах в линейных координатах уравнения (75):

$$\ln V = \ln V_0 - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P}. \quad (76)$$

Пример обработки экспериментальных изотерм адсорбции паров в координатах уравнения (76) приведен на рисунке 33. Обработку проводят, подбирая такие значения параметра  $n$ , при которых зависимость величины адсорбционного объема от давления линейризуется в координатах уравнения (76). Далее из коэффициентов уравнения линейной регрессии — тангенса угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, — находят объем пор и характеристическую энергию адсорбции.

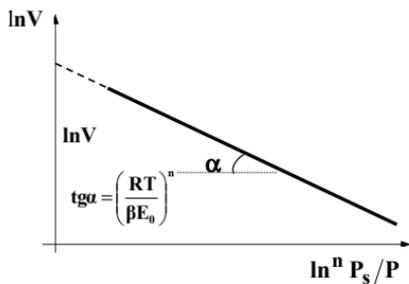


Рис. 33. Изотерма адсорбции в линейных координатах уравнения (76)

#### 4.4. Активные углы

Методы получения пористых адсорбентов относятся к группе *методов химического диспергирования* и заключаются в обработке твердых тел или многокомпонентных систем действием температуры, агрессивными химическими веществами — кислотами, гидроксидами щелочных металлов, реакционноспособными газами и т. д. Этими ме-

тодами получают пористые адсорбенты *губчатой структуры*, в частности активированные угли.

Производство активного угля может осуществляться двумя способами:

1) карбонизацией исходного материала с последующим активированием угля водяным паром или диоксидом углерода или их смесью;

2) химическим активированием путем введения активирующего агента в исходный материал с одновременной карбонизацией.

Исходными материалами могут служить каменный уголь, смолы, древесина, ореховая скорлупа и т. п. В последнее время карбонизации стали подвергать нефтяные остатки, причем получаемый игольчатый кокс, активированный водяным паром, дает микропористый уголь с высокоразвитой поверхностью.

Механизм карбонизации зависит от химического состава материала, но в общем случае может относиться к одному из двух типов:

1) образование угля из структур типа целлюлозы;

2) образование угля из структур типа лигнина.

Целлюлоза в процессе карбонизации не плавится и образует слабо графитизирующийся уголь, а лигнин плавится с образованием жидкой мезофазы и дает *графитизирующийся уголь* (участки или области со структурой графита, имеющей гексагональную кристаллическую структуру).

В процессе активирования часть угля выгорает, образуя пористую структуру, причем степень развития пористости зависит от времени активирования.

Для *структур целлюлозного типа* исходный органический материал пропитывают небольшим количеством карбоната натрия, который в процессе активирования действует как катализатор и увеличивает скорость газификации. Активирование происходит в наклонной печи, через которую пропускают пропитанную массу, а в нижнюю часть печи подают газ-активатор (водяной пар или диоксид углерода). По мере продвижения через печь исходный материал сначала подвергается действию отработанного газа-активатора, имеющего температуру 400–600°C, при которой происходит карбонизация. При активировании уже обугленного материала в основном происходит газификация дегтя и неграфитовых компонентов угля. Газификация открывает доступ к внутренней структуре частиц, способствуя развитию пористости. По мере продвижения обугленной массы у нижней

части печи активирующее действие усиливается, растут температура и окислительная способность газа-активатора. Максимальный разогрев в процессе активирования составляет около 900°C.

Для *лигнинных структур* используют химическое активирование пропиткой исходного материала активирующим агентом: хлоридом цинка или кислотой (фосфорная, серная). Активирование ведут при нагревании в инертной атмосфере при 600–800°C. Процессы карбонизации и активирования происходят одновременно, поэтому некоторое количество активирующего агента оказывается необратимо включенным в структуру угля.

Химические свойства угля, имеющие значение для катализа, обусловлены внедрением кислорода в поверхностные слои в процессе приготовления. Предполагают, что именно кислородсодержащие группы (карбонильные, гидроксид-, карбоксильные) являются активными центрами, если уголь является катализатором. И они же, по видимому, служат центрами зародышеобразования при пропитке в ходе получения нанесенного катализатора.

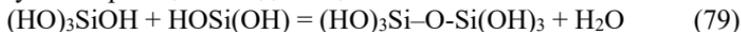
#### 4.5. Пористый кремнезем

Одним из пористых материалов, широко используемых в качестве адсорбента и носителя катализаторов, является пористый кремнезем или *силикагель*. Размеры пор составляют от десятых долей до 10 нм. Новая область его применения как селективного адсорбента возникла в результате химического модифицирования его поверхности органическими веществами. Было установлено, что имеющиеся на его поверхности гидроксильные группы можно заместить этоксильными, фенильными и иными органическими группами, при этом сильно изменяются адсорбционные свойства силикагеля [31].

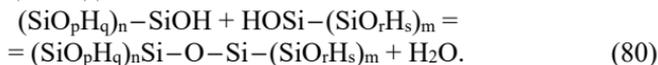
В настоящее время силикагель производится методом *золь-гель технологии*, заключающейся в получении на первой стадии процесса гидрогеля из раствора щелочного силиката с помощью кислоты.



Известно, что мономерная и полимерная кремневые кислоты могут вступать в реакцию конденсации согласно схеме



или в более общем виде



В результате этого получается макромолекула кремневой кислоты, которая постепенно растет и превращается в полимерную, обладающую коллоидными свойствами. В тех точках, где конденсация ОН-групп не произошла, атомы кремния все еще несут по одной, две или три ОН-группы. На определенной стадии конденсации наступает застудневание коллоидного раствора и, наконец, возникает гидрогель. На стадии гидрогеля также происходит конденсация между ОН-группами различных элементарных частиц. Поскольку конденсированные полимерные частицы находятся в коллоидном растворе или в состоянии геля, очень большое количество молекул воды связывается с многочисленными ОН-группами, входящими в структуру частицы. Если такой гидрогель высушить, получается *ксерогель* (пористый силикагель).

Рентгенографическое исследование показывает, что силикагель не обладает кристаллическим строением. Элементарная частица представляет собой нерегулярную трехмерную сетку из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , в которой каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния. В отдельных точках элементарные частицы могут быть связаны друг с другом мостиками  $\text{Si-O-Si}$ . Поверхность частицы покрыта ОН-группами, определяющими гидрофильную природу обычного силикагеля (рис. 34).

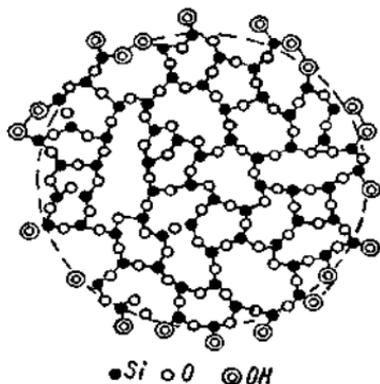


Рис. 34. Предполагаемая структура частицы силикагеля

Экспериментальные данные показывают, что текстура силикагеля сильно зависит от pH среды осаждения и суммарного времени конденсации. Основным фактором, определяющим величину удель-

ной поверхности, является размер элементарных частиц, которые образуются как продукты конденсации кремневой кислоты в золях, и их конечные размеры зависят от скорости и длительности реакции конденсации.

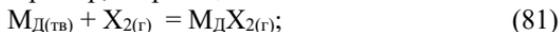
При  $\text{pH} \approx 2$  скорость конденсации минимальна, что приводит к образованию небольших частиц и, следовательно, к сравнительно высоким значениям удельной поверхности. Если процесс конденсации протекает быстро ( $\text{pH} 7$ ), то возникают более крупные частицы, а удельная поверхность, соответственно, уменьшается.

#### 4.6. Пористые металлы

В 1926 г. М. Реней разработал способ приготовления интерметаллического соединения, позволяющего получить высокодисперсный (пористый) никелевый катализатор. Интерметаллид готовили по реакции никеля с алюминием в расплавленном состоянии (сплав 50 масс.% никеля и 50 масс.% алюминия). Твердый сплав измельчали и проводили реакцию с гидроксидом натрия, в результате которой алюминий растворялся, и получался каталитически активный (скелетный) никель, имеющий пористую структуру. Помимо никеля, удалось приготовить в виде мелких пористых частиц и ряд других металлов, в том числе кобальт, железо, медь.

В 80-х гг. XX в. появилась технология приготовления металлических катализаторов и носителей в виде губчатого слоя на металлических изделиях любой формы, получившая название по фамилиям авторов «технология Бальди — Дамиано». Ее механизм можно описать следующей группой реакций:

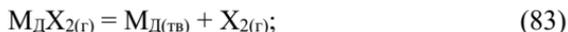
1) образование газообразного соединения с выбранным диффундирующим металлом; например, по реакции с галогеном:



2) нанесение диффундирующего металла на основной металл:



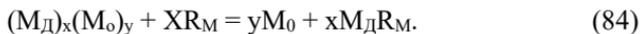
или



3) диффузия с образованием специфического металлического соединения.

При нанесении диффундирующего металла  $\text{M}_{\text{Д}}$  одновременно протекают диффузия  $\text{M}_{\text{Д}}$  во внутренние слои и диффузия  $\text{M}_{\text{О}}$  в наружные слои с образованием нового соединения  $(\text{M}_{\text{Д}})_{\text{Х}}$   $(\text{M}_{\text{О}})_{\text{У}}$ ;

4) удаление  $M_d$  с образованием каталитической формы  $M_o$ :



На этой стадии идет селективное удаление диффундирующего металла  $M_d$  в результате обработки соединения жидкостью или паром для избирательного растворения или выщелачивания диффундирующего металла и формирования решетки металла  $M_o$ , обедненной компонентом  $M_d$ , с высокой удельной поверхностью и активными центрами.

#### 4.7. Углеродные нанотрубки

*Углеродные нанотрубки (УНТ)* — вытянутые структуры, состоящие в основном из шестичленных колец углерода [32].

Впервые теоретически нанотрубки были предсказаны Ю. Корниловым в 1977 г. Идеальная углеродная нанотрубка представляет собой цилиндр, полученный при сворачивании графитовой плоскости (рис. 35). Ее концы могут быть либо открытыми, либо закрытыми фуллереновыми полусферами.

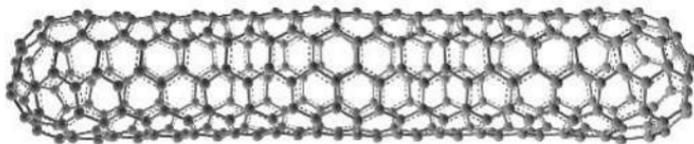


Рис. 35. Геометрическая структура однослойной углеродной нанотрубки, закрытой с двух концов. Линиями обозначены химические связи между атомами углерода

Углеродные нанотрубки классифицируют на однослойные и многослойные; прямые и спиральные.

Многослойные УНТ могут иметь структуры «матрешки» (рис. 36) и «свитка». Геометрия свертывания задает структуру УНТ — расстояние и силу взаимодействия между атомами. Среднее расстояние между слоями составляет 0,34 нм и близко к расстоянию между слоями углерода в графите. По мере увеличения числа слоев все в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы.

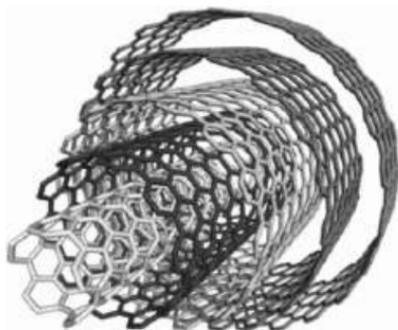


Рис. 36. Структура многослойной углеродной нанотрубки типа «матрешки»

В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой неупорядоченную структуру. В других случаях на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пяти- и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы. Пятиугольник вызывает выпуклость, а семиугольник — вогнутость цилиндра. Наличие большого числа подобных дефектов приводит к скручиванию и изгибам идеального цилиндра. Сворачивание протяженного фрагмента графита в нанотрубку создает напряжение в шестиугольных элементах структуры. Это влияет на свойства нанотрубки, которые могут зависеть как от ее диаметра, так и от ее спиральности. В частности, нанотрубка может обладать полупроводниковой и металлической проводимостью в зависимости от диаметра и спиральности.

#### 4.7.1. Методы получения углеродных нанотрубок

##### *1. Метод дугового разряда.*

Дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми стенками при давлении буферного газа (гелий или аргон) 500 мм рт. ст. Расстояние между электродами поддерживается постоянным (1 мм) за счет подвижного расходимого анода. При токе в 100 А и напряжении 25–35 В температура плазмы в межэлектродной области достигает 4000 К. Атомы углерода уносятся за счет конвекции в более холодную область, где часть из них образует нанотрубки.

## *2. Метод лазерного испарения.*

Испарение (*абляция*) графита проводится с помощью лазерного облучения в атмосфере буферного газа. Длительность импульса неодимового лазера около 8 нс, а пятно, которое он образует на поверхности графита, диаметром не больше 1 мм. Продукты испарения уносятся из горячей области буферным газом и осаждаются на поверхности медного коллектора, который охлаждается водой. Эти продукты включают в себя фуллерены, наночастицы и многослойные и однослойные нанотрубки. В данном методе варьирование параметров лазерного импульса (интенсивность и длительность) позволяет получать нанотрубки с заданными структурными свойствами. К основным недостаткам данного метода относят его низкую производительность.

## *3. Метод разложения углеводородов на катализаторах.*

Каталитическое разложение углеводородов на поверхности металлического катализатора приводит к резкому увеличению выхода УНТ. Катализатор из мелкодисперсного металла помещают в керамический тигель, заключенный в трубчатую печь при температуре 700–1000°C и продувают смесью ацетилена и азота в соотношении 1 : 10. При использовании нанесенных катализаторов, когда кластеры металла находятся внутри пористой матрицы, можно получить нанотрубки с одинаковым диаметром, близким к диаметру пор матричного материала.

В результате описанных выше процессов образуются в основном многослойные нанотрубки, причем в полученном продукте при оптимальных условиях нанотрубки составляют небольшую часть — их выход не превышает нескольких процентов. Остальное приходится на фуллерены, наночастицы и другие частицы сажи. Поэтому основной проблемой при синтезе нанотрубок следует считать их последующее разделение и превращение их в однослойные с открытыми концами.

Для этого используются методы окисления, которые основаны на различной реакционной способности нанотрубок и наночастиц. Для наночастиц она выше, и поэтому при значительном разрушении углеродного продукта в результате окисления доля нанотрубок в оставшейся его части увеличивается. Наночастицы уничтожаются практически полностью при окислении 99% сажи, а при 95% доля однослойных трубок составляет 10–20% оставшегося материала. С целью окисления нанотрубок используется либо обработка кисло-

родом при умеренном нагреве, либо обработка кипящей азотной кислотой, причем в последнем случае происходит удаление пятичленных графитовых колец, приводящее к открытию концов трубок.

Последние исследования в разработке способов получения нанотрубок показали, что возможно их получение из природных пористых материалов, например травы по аналогии с получением активированных углей. Первоначально происходит нагревание травы при 250°C в течение 1 ч. В результате удаляются белковые и жировые компоненты. Затем смесь нагревают при 600°C в течение 20 мин в присутствии кислорода и охлаждают. Эту операцию повторяют до 50 раз, что приводит к дегидратации смеси целлюлозы и превращению ее в наноструктурированный углерод.

#### 4.7.2. Свойства и применение углеродных нанотрубок

Большинство УНТ обладает модулями упругости в 20 раз больше модуля упругости легированной стали. Поэтому нанотрубки могут применяться в качестве очень прочных микроскопических нитей. Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок составляет несколько сотен микрон, что, конечно, очень велико по атомным масштабам, но слишком мало для практического использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается (уже описан синтез многослойной нанотрубки длиной 2 мм). УНТ способны обратимо удлиняться на 16%. Подобное свойство, называемое *сверхупругостью*, позволяет использовать УНТ как зонды для электрических измерений, обеспечивающих хороший контакт с поверхностью.

Использование многослойных нанотрубок в модификации «матрешка» позволяет вытянуть внутренние слои, которые после снятия нагрузки возвращаются в исходное положение. В этом случае нанотрубку можно использовать как *нанопинцет*.

Кроме этого, внутренние слои нанотрубок способны вращаться друг относительно друга с минимальными коэффициентами трения, образуя *роликовый наноподшипник*.

Расчеты предсказали, что все прямые нанотрубки должны обладать металлической проводимостью, тогда как спиральные нанотрубки могут являться либо проводниками, либо полупроводниками. Прямые измерения удельного сопротивления показали, что оно может меняться в огромных пределах от  $5 \cdot 10^{-6}$  до 0,8 Ом·см. В этом

случае минимальное сопротивление на порядок меньше, чем у графита. При этом УНТ способны пропускать плотность тока  $1,8 \cdot 10^{10}$  А/см<sup>2</sup> при 250°С в течение двух недель без разрушения за счет электромиграции. Подобные проводники из чистых металлов (золото серебро, медь) разрушаются при токах  $1,8 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> вследствие нагрева.

Другим замечательным свойством нанотрубок является их способность к *автоэмиссии* пучков электронов (выход электронов из заземленного проводника под действием внешнего магнитного поля). Исследования показали, что эмиссионные свойства УНТ зависят от легирования, адсорбции газов. Использование подобных свойств позволяет создать новые приборы, такие как электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, люминесцентные источники тока, которые будут потреблять меньшую мощность, меньшее напряжение питания, иметь меньшую массу и поперечные размеры.

Доказано, что нанотрубки могут служить источником инфракрасного излучения сверхвысокой мощности. Возможность генерации электромагнитного излучения с частотой 1–2 мкм особенно интересна, так как именно это излучение используется в оптических системах передачи данных. Длина волны в этом случае определяется геометрическими параметрами трубки, в первую очередь диаметром, что открывает возможность создания устройства, излучающего в любых диапазонах. Кроме этого, УНТ могут генерировать электрический ток при облучении светом, поэтому могут быть использованы в качестве блоков при разработке наноразмерных фотодетекторов, светопоглощающих фотодиодов и транзисторов.

Расчеты показали, что при ориентации магнитного поля вдоль продольной оси нанотрубки со средним радиусом 8 нм диамагнитная восприимчивость может быть в два раза выше, чем у графита. При этом если поместить скопления нанотрубок в виде колонок, соединенных разреженной нанотрубной паутиной (получается при синтезе в плазме электрического разряда) в магнитное поле, перпендикулярное их оси, индуцируется электрическое поле, не затухающее при температурах, близких к абсолютному нулю, и практически не затухающее при комнатных температурах. Это близко к явлению сверхпроводимости в кольцевых проводниках и связано с квантовым характером проводимости многослойных нанотрубок, т. е. *баллистическим характером* переносом электронов. Они, как снаряд, летят от одного конца трубки к другому, не встречая сопротивления, что не приводит к выделению тепла.

Нанотрубка с открытыми концами может работать как капилляр, втягивая в себя атомы, размеры которых сравнимы с внутренним диаметром трубки. Исследования показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь трубки. Оказалось, что жидкость может проникать внутрь, если ее поверхностное натяжение меньше 200 мН/м. Так, подобный эффект наблюдался, когда некоторые нанотрубки втягивали в себя расплавленный свинец. Таким способом создается *нанопроволока* в оболочке диаметром 1,5 нм. Необходимо отметить, что свойства металла внутри трубки отличаются от свойств обыкновенного металла, а взаимодействие с углеродными стенками ведет к дополнительному изменению свойств.

#### 4.8. Неуглеродные нанотрубки

Первые неуглеродные нанотрубки (НТ) были синтезированы в 1992 г. на основе слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама. В 1994 г. была предсказана возможность существования нанотрубок на основе нитрида бора BN и показано, что их диэлектрические свойства должны сохраняться при изменении геометрических характеристик [32]. Этот чрезвычайно важный для развития нанoeлектроники прогноз инициировал многочисленные работы по получению таких НТ. К настоящему времени синтезировано и предсказано существование большого сегмента неуглеродных НТ, в том числе на основе силицида германия, а также дихалькогенидов, сульфидов, хлоридов и оксидов переходных металлов. Подавляющее большинство неуглеродных НТ получено на основе веществ, имеющих, подобно углероду, слоистые кристаллические структуры. Поэтому при классификации, описании атомной структуры неуглеродных НТ и построении их геометрических моделей широко используют представления и методы, развитые для углеродных НТ.

Нанотрубки, образующиеся в системе В–С–N, близки по структуре к углеродным. В настоящий момент существует, так же как и для углеродных нанотрубок, три основных метода получения.

Одним из простейших и широко применяемых методов получения неуглеродных нанотрубок остается *электродуговой синтез*. Естественно, что в модификациях стандартного метода должны быть предусмотрены способы введения в зону реакции, наряду с углеродом, бора и азота [33]. Как правило, для этого выбирают соответ-

ствующие состав атмосферы (например, синтез проводят в токе азота) и/или композицию испаряемого электрода. Поскольку нитриды бора являются диэлектриками, то в чистом виде они непригодны для изготовления электродов.

Впервые BN-нанотрубки были получены в дуговом разряде между медным катодом и анодом из нитрида бора в вольфрамовом корпусе в атмосфере гелия. Полученные НТ были многослойными (внутренний и внешний диаметры варьировались соответственно от 1 до 3 нм и от 6 до 8 нм, а расстояние между стенками  $\sim 0,33$  нм), их длина превышала 200 нм. Концы НТ были закрыты, роль «шапочек» играли вольфрамсодержащие наночастицы (предположительно состоящие из боридов или нитридов вольфрама). Более поздние исследования показали, что лучшими электродами для получения НТ на основе BN являются электроды, состоящие из элементного бора (99 ат.%) и примесей кобальта или никеля (до 1 ат.%), которые служат катализаторами. Анализ структуры полученного продукта показал, что он содержал исключительно двухслойные НТ (с диаметрами внешнего и внутреннего BN-цилиндров 2,9 и 2,2 нм и расстоянием между их стенками  $\sim 0,37$  нм), которые образовывали пучки (связки). Примесей металлов в НТ обнаружено не было, стехиометрический состав трубок определялся отношением В : N = 1 : 1.

#### Контрольные вопросы к главе 4

1. Что такое объемная пористость?
2. На какие классы разделяют пористые тела в соответствии с классификацией М. Дубинина?
3. Что называется удельной поверхностью? В каких единицах она измеряется?
4. Каким образом определяется доля поверхности контакта для сферических пор?
5. Какие виды пор присутствуют в пористых телах?
6. Что называется процессом адсорбции?
7. Каковы особенности заполнения мезопор молекулами адсорбата?
8. Почему на кривой  $a = f(p/p_s)$  для мезопористых адсорбентов наблюдается гистерезис?
9. Каким образом получают интегральную и дифференциальную функции распределения пор по радиусам?

10. Каким образом кривую капиллярной конденсации используют для расчета удельной поверхности мезопористого адсорбента?
11. Каковы особенности адсорбции в микропористых телах?
12. Какие допущения приняты в теории объемного заполнения микропор?
13. Что такое адсорбционный объем пор? Каким образом он связан с количеством адсорбированного вещества?
14. Что называется адсорбционным потенциалом? Как он рассчитывается?
15. Что такое характеристическая кривая адсорбента? Какими свойствами она обладает?
16. Каким образом, пользуясь уравнением изотермы ТОЗМ, рассчитать объем микропор?
17. В чем заключается метод химического диспергирования для получения пористых систем?
18. Каким способом можно получить активированный уголь?
19. На примере получения пористого кремнезема рассмотрите стадии золь-гель технологии.
20. Какова структура частиц силикагеля? От каких факторов зависят пористость и удельная поверхность образующихся частиц?
21. Что представляет собой никель Ренея? Каким образом он получается?
22. Каким образом получают губчатые металлы по технологии Балди — Дамиано?
23. Что представляет собой углеродная нанотрубка? Какие их виды существуют?
24. Поясните методы получения углеродных нанотрубок.
25. Какие механические свойства характерны для УНТ?
26. Какие электрические свойства УНТ используются при их применении в электронных устройствах?
27. Каким образом можно использовать капиллярные свойства УНТ?
28. Из каких соединений можно получать нанотрубки?
29. Поясните способ получения нанотрубок на основе бора и азота.

#### Тест к главе 4

1. Радиус пор микропористого адсорбента находится в пределах:
  - а) 1–100 нм;
  - б) 0,5–1,5 нм;

- в) 0,1–0,5;
- г) 1–10 нм.

2. Удельная поверхность рассчитывается по формуле:

- а)  $S_{уд,V} = S/V$ ;
- б)  $S_{уд,V} = V/S$ ;
- в)  $S_{уд,m} = S/m$ ;
- г)  $S_{уд,m} = m/S$ .

3. Адсорбент — это:

- а) вещество, которое адсорбируется;
- б) жидкость, поглощающая газы;
- в) любое вещество, которое ускоряет химическую реакцию;
- г) вещество, на поверхности которого протекает адсорбция.

4. Адсорбция на мезопористых адсорбентах:

- а) имеет место при условии несмачивания пористой поверхности жидким адсорбатом;
- б) происходит при условии смачивания пористой поверхности жидким адсорбатом;
- в) сопровождается образованием жидкой фазы внутри пор;
- г) наблюдается при давлении меньшем, чем давление насыщенного пара адсорбата.

5. Капиллярно-конденсационный гистерезис объясняется наличием в адсорбенте:

- а) конических пор;
- б) цилиндрических закрытых пор;
- в) цилиндрических сквозных пор;
- г) закрытых пор.

6. Для адсорбции на микропористых адсорбентах характерно:

- а) наличие газообразного адсорбата внутри пор;
- б) наличие адсорбата в жидком состоянии внутри пор;
- в) селективность действия;
- г) ситовой эффект.

7. Между молекулами адсорбата и адсорбента в микропорах:

- а) образуются химические соединения;
- б) образуются твердые растворы;

- в) происходит межмолекулярное взаимодействие;  
г) не наблюдаются взаимодействия.
8. Свойство температурной инвариантности характеристической кривой позволяет:
- а) рассчитать объем пористого пространства микропористого адсорбента;
  - б) рассчитать характеристическую энергию адсорбции;
  - в) рассчитать температуру, при которой происходит заполнение пор;
  - г) рассчитать количество адсорбированного вещества при заданных температуре и давлении.
9. Для расчета объема пор микропористого адсорбента необходимо иметь зависимость:
- а)  $\varepsilon = f(T)$ ;
  - б)  $\varepsilon = f(V)$ ;
  - в)  $\ln V = f[\ln^2(p_s/p)]$ ;
  - г)  $A = f(T)$ .
10. При получении активированного угля образуются:
- а) пористая структура;
  - б) кластеры металлов на поверхности;
  - в) карбонильные группы на поверхности;
  - г) лигниновые структуры.
11. При получении пористого кремнезема используют:
- а) активированный уголь;
  - б) оксид кремния и соду;
  - в) аморфный кремний и кислоту;
  - г) углекислый газ, силикат натрия.
12. Пористый никель (никель Ренея) получают:
- а) из расплава металлического никеля при пропускании через него газов;
  - б) при действии на металлический никель кислоты;
  - в) путем пропитки активного угля растворами солей никеля;
  - г) при выщелачивании сплава никеля с алюминием.

13. При получении губчатого металла диффундирующий металл наносится на поверхность основного в виде:
- расплава;
  - раствора соли, в состав которой входит катион диффундирующего металла;
  - газообразного соединения с диффундирующим металлом;
  - молекулярного пучка из кластеров.
14. В структуре углеродных нанотрубок атомы углерода объединены в виде:
- правильных пятиугольников;
  - тетраэдров;
  - правильных шестиугольников;
  - прямоугольников.
15. Для получения УНТ методом дугового разряда используют электроды из:
- активированного угля;
  - графита;
  - меди;
  - карбида никеля.

### Задачи к главе 4

#### Примеры решения задач

1. По экспериментальным данным адсорбции паров воды при  $T = 293$  К постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор по радиусам.

|                                       |      |      |     |     |      |      |      |      |
|---------------------------------------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| $p/p_s$                               | 0,05 | 0,1  | 0,2 | 0,4 | 0,6  | 0,8  | 0,9  | 0,98 |
| $a_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг | 0,5  | 3,75 | 5,3 | 6,2 | 8,75 | 10,4 | 12,5 | 13,4 |
| $a_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг | 0,5  | 3,75 | 7,0 | 7,9 | 10,0 | 11,5 | 13,0 | 13,4 |

$$V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \quad \sigma = 0,0725 \text{ Дж/м}^2.$$

*Решение.* Выбираем точки на десорбционной зависимости и вычисляем для каждой из них объем пор, заполненных конденсатом, и максимальный радиус пор.

Примеры расчета:

$$V = a_{\text{дес}} V_m = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}} = \frac{2 \cdot 0,0725 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{1}{0,05}} = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Расчетные данные заносим в таблицу.

|                                       |      |      |      |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V \cdot 10^9, \text{ м}^3/\text{кг}$ | 9    | 67,5 | 126  | 142,2 | 180   | 207   | 234   | 241,2 |
| $r \cdot 10^{10}, \text{ м}$          | 3,58 | 4,65 | 6,65 | 11,68 | 20,94 | 47,98 | 101,9 | 535   |

По данным таблицы строим интегральную функцию распределения пор по радиусам (рис. 37), проводя через точки гладкую кривую.

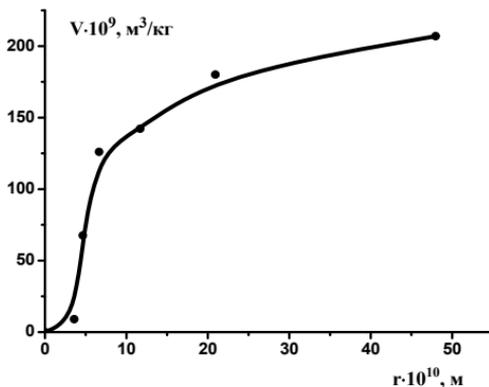


Рис. 37. Интегральная функция распределения пор по радиусам

Для получения дифференциальной функции распределения разбиваем ось абсцисс на равные отрезки длиной  $\Delta r = 2,5 \cdot 10^{-10}$  м в масштабе оси и находим для каждого отрезка функцию  $F = (\Delta V / \Delta r)$ , где  $\Delta V = (V_k - V_n)$  — разность ординат, соответствующих концу и началу отрезка. Дифференциальную функцию распределения пор по радиусам строим, относя полученные значения функции  $F$  к серединам отрезков оси абсцисс. Можно это выполнить, используя математическую программу дифференцирования функции.

Из рисунка 38 находим, что наиболее вероятному радиусу пор соответствует значение  $6 \cdot 10^{-10}$  м, отвечающее максимуму дифференциальной кривой.

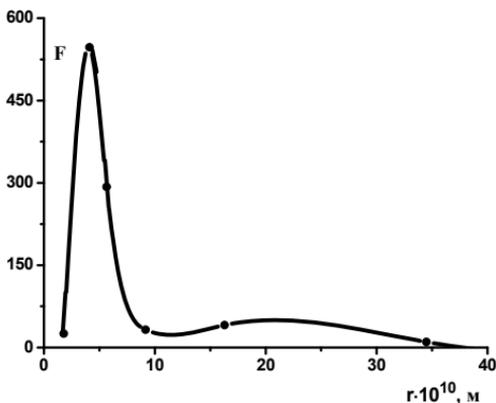


Рис. 38. Дифференциальная функция распределения пор по радиусам

2. Вычислить объем пор активированного угля БАУ по изотерме адсорбции бензола. Молярный объем бензола равен  $89 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

| $p/p_s$              | $a$ , моль/кг | $p/p_s$              | $a$ , моль/кг |
|----------------------|---------------|----------------------|---------------|
| $1,33 \cdot 10^{-6}$ | 0,50          | $1,63 \cdot 10^{-2}$ | 2,25          |
| $2,13 \cdot 10^{-5}$ | 0,85          | $3,77 \cdot 10^{-2}$ | 2,39          |
| $1,21 \cdot 10^{-4}$ | 1,18          | $9,47 \cdot 10^{-2}$ | 2,56          |
| $5,60 \cdot 10^{-4}$ | 1,55          | 0,201                | 2,74          |

*Решение.* Проверим применимость уравнения изотермы ТОЗМ к экспериментальным данным. С этой целью вычислим  $la$  и  $\ln^2 \frac{P_s}{p}$ :

| $\ln^2 \frac{P_s}{p}$ | $lna$  | $\ln^2 \frac{P_s}{p}$ | $lna$ |
|-----------------------|--------|-----------------------|-------|
| 183,07                | -0,693 | 16,92                 | 0,811 |
| 115,71                | -0,163 | 10,77                 | 0,871 |
| 81,35                 | 0,166  | 5,57                  | 0,940 |
| 56,11                 | 0,438  | 2,55                  | 1,008 |

По полученным данным построим график зависимости  $\ln a = f(\ln^2 \frac{p_s}{p})$  (рис. 39). По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим:  $\ln(V_0/V_m) = 1,0$  и  $V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$  — объем пор активированного угля.

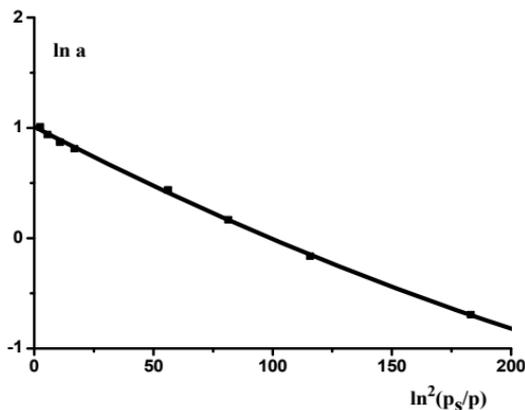


Рис. 39. График зависимости  $\ln a = f(\ln^2 \frac{p_s}{p})$

для определения объема пор микропористого адсорбента

### Задачи для самостоятельного решения

1. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата при  $T = 293 \text{ К}$  ( $V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ ).

| $p/p_s$                               | 0,1  | 0,2 | 0,4 | 0,6  | 0,8  | 0,9  |
|---------------------------------------|------|-----|-----|------|------|------|
| $a_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг | 0,25 | 0,5 | 1,5 | 8,5  | 20,0 | 24,0 |
| $a_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг | 0,25 | 0,7 | 1,8 | 13,0 | 27,0 | 28,0 |

2. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным конденсации паров гептана при  $T = 293 \text{ К}$  ( $V_m = 147 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ ).

|                                       |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $p/p_s$                               | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,75 | 0,80 | 0,85 |
| $a_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг | 4,8  | 7,2  | 10,8 | 15,1 | 21,8 | 27,0 |
| $a_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг | 4,8  | 7,7  | 12,6 | 21,0 | 26,6 | 27,0 |

**3.** Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а плотность составляет  $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$ . Считая, что у всего материала отношение объема к поверхности такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

**4.** Оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром  $20\text{--}150 \text{ нм}$ , способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения. Оцените, сколько атомов цинка входит в состав наностержня диаметром  $20 \text{ нм}$  и длиной  $1 \text{ мкм}$ , если известно, что плотность оксида цинка равна  $5,75 \text{ г}/\text{см}^3$ .

**5.** Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками — хемосорбция, то есть адсорбция водорода  $\text{H}_2$  на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Чему равна максимально возможная массовая доля водорода в нанотрубках, которая может быть получена путем хемосорбции? Чему равна доля связанных с водородом атомов углерода, если массовая доля водорода составляет  $6,5\%$ ?

**6.** Известно, что шары при плотнейшей упаковке занимают  $74\%$  объема пространства. Оцените, какова будет массовая доля водорода  $\text{H}_2$ , плотно заполнившего внутреннюю полость длинной углеродной нанотрубки диаметром  $d \text{ нм}$  и длиной  $l \text{ нм}$  ( $l \gg d \gg 1$ ). Поверхность нанотрубки образована правильными шестиугольниками со стороной  $0,142 \text{ нм}$ . Молекулу водорода считайте шаром с диаметром  $0,3 \text{ нм}$ .

## 5. Физико-химические свойства двумерных наносистем

### 5.1. Термодинамические закономерности состояния нанопленок

*Поверхностными пленками* называют диспергированные фазы гетерогенных систем, отдельные компоненты которых отсутствуют в объеме фаз.

Уникальные свойства поверхностных пленок известны очень давно. Древние греки знали о том, что пленки масла гасят морские волны. В 1774 г. американский ученый Б. Франклин показал, что одна чайная ложка масла растекается по поверхности пруда площадью в пол-акра (1 акр  $\approx 4000 \text{ м}^2$ ). Если подсчитать толщину образовавшейся пленки, то окажется, что она не превышает десяти нанометров, т. е. пленка содержит только один слой молекул.

В 1890 г. Рэлей рассчитал толщину пленки олеиновой кислоты на поверхности воды, которая составила  $\sim 16 \text{ \AA}$ , что позволило оценить молекулярный вес и размер молекул олеиновой кислоты, а также значение числа Авогадро. В те же годы А. Поккельс доказала возможность изменения площади пленки с помощью подвижного барьера и показала, что при сжатии пленки поверхностное натяжение возрастает, пока удельная поверхность пленки не достигнет значения  $\sim 20 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ , которое было названо *точкой Поккельс*. В концепции, развитой Рэлеем, утверждалось, что значение точки Поккельс определяется площадью полярных групп молекул компонентов пленки. Работы Рэлея и Поккельс стали основой для создания теории строения поверхностных пленок. Количественная теория поверхностных пленок и монослоев была развита в тридцатых годах XX в.

Поверхностные пленки представляют собой дисперсные фазы молекулярной дисперсности: их толщина сравнима с размером молекул. Молекулы веществ, образующих пленку, так же как и в гомогенных газовых и жидких растворах, находятся в непрерывном броуновском движении в объеме пространства, ограниченном толщиной пленки, т. е. являются *делокализованными*. Поэтому с точки зрения термодинамики поверхностную пленку следует рассматривать как *двумерный раствор*, обладающий особыми физико-химическими свойствами.

Для образования пленки необходимо одновременное выполнение как минимум двух условий:

1) компоненты, образующие пленку, должны быть взаимно нерастворимы;

2) диспергируемое вещество должно самопроизвольно растекаться по границе раздела фаз.

Условию взаимной нерастворимости компонентов, образующих фазы гетерогенной системы, соответствуют пленки нерастворимых веществ на жидких поверхностях. Например, в воде практически нерастворимы высшие гомологи органических соединений с большим числом неполярных углеводородных групп.

При образовании пленки диспергируемая жидкость должна *самопроизвольно растекаться по границе раздела фаз*. Условием этого служит положительное значение коэффициента Гаркинса  $f$ , рассчитываемое на основании величин поверхностных натяжений жидкостей. Уравнение для расчета коэффициента растекания Гаркинса  $f$  жидкости  $ж_2$  по жидкости  $ж_1$  следует записать в виде

$$f = \sigma_{ж_1/\Gamma} - \sigma_{ж_2/\Gamma} - \sigma_{ж_1/ж_2} > 0. \quad (85)$$

Для воды положительным значениям коэффициента растекания  $f$  отвечают, например, предельные и непредельные углеводороды с числом атомов углерода более шести, олеиновая и стеариновая кислоты, камфара.

Из молекулярно-кинетической теории следует, что тепловое движение молекул практически проявляется в виде давления — интенсивного параметра состояния термодинамических систем. Поэтому в результате броуновского движения в пленках возникает *избыточное двумерное поверхностное давление*, которое служит основной характеристикой состояния диспергированного вещества в пленке.

Зависимость двумерного поверхностного давления  $\pi$  от *молярной площади*  $s_m$ , численно равной площади, занимаемой одним моль вещества на границе раздела фаз при заданной температуре, называется *двумерной диаграммой состояния поверхностной пленки*. По физическому смыслу двумерные диаграммы состояния  $\pi = f(s_m)$  аналогичны диаграммам состояния  $P - V$  для объемных трехмерных систем.

Двумерное поверхностное давление в жидких пленках можно экспериментально измерить с помощью «весов Лэнгмюра», принципиальная схема которых приведена на рисунке 40. Методика измерений на «весках Лэнгмюра» заключается в следующем.

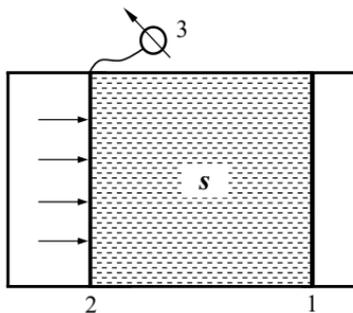


Рис. 40. Принцип измерения двумерного давления  
поверхностных пленок:  
1 и 2 — неподвижный и подвижный барьеры;  
3 — измерительное устройство.

Поверхностная пленка жидкости площадью  $s$ , локализованная в области 1–2, оказывает давление на гибкий подвижный барьер 2, связанный с измерительным устройством 3. Сила, действующая на неподвижный барьер 1, будет пропорциональна двумерному давлению в пленке. Если площадь  $s$ , занимаемую пленкой, перемещением подвижного барьера 2 изменяют внешним воздействием, то получают зависимость двумерного поверхностного давления  $\pi$  от молярной площади  $s_m$ , т. е. экспериментальную двумерную диаграмму состояния поверхностной пленки. Величину  $s_m$  рассчитывают как отношение поверхности  $s$  к числу моль вещества, образующего пленку.

Эксперимент, выполненный на установке типа «весов Лэнгмюра», позволяет выяснить *физический смысл двумерного поверхностного давления*.

Если в ходе эксперимента подвижный барьер 2 длиной  $l$  смещается на расстояние  $dx$  по горизонтали, то работу  $dW$  по преодолению двумерного поверхностного давления пленки можно рассчитать из выражения

$$dW = \pi l dx = \pi ds. \quad (86)$$

В то же время величина  $dW$  численно равна изменению свободной энергии границы раздела фаз при образовании поверхностной пленки:

$$dW = (\sigma_0 - \sigma) ds, \quad (87)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  — поверхностные натяжения чистой межфазной поверхности и поверхности, содержащей вещество, диспергированное в пленке.

Так как поверхностная пленка образуется самопроизвольно, в результате чего свободная энергия границы раздела фаз уменьшается, то  $\sigma_0 > \sigma$  и  $dW > 0$ .

Из равенств (86) и (87) следует, что

$$\pi = \sigma - \sigma_0. \quad (88)$$

Таким образом, величина двумерного поверхностного давления определяется *изменением свободной энергии межфазной поверхности* гетерогенной системы *в процессе образования поверхностной пленки*.

Поверхностные пленки подразделяются на идеальные и реальные. В *идеальных пленках* взаимодействия между молекулами диспергированных веществ не зависят от величины двумерного поверхностного давления, а состояние пленки описывается двумерным аналогом уравнения Менделеева — Клапейрона — известного уравнения состояния идеальных систем:

$$\pi s_m = RT. \quad (89)$$

В *реальных пленках* характер взаимодействий молекул и состояние диспергированных веществ изменяются с ростом двумерного поверхностного давления. Примеры диаграмм состояния для идеальной и реальной поверхностных пленок приведены на рисунке 41 [29].

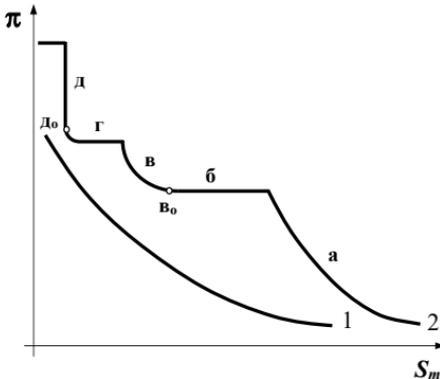


Рис. 41. Диаграммы состояния идеальной (1) и реальной (2) поверхностных пленок

Согласно уравнению состояния (89), с ростом молярной площади поверхности давление в идеальных пленках снижается.

Для реальных пленок вид зависимости поверхностного давления от молярной площади зависит от ориентации молекул диспергированных в пленке веществ относительно границы раздела фаз.

При низких значениях поверхностного давления молекулы вещества в пленке находятся на значительных расстояниях и слабо взаимодействуют между собой. Такие пленки называют *газообразными*.

Если молекулы вещества в пленке представить в виде сочетания полярной группы 1 и неполярного углеводородного радикала 2, то структура такой пленки качественно соответствует схеме (а) рисунка 42. На рисунке 41 газообразной пленке отвечает участок «а» диаграммы состояния. Той же структуре соответствуют и идеальные поверхностные пленки.

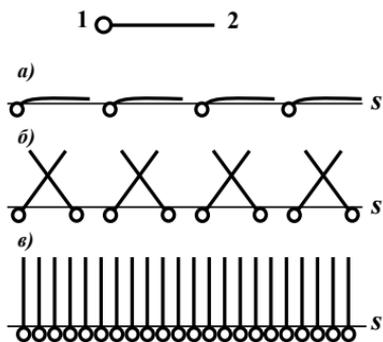


Рис. 42. Структуры газовой (а), растянутой (б) и конденсированной (в) поверхностных пленок

Состояние вещества в газообразных пленках описывается с помощью двумерных аналогов известных уравнений состояния для однородных систем. Наиболее широко используется двумерное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, которое учитывает всю совокупность межмолекулярных взаимодействий в реальных поверхностных пленках:

$$\left( \pi + \frac{a_{mv}}{s_m^2} \right) (s_m - s_m^o) = RT, \quad (90)$$

где  $a_{mv}$  — константа, характеризующая интенсивность межмолекулярных взаимодействий;  $s$  — эффективная молярная площадь, связанная с реальным размером молекулы.

Кроме того, диаграммы состояния газообразных пленок достаточно точно описывает уравнение Фольмера, в котором учитываются реальные размеры молекул вещества в поверхностном слое:

$$\pi(s_m - s_m^0) = RT, \quad (91)$$

а также, особенно в области низких поверхностных давлений, двумерный аналог уравнения состояния Менделеева — Клапейрона.

Сближение молекул диспергированного вещества в ходе сжатия пленки при определенных значениях поверхностного давления вызывает структурную перестройку в газообразных пленках, аналогичную процессу изобарической объемной конденсации насыщенных паров жидкости. Конденсация протекает на участке «б» диаграммы состояния (рис. 41) при постоянном двумерном давлении, равном эффективному давлению насыщенных паров, и заканчивается в точке «в<sub>0</sub>» формированием *растянутой жидкой пленки*.

В растянутых жидких пленках, структуру которых иллюстрирует схема (б) рисунка 42, неполярные углеводородные радикалы молекул перекрываются друг с другом, а полярные группы фиксируются на некоторых расстояниях, зависящих от двумерного поверхностного давления. Поэтому растянутые пленки проявляют свойства упругости и эластичности, которые практически отсутствуют у объемных жидкостей, в частности способны сжиматься под действием избыточного давления поверхностного слоя. Сжатие пленки происходит на участке «в» диаграммы состояния (рис. 41).

С ростом поверхностного давления полярные группы молекул в растянутой пленке сближаются на минимально возможные расстояния, что вызывает фазовый переход пленки в конденсированное состояние, а ее структура становится аналогична структуре двумерных твердых тел. Формирование *конденсированной* или *твердой пленки* протекает при постоянном двумерном поверхностном давлении на участке «г» и завершается в точке «д<sub>0</sub>» диаграммы состояния (рис. 41). Как следует из схемы (в) рисунка 42, толщину конденсированных пленок определяет длина молекул диспергированного вещества, а плотность ее упаковки — площадь, занимаемая полярной группой, и тип межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое. При сжатии конденсированные пленки проявляют упругие свойства и относительно высокую твердость, что вызывает образование участка «д» диаграммы (рис. 41).

Дальнейший рост поверхностного давления до значений выше критических вызывает разрушение конденсированной пленки. На межфазной поверхности возникают капли жидкости или многослойные образования твердых фаз, а дисперсная система превращается в многофазную гетерогенную. Разрушению пленки отвечает участок «е» диаграммы состояния (рис. 41).

Таким образом, результаты исследований поверхностных пленок свидетельствуют о том, что существует аналогия состояния вещества в двумерных поверхностных слоях и объемных фазах гетерогенных систем, в частности общность физико-химических свойств газов, жидких кристаллов и газообразных и конденсированных пленок. Чрезвычайно важным является доказательство возможности использования двумерных аналогов известных уравнений состояния объемных гомогенных фаз при описании состояния поверхностных пленок.

## **5.2. Методы получения нанопленочных систем**

### **5.2.1. Технология Лэнгмюра — Блоджетт**

Метод был предложен в 1920 г. И. Ленгмюром и развит его коллегой К. Блоджетт [34] в 1935 г.

Схема получения пленок данным методом показана на рисунке 43 [35]. На поверхность воды наносится раствор ПАВ, в который могут также входить ионы металлов и их комплексы, а также нанокластеры. Количество вещества подбирается таким образом, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны. Затем с помощью подвижного барьера задается поверхностное давление для того, чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние, которое необходимо для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется весами. Далее с помощью микрометрической подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/с. Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево так, чтобы сохранить давление на пленку постоянным. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и pH раствора, поверхностного давления и скорости перемещения подложки.

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой получается пленка Лэнгмюра — Блоджетт с различной молекулярной ориентацией.

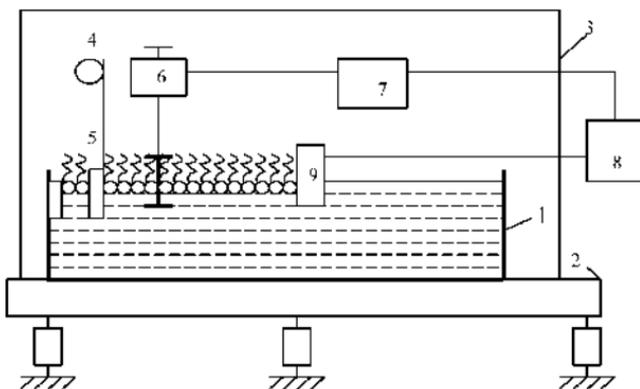


Рис. 43. Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Лэнгмюра — Блоджетт:

1 — ванна; 2 — станина на амортизаторах; 3 — прозрачный защитный кожух; 4 — механизм подъема и опускания подложек (5); 6 — весы для измерения поверхностного давления; 7 — схема управления мотором; 8 — мотор, управляющий подвижным барьером (9).

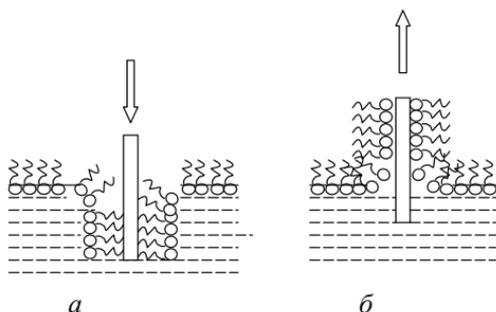


Рис. 44. Получение слоев X- (а) и Z-типа (б) по Лэнгмюру и Блоджетт

При движении подложки вниз (рис. 44а) на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой с ориентированными к подложке гидрофобными группами ПАВ, который образует *структуру X-типа*, при движении гидрофильной подложки вверх (рис. 44б) формируется мультислой, называемый *структурой Z-типа*.

Поочередное прохождение подложки сквозь монослой сверху вниз и снизу вверх дает мультислой Y-типа, аналогичный по структуре липидным слоям биологических мембран. Возможно получение как мономерных, так и полимерных пленок Лэнгмюра — Блоджетт.

В случае полимерных пленок возможно применение трех вариантов: формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости и их перенесение на твердую подложку, формирование монослоев из мономеров с последующей полимеризацией, а затем перенесение на твердую подложку и формирование монослоев из мономеров, перенесение их на твердую подложку, а затем полимеризация в пленке.

### 5.2.2. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии

В данном методе (МЛЭ) требуемое вещество наносят на ориентированную поверхность монокристалла лазерным испарением или с помощью молекулярных пучков [36].

Различают три вида эпитаксиального роста.

1. *Гомоэпитаксия (автоэпитаксия)*, когда подложка и пленка отличаются незначительно или вообще не отличаются друг от друга по химическому составу.

2. *Гетероэпитаксия*, когда монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, но не вступает с ней в химическое взаимодействие.

3. *Хемоэпитаксия*, когда материал выращиваемой пленки вступает в химическое взаимодействие с материалом подложки. В данном случае граница раздела между пленкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и подложка, но отличается по составу как от материала пленки, так и от материала подложки.

Принципиальная схема простейшей установки для МЛЭ показана на рисунке 45. В основе МЛЭ лежит метод молекулярных пучков.

Каждая эффузионная ячейка представляет собой тигель, являющийся источником одного из составных элементов пленки. Температуру нагревателей подбирают таким образом, чтобы давление паров испаряемых материалов было достаточным для формирования соответствующих молекулярных или атомных пучков. Большинство эффузионных ячеек может работать до 1400°С. Испаряемое вещество с относительно высокой скоростью переносится на подложку в условиях сверхвысокого вакуума. Подбором температуры нагревателей и подложки получают пленки с желаемым кристаллическим строением.

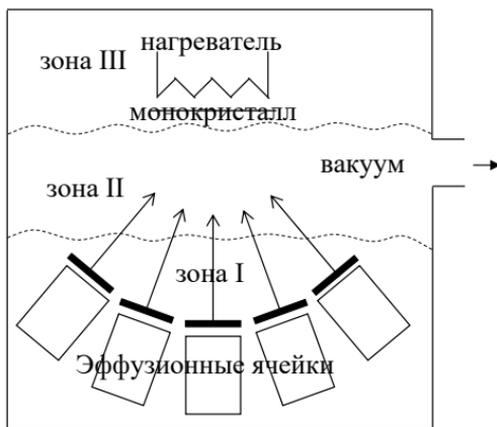


Рис. 45. Схема метода молекулярно-лучевой эпитаксии

Дополнительное управление процессом наращивания осуществляется с помощью заслонок, расположенных между ячейкой и подложкой, которые позволяют резко прерывать или возобновлять поступление любого из молекулярных пучков на подложку. Если перед подложкой расположить общую заслонку с нанесенным на нее шаблоном, можно выращивать на поверхности определенные локальные структуры.

Наиболее важную для технологического процесса область камеры, располагающейся между эффузионными ячейками и подложкой, условно разделяют на три зоны.

Зона I — генерация молекулярных или атомарных пучков. Здесь происходит формирование пучков веществ эффузионных ячеек, пучки не пересекаются и не влияют друг на друга.

Зона II — смешение испаряемых элементов. Здесь молекулярные или атомарные пучки пересекаются, и происходит перемешивание элементов. О физических процессах здесь известно мало, однако очевидно, что поведение частиц, испаряемых эффузионными ячейками, должно подчиняться законам броуновского движения частиц в сильно разреженных газах.

Зона III — кристаллизация. Она располагается в непосредственной близости от подложки. В этой зоне происходит эпитаксиальный рост сверхтонких пленок и многослойных структур.

Методы МЛЭ часто применяются для изготовления пленок полупроводников на различных поверхностях, но могут быть использованы для получения пленок металлов и диэлектриков. В основе этих методов лежат процессы переноса осаждаемых материалов в виде летучих соединений, в том числе и металлоорганических, к поверхности подложки, на которой происходит разложение этих соединений с выделением необходимого продукта.

### 5.2.3. Метод CVD (химическое парофазное осаждение веществ)

Метод основан на гетерогенных химических реакциях в парогазовой среде, окружающей материал, на который осаждается покрытие (рис. 46) [37].

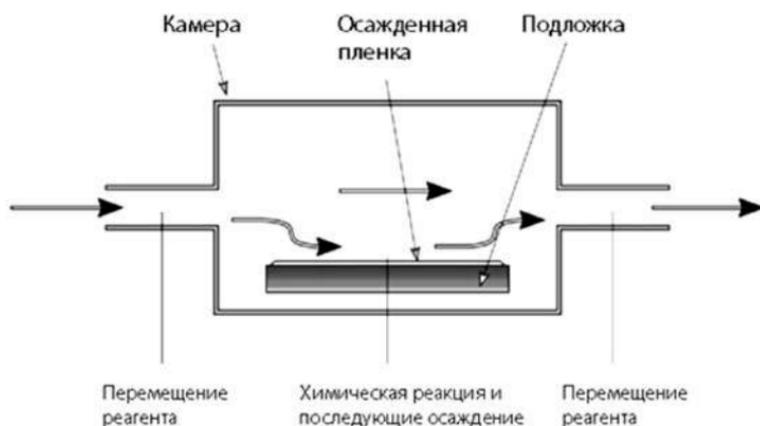


Рис. 46. Схема метода химического парофазного осаждения веществ

Исходными реагентами служат, например, газообразные галогениды, при взаимодействии которых с другими составляющими смесей (водородом, аммиаком, окисью углерода и т. д.) образуется покрытие. Разложение галогенида происходит вследствие термической химической реакции, протекающей при температуре 1000–1100°C. Например, для получения нитрида титана:



Другой пример реакции химического переноса — осаждение арсенида галлия в присутствии водорода, которое происходит по следующей суммарной реакции:



Данный метод обеспечивает высокие массовые потоки металлсодержащего соединения в газообразном состоянии к покрываемой поверхности и позволяет реализовать высокую производительность процессов нанесения покрытия. Мощным инструментом воздействия как на кинетику CVD-процессов нанесения покрытий, так и свойства покрытий является *метод CVD с плазменной поддержкой*. Применение различных приемов возбуждения плазмы в реакционном объеме и управление ее параметрами позволяет интенсифицировать процессы роста покрытий, проводить их при более низких температурах, делает более управляемыми процессы формирования заданного микрорельефа и структуры покрытия.

Разновидностью CVD-метода является *метод металлоорганического химического газофазного нанесения пленок* — это процесс нанесения пленок из газовой фазы, в котором используются металлоорганические летучие прекурсоры (например,  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  для получения пленки  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ).

#### 5.2.4. Метод молекулярного напыления (МН)

В настоящее время МН занимает прочные позиции в ряду эффективных методов получения сверхтонких, равномерных по толщине пленок [38]. Он используется в электронной промышленности при производстве сверхбольших интегральных схем, в которых топологические размеры элементов находятся в пределах до 70 нм, а толщина металлических, полупроводниковых и диэлектрических компонентов измеряется единицами нанометра.

Суть метода заключается в последовательном чередовании операций химической реакции (хемосорбции) с поверхностью матрицы определенного химического соединения — прекурсора — и очистки поверхности от избыточного количества более слабо связанного вещества (как прекурсора, так и продуктов реакции).

Очистка поверхности проводится после каждой стадии хемосорбции с тем, чтобы на поверхности остался только один вновь сформированный мономолекулярный слой. Очистку проводят вакуумированием или продувкой инертным газом (в случае газообразных

прекурсоров) либо промывкой растворителем (при проведении МН из жидкой фазы).

Типичная последовательность стадий одного цикла МН, приводящего к формированию мономолекулярного слоя, показана на рисунке 47.

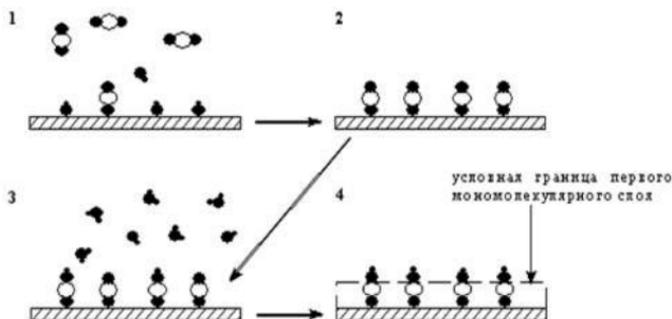


Рис. 47. Стадии одного цикла МН:

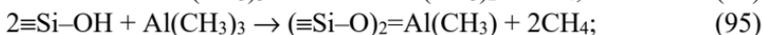
- 1 — адсорбция первого прекурсора на поверхности матрицы;
- 2 — очистка от продуктов реакции и избытка прекурсора;
- 3 — адсорбция второго прекурсора;
- 4 — очистка от продуктов реакции и избытка прекурсора.

В идеале все стадии цикла МН должны протекать необратимо, обеспечивая формирование мономолекулярного слоя, химически связанного с поверхностью подложки. Однако в зависимости от свойств синтезируемого вещества, различий в параметрах его структуры со структурой подложки, метода подготовки поверхности может происходить как эпитаксиальный рост, так и образование аморфных и поликристаллических покрытий.

В большинстве реализованных к настоящему времени процессов используются два прекурсора. Рассмотрим в качестве примера синтез  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием прекурсоров  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

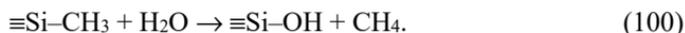
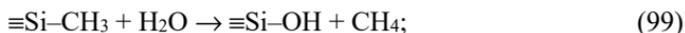
Для начала процесса важно, чтобы на поверхности подложки имелись функциональные группы, способные реагировать с одним из прекурсоров. Подходящим материалом являются многие твердые ок-

сиды, имеющие на поверхности оксогруппы M–O–M и гидроксогруппы M–OH. Так, например, при контакте SiO<sub>2</sub> с парами Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> происходят поверхностные реакции:



При исчерпании всех доступных для реакции поверхностных функциональных групп реакция прекращается. При этом поверхность «покрыта» другим типом функциональных групп (–CH<sub>3</sub>). Необходимо удалить избыток прекурсора и продукт реакции, как находящиеся в газовой фазе, так и адсорбированные на поверхности.

Затем в газовую фазу подается второй прекурсор (пары H<sub>2</sub>O):



После вторичной продувки инертным газом можно считать, что:

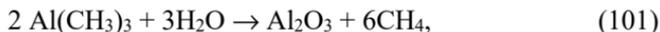
- а) один цикл МН завершен;
- б) состав поверхностных функциональных групп такой же, как перед началом данного цикла;

в) на подложку нанесен один мономолекулярный слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, один цикл МН состоит из 4-х стадий:

- 1) реакция первого прекурсора с поверхностью подложки;
- 2) очистка поверхности;
- 3) реакция второго прекурсора с поверхностью подложки;
- 4) очистка поверхности.

Повторением данного цикла можно наращивать слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> любой заданной толщины. Преимущество МН перед обычным способом проведения реакции



когда оба реагента подаются одновременно на поверхность твердой подложки (такой режим проведения реакции обычно называют *смесевым режимом* или *химическим осаждением паров*), состоит в том, что исключается взаимодействие реагентов в газовой фазе, и достигается прецизионный контроль толщины наносимого слоя материала.

Метод МН можно использовать как на компактных, так и на пористых подложках любой внешней формы, включая мелкодисперсные порошки и природные наноразмерные объекты.

К настоящему времени разработаны режимы МН веществ, относящихся к классам оксидов, сульфидов, селенидов, теллуридов, нитридов, фосфидов, арсенидов, карбидов, фторидов большинства металлов, кроме актиноидов и щелочных металлов, простых веществ (C, Si, Ge, Al, Ti, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), смешанных оксидов или оксосолей (например,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ), полимерных материалов, в том числе полипептидов.

### Контрольные вопросы к главе 5

1. Дайте определение поверхностной пленки.
2. Условия образования поверхностной пленки.
3. Условие самопроизвольного растекания жидкости по границе раздела фаз.
4. Дайте определение молярной площади.
5. Приведите принципиальную схему «весов Лэнгмюра».
6. Каков физический смысл величины двумерного поверхностного давления?
7. Как изменяется двумерное поверхностное давление с ростом молярной площади в идеальных и реальных пленках?
8. Какими уравнениями можно описать состояние газообразных пленок?
9. Каков механизм формирования растянутой жидкой пленки?
10. Каков механизм формирования конденсированной пленки?
11. Перечислите методы получения нанопленочных систем.
12. Какие типы поверхностных слоев формируются по технологии Лэнгмюра — Блоджетт?
13. Перечислите виды эпитаксиального роста.
14. Поясните сущность метода химического парофазного осаждения веществ в виде пленок.
15. Какие стадии включает в себя метод молекулярного наслаивания?

### Тест к главе 5

1. Образование поверхностной пленки возможно при условии:
  - а) взаимной нерастворимости компонентов;
  - б) невозможности полного растекания диспергируемого вещества по границе раздела фаз;

- в) самопроизвольного растекания диспергируемой жидкости по поверхности;
- г) отрицательного значения коэффициента Гаркинса.

2. Двумерное поверхностное давление в пленке, образующейся на поверхности жидкости, характеризует:

- а) давление, которое оказывают молекулы на границу раздела фаз;
- б) поверхностное натяжение на границе раздела фаз пленка — газ;
- в) изменение свободной энергии межфазной поверхности;
- г) поверхностное натяжение на границе раздела фаз пленка — жидкость.

3. Для идеальной пленки характерны следующие положения:

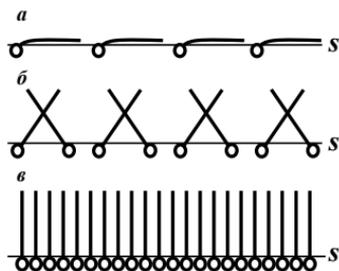
- а) взаимодействия между молекулами диспергированных веществ изменяются с изменением двумерного поверхностного давления;
- б) уравнение состояния имеет вид  $\pi(s_m - s_m^0) = RT$ ;
- в) взаимодействия между молекулами диспергированных веществ не зависят от изменения двумерного поверхностного давления;
- г) уравнение состояния имеет вид  $\pi s_m = RT$ .

4. В методе Лэнгмюра — Блоджетт поверхностное давление подбирается таким образом, чтобы:

- а) на поверхности подложки образовался полимолекулярный слой наносимого вещества;
- б) его значение соответствовало уравнению состояния идеальной пленки;
- в) его значение соответствовало уравнению Фольмера;
- г) перевести монослой наносимого вещества в жидкокристаллическое состояние.

5. Укажите правильный порядок структур поверхностных пленок:

- а) газовая (а); конденсированная (б); растянутая (в);
- б) газовая (б); конденсированная (а); растянутая (в);
- в) газовая (а); конденсированная (в); растянутая (б);
- г) газовая (а); конденсированная (б); растянутая (в).



6. Структура монослоя X-типа, образующегося в методе Лэнгмюра — Блоджетт, соответствует ориентации молекул ПАВ:

- а) гидрофильными группами к подложке;
- б) гидрофобными группами;
- в) в липидном слое биомембран;
- г) параллельно поверхности.

7. Гетероэпитаксия — это:

- а) рост пленки на подложке из того же материала, что и сама пленка;
- б) рост пленки на подложке из материала, незначительно отличающегося по химическому составу от материала пленки;
- в) рост пленки на подложке из материала, отличающегося по химическому составу от материала пленки, без образования химических соединений;
- г) рост пленки на подложке из материала, отличающегося по химическому составу от материала пленки, с образованием химических соединений.

8. В методе химического парофазного осаждения веществ используют:

- а) летучие химические соединения;
- б) нелетучие химические соединения;
- в) пары металлов;
- г) соединения, способные образовывать химические соединения с подложкой под действием паров воды.

9. В методе молекулярного наслаивания прекурсор — это:

- а) газ, который используют для очистки поверхности подложки;
- б) продукт реакции, протекающей на поверхности подложки;

в) исходное химическое соединение, которое содержит компоненты покрытия (пленки);

г) функциональные группы, имеющиеся на поверхности подложки до нанесения компонентов пленки.

## Задачи к главе 5

### Примеры решения задач

1. Вычислите коэффициент растекания для октана при 20°C. Поверхностное натяжение воды, октана и межфазное натяжение соответственно равны 0,0728, 0,0218 и 0,0486 Дж/м<sup>2</sup>. Будет ли октан растекаться по поверхности воды?

*Решение.* Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:  $f = \sigma_{ж_1/\Gamma} - \sigma_{ж_2/\Gamma} - \sigma_{ж_1/ж_2} = 0,0728 - 0,0218 - 0,0486 = 0,0024 \text{ Дж/м}^2 > 0$ , следовательно, октан будет растекаться по поверхности воды.

2. Вычислите площадь, занимаемую пленкой, образованной из 1 г олеиновой кислоты C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> на поверхности воды, если она имеет толщину, равную длине молекулы, а площадь, занимаемая одной молекулой, равна 21 Å<sup>2</sup>.

*Решение.* Молярная масса олеиновой кислоты, найденная по атомным массам элементов, равна 282,48 г/моль. Рассчитаем число молекул в 1 г олеиновой кислоты:  $N = (1/282,48) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 21,3 \cdot 10^{21}$ .

Площадь, занимаемая данным числом молекул, будет равна

$$21,3 \cdot 10^{21} \cdot 21 \cdot 10^{-20} = 4473 \text{ м}^2 \approx 0,45 \text{ га.}$$

3. Оцените величину двумерного поверхностного давления в идеальной пленке олеиновой кислоты, образованной при условиях из предыдущей задачи и температуре 293 К.

*Решение.* Рассчитаем величину молярной площади:

$s_m = (4473 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) / 21,3 \cdot 10^{21} = 126 \text{ 420 м}^2$ . Давление найдем из уравнения состояния идеальной пленки:

$$\pi = RT/s_m = 8,314 \cdot 293 / 126 \text{ 420} = 0,0193 \text{ Па.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по воде, равное 37 мН/м. Рассчитайте межфазное натяже-

ние на границе вода — гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно 71,96 и 26,10 мН/м.

2. Рассмотрите возможность растекания водного раствора валериановой кислоты по поверхности ртути, исходя из значений поверхностных натяжений:  $\sigma_{\text{раствор-воздух}} = 25 \text{ мДж/м}^2$ ;  $\sigma_{\text{ртути-воздух}} = 475 \text{ мДж/м}^2$ ;  $\sigma_{\text{ртути-раствор}} = 329 \text{ мДж/м}^2$ . Если раствор будет растекаться по поверхности ртути, то как при этом ориентируются полярные группы валериановой кислоты: к воде или к ртути? Объясните почему.

3. При химической металлизации различных материалов используют соли металлов, катионы которых восстанавливают различными восстановителями. Вычислите количество хлорида никеля, необходимого для образования металлического никелевого покрытия толщиной 30 нм на углеродных волокнах, входящих в состав жгута, длиной 1 м и состоящего из 1000 филаментов с диаметром каждого 1 мкм.

4. При 20°C поверхностное давление пленки миристиновой кислоты составляет 10 дн/см при  $s_m = 23 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ . Предельное значение  $s_m^0$  при высоких давлениях можно принять равным 20  $\text{\AA}^2/\text{молекулу}$ . Рассчитайте поверхностное давление, которое можно было бы ожидать, исходя из уравнения Фольмера.

5. В опыте Б. Франклина одна чайная ложка касторового масла растеклась на площади 0,2 га. Вычислите приближенное значение числа Авогадро, если известно, что площадь, занимаемая одной молекулой масла, составляет приблизительно 21  $\text{\AA}^2$ . Химическая формула касторового масла  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ . Одна чайная ложка растительного масла содержит 5 г масла.

6. Рассчитать массу олеиновой кислоты, которую необходимо нанести на подложку в методе Лэнгмюра — Блоджетт, для образования  $\gamma$ -слоя при температуре 25°C. Площадь одной стороны подложки составляет 5 см<sup>2</sup>. Какое давление необходимо поддерживать при нанесении, если считать пленку кислоты идеальной? Молярная масса олеиновой кислоты составляет 282,48 г/моль, площадь, занимаемая одной молекулой, — 21  $\text{\AA}^2$ .

## 6. Современные методы исследования наночастиц и наноструктур

Специфика наночастиц и наноструктур предъявляет повышенные требования к разрешающей способности методов их исследования — возможность изучать поверхность и структуру образцов с размерами не более 100 нм. К подобного рода методам можно отнести такие традиционные и давно используемые, разработанные для исследования молекулярной и атомной структуры веществ, как рентгеновская дифракция и спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия и др. Однако в настоящее время широкое применение и совершенствование получили микроскопические методы, позволяющие визуально регистрировать нанообъекты [39, 40].

### 6.1. Электронная микроскопия

По сравнению со световыми микроскопами использование электронного луча с малой длиной волны позволило существенно увеличить разрешающую способность [12].

В настоящее время используются несколько конструкций электронных микроскопов: просвечивающие, растровые (сканирующие), эмиссионные и отражательные. Наибольшее применение при исследованиях наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии [39].

*Просвечивающая электронная микроскопия* дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина, — до 50 нм. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине — о типе кристаллической решетки.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рисунке 48. Он состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикально расположенную колонну, в которой поддерживается вакуум  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па. Электронная пушка состоит из катода К (нагретая нить из вольфрама), эмитирующего электроны, фокусирующих электродов ФЭ (на них подается большой отрицательный потенциал) и анода А в виде

пластинки с отверстием. Между катодом и анодом создается мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением (в современных микроскопах 500–3500 кВ). С увеличением скорости происходит уменьшение длины волны ( $\lambda = h/mv$ ,  $\lambda = h(2meU)^{-1/2}$ ) и изменение массы электрона. С уменьшением длины волны возрастает разрешающая способность оптической системы просвечивающего электронного микроскопа. Рост ускоряющего напряжения также приводит к возрастанию проникающей способности электронов. На микроскопах с напряжением 1000 кВ и более возможно изучение образцов толщиной до 5–10 мкм. Проходя через отверстие анода, пучок электронов попадает в конденсорную линзу КЛ, где происходит окончательное наведение электронного луча на изучаемый образец. После прохождения объекта О электроны рассеиваются. Их фокусировка и получение первичного изображения на флуоресцирующем экране в плоскости изображения ПЛ осуществляется с помощью объективной линзы ОЛ и апертурной диафрагмы АД.

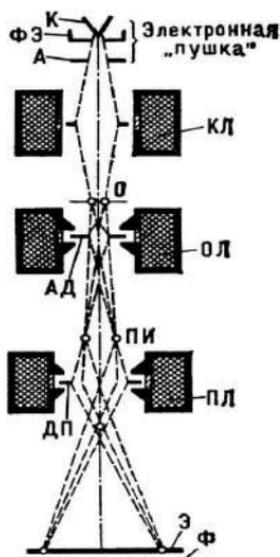


Рис. 48. Принципиальная схема электронного просвечивающего микроскопа

ОЛ и апертурной диафрагмы. Часть электронов через отверстие, находящаяся в центре промежуточного экрана, проходит в проекционную линзу ПЛ, где формируется увеличенное изображение уже в другие плоскости на втором флуоресцирующем экране Э. На нём возникает конечное (видимое) изображение. Фиксация изображения на ранее выпущенных микроскопах осуществлялась на фотопленку Ф или фотопластинки. В современных микроскопах используются цифровые фото- и кинокамеры.

Существует три разновидности метода просвечивающей электронной микроскопии — прямой, полупрямой и косвенный. *Прямой метод* дает наиболее полную информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга), прозрачная или полупрозрачная для электронов. Обычно фольгу полу-

чают путем утончения массивных образцов. На последних стадиях процесса утончения наиболее часто применяют технологию электрохимической полировки. В ряде случаев фольгу получают также путем физического напыления в вакууме на водорастворимые подложки (NaCl, KCl). При исследованиях по этому методу удается различать отдельные дислокации и их скопления. С помощью микродифракционного анализа можно определять и ориентацию кристаллов. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов, прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

*Косвенный метод* связан с исследованием не самого материала, а тонких реплик, получаемых с поверхности образца. В методическом плане он наиболее простой, так как изготовление фольги является сложным и достаточно длительным процессом. Изготовление реплик значительно проще. Его проводят путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана или других веществ. Еще более перспективно использование реплик в виде полимерных или лаковых пленок, наносимых в жидком виде на исследуемую поверхность. Для косвенного метода не требуются дорогостоящие высоковольтные микроскопы. Однако косвенный метод значительно уступает в разрешении прямому. Разрешение лимитируется точностью самой реплики и достигает в лучшем случае (углеродные реплики) нескольких нанометров. Кроме того, возможно появление различных искажений в процессе изготовления самой реплики. Поэтому этот метод применяется в настоящее время достаточно редко.

*Полупрямой метод* иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов. В этом случае основную фазу (матрицу) изучают с помощью реплик (косвенный метод), а частицы, извлеченные из матрицы в реплику, исследуют прямым методом. Особенно удобен метод при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при малой объемной их доле. Отсутствие у реплики собственной структуры позволяет исследовать структуру частиц.

*В растровой электронной микроскопии (РЭМ)* изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5–10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют *электронным зондом*. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы [39].

Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, каждой точке на поверхности образца ставится в соответствие точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1–2 мкм и диаметром, существенно большим, чем зона падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом. При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана — до 5 нм) с большой глубиной фокуса. Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности образцов.

В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм. Следует отметить, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких.

Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода. Существуют и другие методы приспособления РЭМ к исследованию таких объектов.

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа приведена на рисунке 49.

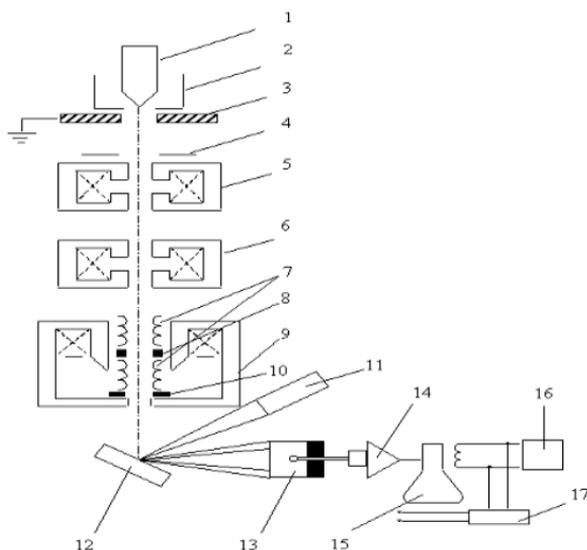


Рис. 49. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:

- 1 — катод; 2 — цилиндр Венельта; 3 — анод;  
 4, 10 — ограничивающие диафрагмы; 5, 6 — конденсорные линзы;  
 7 — отклоняющие катушки; 8 — стигматор; 9 — объективная линза;  
 11 — детектор рентгеновского излучения; 12 — изучаемый образец;  
 13 — детектор вторичных электронов; 14 — усилитель;  
 15 — электронно-лучевая трубка; 16 — генератор развертки;  
 17 — управление увеличением.

Эмитируемые катодом электроны ускоряются и формируются в электронный луч (зонд) с помощью системы диафрагм, линз, стигматоров. Отклоняющие катушки, соединенные с генератором, обеспечивают синхронную с электронно-лучевой трубкой развертку (сканирование) электронного зонда по изучаемому участку поверхности образца. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Управление увеличением (от 20 до 10 000) осуществляется специальным устройством путем изменения отношения амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

## 6.2. Сканирующая зондовая микроскопия

Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании *зонда* — устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. В большинстве случаев в качестве рабочего тела зонда используется игла с радиусом при вершине порядка 10 нм. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило, имеется два диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с относительно низкой точностью и высокой скоростью и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точностью позиционирования до 0,1–1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается, как правило, по высоте. Сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и преобразуется в трехмерное изображение. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используются специальные пакеты программ. Стоимость и размеры зондовых микроскопов, как правило, значительно ниже, чем электронных, а их возможности вполне соизмеримы. Тем более что для некоторых вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например, только полировка отдельного участка).

В *сканирующем туннельном микроскопе (СТМ)* в качестве зонда используется электропроводящее острие (рис. 50). Между зондом и образцом создается электрическое напряжение порядка 0,1–10 В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около  $10^{-8}$  А, который зависит от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами [40].

Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие *туннельного эффекта*, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2–10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала. В современных приборах реализуют режим, при котором величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет приборной реализации обратной связи, меняющей величину зазора (перемещением зонда по оси  $z$ ).

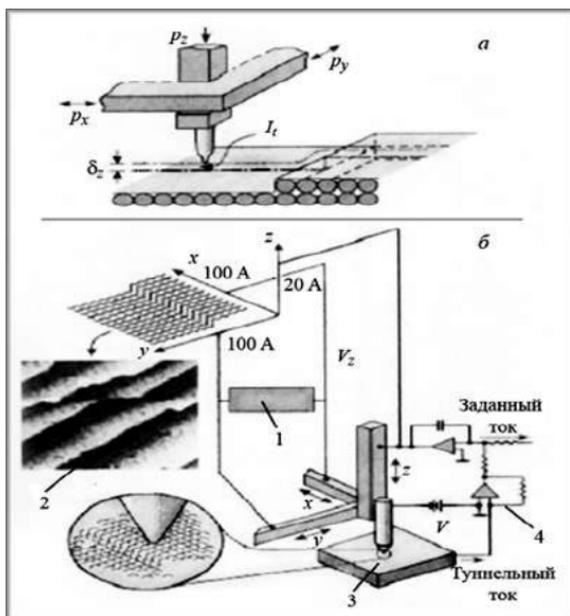


Рис. 50. Схема устройства (а) и принцип работы (б) сканирующего туннельного микроскопа:

- а:  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  — пьезоэлементы;  $\delta_z$  — туннельный вакуумный промежуток между иглой-зондом и образцом;  $I_t$  — туннельный ток;
- б: 1 —  $(x + y)$  — развертка; 2 — СТМ-изображение после компьютерной обработки; 3 — образец; 4 — регулировка цепи обратной связи.

В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) до  $1 \text{ \AA}$ , а по высоте (координата  $z$ ) — до  $0,01 \text{ \AA}$ . Имеется много вариантов модернизации и дополнения этого метода. Так, сканирующая туннельная спектроскопия основана на анализе вольтамперных характеристик в разных точках поверхности или получении изображений поверхности при разных напряжениях. В первом случае можно по величине второй производной туннельного тока определять тип атома, над которым остановилась игла, а во втором случае — определять параметры зонной структуры для полупроводников и сверхпроводников.

Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50–100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны.

В *атомно-силовом микроскопе* регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью [40]. Игла располагается на конце консольной балочки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия (рис. 51). Эти силы в ряде вариантов метода могут быть ван-дер-ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балочка с иглой носит название *кантилевера*.

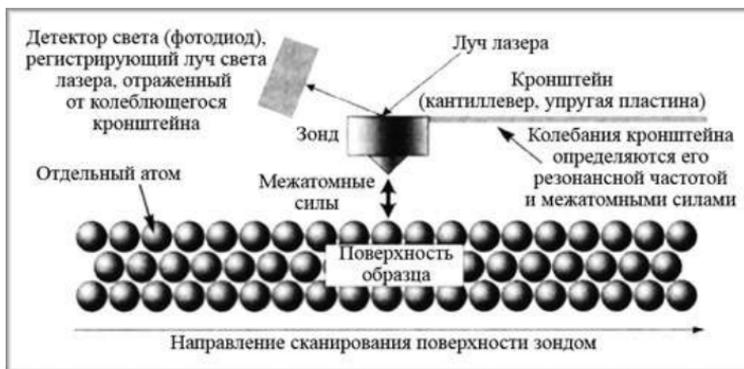


Рис. 51. Принцип работы атомно-силового микроскопа

Деформация кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью *пьезорезистивного эффекта*, возникающего в материале кантилевера при изгибе.

Имеются два режима метода атомно-силовой микроскопии. При *контактном режиме* кончик иглы (алмазной, фуллеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этого режима имеется и недостаток — возможность повреждения исследуемого материала или иглы. При *«квазиконтактном»* или *«неконтактном»* режиме проводится измерение па-

раметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением). Игла кантилевера находится в этом случае на некотором расстоянии от поверхности образца (10–500 Å) и взаимодействует с ней посредством относительно дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса.

В ряде современных приборов измеряются усилия трения иглы, снимаются карты упругости изучаемых участков материала, электрического импеданса, проводятся испытания нанотвердости методом царапания, а при использовании полупроводниковых алмазных игл — емкости поверхности образца, проводимости приповерхностного слоя, определяются концентрации примесей по величине изменения емкости. Разрешение по плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) составляет порядка 1 нм, а по высоте (координата  $z$ ) — до 0,1 нм. «Узким местом» метода является стойкость материала иглы, однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает.

В *магнитосиловой зондовой микроскопии* кончик иглы кантилевера выполняется из магнитного материала, или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца. Разрешение этого метода пока составляет порядка 10–50 нм. Использование магнитосиловой зондовой микроскопии особенно перспективно при исследованиях тонких пленок ферромагнетиков, например для целей электроники.

*Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны.* В этом методе, иногда называемом также *ближнепольной оптической микроскопией*, в качестве зонда используется световой волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу (рис. 52). При этом минимальный диаметр кончика световолокна должен быть меньше длины волны светового излучения. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света.

С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны.

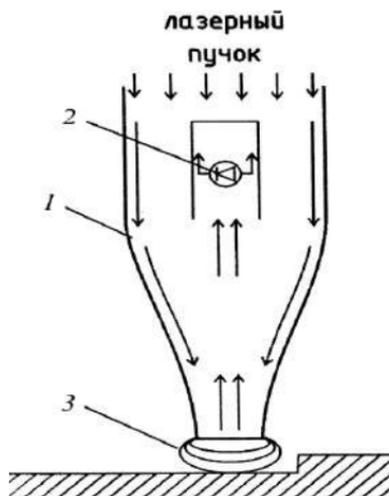


Рис. 52. Принципиальная схема метода сканирующей микроскопии ближней оптической зоны:  
 1 — волновод; 2 — фотоприемник; 3 — световое поле открытого конца волновода.

Метод позволяет достигать разрешения до 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов.

### 6.3. Примеры применения нанотехнологий

#### 6.3.1. Нанополитография

Применение микросхем привело к революционным изменениям во многих областях электроники. Это особенно ярко проявилось в компьютерной индустрии. На смену громоздким вычислительным машинам, содержащим десятки тысяч электронных ламп и занимавшим целые здания, пришли компактные и быстрые настольные компьютеры. *Интегральная схема* — это система микроскопических устройств (диодов, транзисторов, проводников и т. п.) на одной подложке (пластине). В основе создания интегральных микросхем лежит технология, которая называется *фотолитографией* или оптической

литографией. Поскольку микросхема создается на поверхности пластины, ее технология называется *планарной*.

Развитие нанотехнологий позволило перейти от микросхем с размерами объекта порядка около 1 мкм к схемам, сравнимым с размерами атомов. Рассмотрим основные стадии литографического процесса (рис. 53) [12].

### 1. Подготовка подложки.

Подложкой обычно является пластина кристалла кремния (Si) — самого распространенного полупроводника на Земле. Обычно пластина имеет форму диска диаметром 200 мм и толщиной менее миллиметра. Получают ее разрезанием цилиндрического монокристалла кремния. Так как свойства полупроводникового кристалла сильно зависят от направления (вдоль или поперек кристалла), то перед тем как нарезать кристалл на пластины, его свойства измеряют во всех направлениях и ориентируют нужным образом. Для резки монокристаллов на пластины применяются диски с режущей кромкой, покрытой алмазной крошкой размером 40–60 микрон, поэтому после резки пластины получаются шероховатыми, на них остаются царапины, трещины и другие дефекты, нарушающие однородность структуры приповерхностного слоя и его физико-химические свойства. Чтобы восстановить поверхностный слой, пластину тщательно шлифуют и полируют.

### 2. Нанесение защитного слоя.

Очищенная кремниевая пластина подвергается так называемому *оксидированию* (или окислению) — воздействию на заготовку кислородом, которое происходит под действием высокой температуры (1000°C). Таким образом, на поверхности заготовки создается тончайший защитный слой диоксида кремния SiO<sub>2</sub>. Регулируя время воздействия кислорода и температуру кремниевой подложки, можно легко сформировать слой оксида нужной толщины. Диоксидная пленка отличается очень высокой химической стойкостью, большой прочностью и обладает свойствами хорошего диэлектрика, что обеспечивает надежную изоляцию находящегося под ней кремния и защищает его от нежелательных воздействий в ходе дальнейшей обработки.

### 3. Нанесение тонкого слоя светочувствительного материала — фоторезиста.

Все фоторезисты делятся на *позитивные* (растворимые после облучения) и *негативные* (нерастворимые после облучения). В каче-

стве фоторезистов используют фенолформальдегидные смолы, каучуки, поливиниловый спирт с добавками хромовых кислот и т. д.

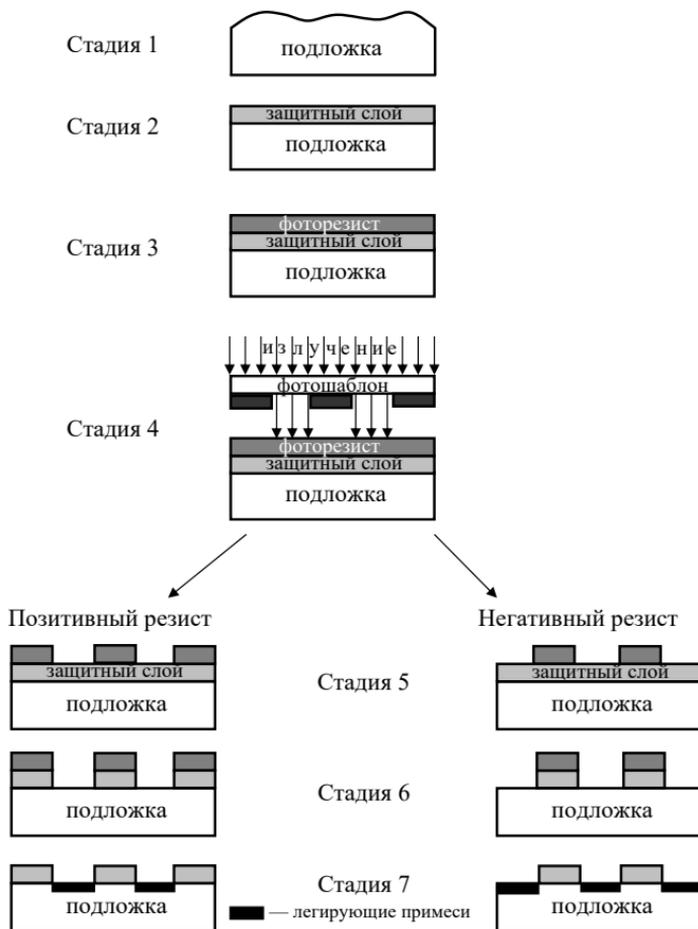


Рис. 53. Стадии фотолитографического процесса

#### 4. Экспонирование.

На данном этапе пластину с наложенным на нее фотошаблоном подвергают действию излучения. Фоторезист, расположенный под прозрачными участками фотошаблона, засвечивается. В результате

засвеченный слой, чья структура и химические свойства изменились под действием излучения, а также находящийся под ним слой диоксида кремния могут быть удалены с помощью химикатов (каждый слой своим химикатом).

*Фотошаблон* — стеклянная или иная пластина либо полимерная пленка со сформированным на ее поверхности рисунком элементов схем из материала, не пропускающего излучение. Фотошаблон является одним из основных инструментов при создании заданного рельефного защитного покрытия при проведении фотолитографии. В зависимости от материала пленочного покрытия различают фотошаблоны на основе: фотографической эмульсии (эмульсионные фотошаблоны), металлической пленки (металлические фотошаблоны), окиси железа (цветные фотошаблоны).

5. Удаление растворимой после экспонирования части фоторезиста.
6. Удаление защитного слоя с незащищенных фоторезистом частей пластины.
7. Удаление фоторезиста и легирование незащищенных участков пластины.

Удаление облученного фоторезиста и оксидной пленки по-другому называется *травлением*. Этот процесс необходим, чтобы вскрыть окно для доступа к материалу подложки. Травление может быть *химическим* «мокрым» или *плазменным* «сухим». Химическое жидкостное травление основано на растворении химическими веществами не защищенных фоторезистивной маской участков образца. Более эффективными являются «сухие» методы обработки, основанные на взаимодействии газозарядной плазмы с поверхностным слоем материала. Кроме того, существует ионное, ионно-химическое и плазмохимическое травление. Результатом травления является полное удаление материала на участках, не защищенных фоторезистом.

Заключительным этапом формирования микросхемы являются процессы эпитаксии, диффузии и металлизации.

*Эпитаксией* называют ориентированное наращивание слоев вещества с воспроизведением кристаллической структуры подложки. Его производят в особом реакторе. Эпитаксия позволяет создавать равномерные атомные слои на пластине.

*Диффузию* используют для создания *p*- и *n*-областей. Для этого в кремний в качестве акцептора вносят бор, а в качестве доноров — фосфор и мышьяк. Процесс заключается в нагреве пластины и внедрении в нее ионов с высокой энергией.

*Металлизация* завершает изготовление интегральной микросхемы. В ходе этого процесса осаждаются тонкие металлические пленки из алюминия, золота или никеля, которые образуют электрические соединения между активными областями и приборами на кристалле — те токопроводящие линии и контактные площадки, которые мы можем наблюдать на любой микросхеме.

Данные операции могут повторяться несколько раз для создания на поверхности различных групп атомов или образований из одних и тех же атомов в очень малых областях на поверхности кристалла.

Для дальнейшего развития электроники, т. е. увеличения производительности за счет уменьшения размеров микросхем, необходимо совершенствование методов литографии. Это значит, что толщина линий, наносимых светом на поверхности фоторезиста в момент формирования «рисунка» микросхемы, должна уменьшаться. Этого можно достичь уменьшением длины волны, ведь чем меньше длина волны, тем более мелкие детали рельефа она позволяет «нарисовать».

Первоначально засветка производилась инфракрасным излучением с длиной волны чуть более 1 микрона, и ширина дорожек была примерно такой же. Затем стандартными стали длины волн 435 и 365 нм. При помощи источника излучения с длиной волны 365 нм вычерчивались линии толщиной до 0,35 мкм, что почти соответствует длине волны. Затем, благодаря переходу на источники, действующие в спектре глубокого УФ-излучения с длиной волны 248 нм, полупроводниковая промышленность перешла на 0,18-микронную литографию. Достижение топологических размеров в 100 нм и меньше требует уменьшения длины волны излучения, возможно, за счет применения принципиально новых источников.

В настоящее время интенсивно развивается литография в спектре жесткого ультрафиолета, обеспечивающая толщину линий проводников в 70 нм, что примерно в тысячу раз меньше толщины человеческого волоса. Данный вид литографии использует излучение с длиной волны 11–14 нм. Оптическая система содержит набор зеркал между источником света и подложкой.

Переход к жесткому ультрафиолету позволил пересечь 100 нм рубеж, оставаясь в рамках традиционной фотолитографии. Однако сложная зеркальная оптика и технология изготовления фотошаблонов делают такой подход исключительно дорогим, оставляя место для разработки литографических процессов, основанных на иных физических принципах.

### 6.3.2. МЭМС-технологии

Аббревиатура «МЭМС» (по-английски *MEMS*) расшифровывается как *микроэлектромеханические системы*. МЭМС представляют собой трехмерные микрообъекты и микромашины: моторы, насосы, турбины, микророботы, микродатчики или целые аналитические микролаборатории, выполненные на кремниевой подложке [41].

Освоение промышленного производства МЭМС началось в конце 90-х гг. XX в., а сейчас МЭМС широко используются в самых различных сферах человеческой деятельности: в телекоммуникациях, медицине, транспорте и т. д. МЭМС-системы на сегодняшний день являются ключевым фактором в развитии нанотехнологий. Именно на базе таких систем планируется создание наноманипуляторов и нанороботов.

Изготовление МЭМС очень похоже на создание микросхем. Здесь также используется кремний — самый популярный в микроэлектронике материал, а технология создания МЭМС-устройств очень напоминает процедуру создания интегральных схем. И в той, и в другой имеется возможность создавать необходимые структуры в едином технологическом процессе. И планарная, и МЭМС-технология основаны на осаждении материала, переносе изображений и удалении промежуточных слоев (в МЭМС — для отделения механических частей). Как правило, создание микромеханических изделий требует создания более толстых пленок, более глубокого травления, а сам технологический процесс имеет значительно больше этапов.

Важнейшая составная часть большинства МЭМС — *микроактюатор* (рис. 54).

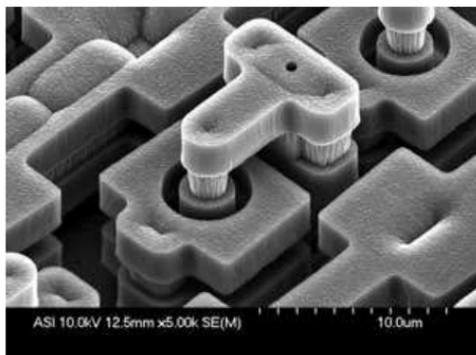


Рис. 54. Микроактюатор в МЭМС-устройстве

Данное устройство преобразует энергию в управляемое движение. Размеры микроактюаторов могут довольно сильно варьироваться. Диапазон применения этих устройств чрезвычайно широк и при этом постоянно растет. Так, микроактюаторы используются в робототехнике, в управляющих устройствах, в космической области, в биомедицине, дозиметрии, в измерительных приборах и т. д. Это могут быть различные микродвигатели, которые используются для управления микрореле, микрозеркалами и микрозажимами.

Все методы активации (движение, деформация, приведение в действие) в таких устройствах кратко можно свести к следующим: электростатический, магнитный, пьезоэлектрический, гидравлический и тепловой. При оценке использования того или иного метода часто применяют *законы пропорционального уменьшения размеров*. Наиболее перспективными методами считаются пьезоэлектрический и гидравлический, хотя и другие имеют большое значение. Электростатическая активация применяется примерно в одной трети микроактюаторов, и это, вероятно, наиболее общий и хорошо разработанный метод; главные его недостатки — износ и слипание.

Одной из первых МЭМС-технологий, получивших повсеместное распространение, стали датчики ускорения (*акселерометры*), устанавливаемые сейчас практически на все современные автомобили для детектирования столкновения и выпуска защитных воздушных подушек.

Один из типичных современных МЭМС-акселерометров состоит из взаимно блокирующих штырей, которые поочередно перемещаются и фиксируются. Изменение ускорения отражается на емкости структуры, которую легко измерить.

Микроактюаторы, работа которых основана на обратном эффекте (прикладываемое напряжение вызывает небольшие перемещения кремниевых структур), сегодня используются, например, для точной подстройки магнитных головок. Последние обычно отвечают за обнаружение сигналов в накопителях на магнитных дисках. При этом существенно повышается плотность информации, а следовательно, и емкость самого накопителя.

Есть и еще целый ряд успешных МЭМС-изделий, таких как головки микроструйных принтеров, гироскопы, датчики давления, которые сотнями миллионов поставляются медицинской и автомобильной промышленности, цифровые проекторы высокого разрешения, построенные на основе МЭМС-массивов микрозеркал. За последние

годы удалось достичь заметных успехов в изготовлении моторов, насосов и зажимов, сенсоров давления и смещения — множества самых разных по назначению механических агрегатов, настолько малых, что их не видно невооруженным глазом.

В компании Cavendish Kinetics предложен подход к созданию энергонезависимых запоминающих устройств. В его основе лежат микроэлектронные механические системы. Память может выпускаться в двух вариантах: с возможностью однократной записи и со способностью перезаписи. Как полагают разработчики, их технология обладает самым низким энергопотреблением среди встраиваемых типов памяти, а по скорости работы сравнима с флэш-памятью.

Рисунок 55 иллюстрирует принцип действия электромеханической памяти. Запоминающая ячейка представляет собой проводящую (металлическую) пластину-кантиливер (микроэлектромеханический актуатор), закрепленный над контактом. Если между контактным электродом и пластиной создать разность потенциалов, пластина изогнется и коснется контакта, в результате чего электрическое сопротивление упадет практически до нуля. Что любопытно, этот эффект обладает гистерезисом, так как после касания пластинки контакта происходит «залипание» — для разрыва контакта необходима дополнительная энергия. Таким образом, возможно создать память типа ПЗУ, в которую что-либо записать можно лишь однажды. Для перезаписи над пластинкой достаточно поставить дополнительный электрод, приложив к которому потенциал, можно разомкнуть контакт.

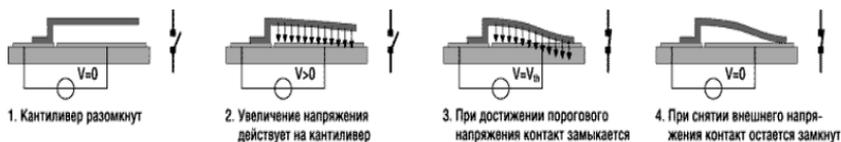


Рис. 55. Принцип действия электромеханической памяти

Действующие прототипы электромеханической памяти были созданы с учетом проектных норм 0,35 мкм, однако разработчики уверяют, что такие ячейки памяти можно создавать при соблюдении проектных норм 45 нм. К преимуществам нового типа памяти следует отнести и то, что ток в режиме ожидания отсутствует, а для записи

требуется затратить механическую энергию величиной всего 25 пкДж. Устройство остается работоспособным даже при температуре 200°C, при этом количество циклов записи-перезаписи может достигать 20 млн.

На основе МЭМС-технологии в настоящее время начался выпуск дисплеев мобильных и компьютерных устройств, а также гибких дисплеев рулонного типа на основе пластиковых пленок, на которых сформированы микроскопические механические структуры.

Идея данной технологии заключается в том, чтобы формировать цветные изображения *методом интерференции световых волн* точно так же, как это происходит, например, в крыльях бабочки или перьях павлина, т. е. без использования красителей. Именно поэтому дисплеи на ее основе со временем не утрачивают яркость и цветовую насыщенность. Ключевым элементом технологии выступает *интерференционный модулятор* (рис. 56).

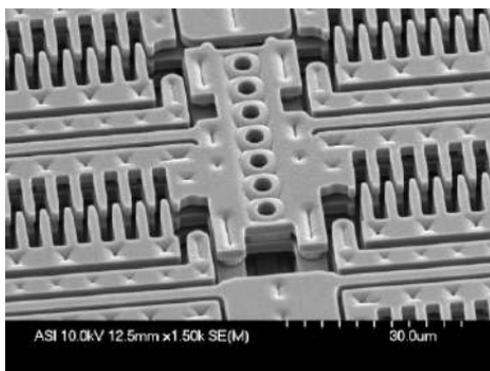


Рис. 56. Сегмент модулятора МЭМС-дисплея

Он состоит из полупрозрачной пленки на стеклянной подложке, способной частично отражать и пропускать свет, и гибкой металлической мембраны.

Последняя может находиться в двух состояниях: в первом случае между ней и пленкой есть воздушный зазор, во втором — нет. Переход из одного состояния в другое осуществляется за счет электростатического взаимодействия в результате приложения внешнего напряжения различной полярности, причем после его снятия мембрана сохраняет новую конфигурацию.

Когда пленка и мембрана разделены воздушным зазором, световые волны, отразившиеся от пленки, интерферируют с волнами, прошедшими сквозь нее и затем отразившимися от мембраны, в результате чего выделяется излучение определенного цвета. Если же зазор отсутствует, то никакой интерференции не происходит. Варьируя величину зазора, можно получить три основных цвета: при наибольшей толщине воздушной прослойки — красный, при средней — зеленый и при наименьшей — синий. Размеры одного интерференционного модулятора составляют всего десятки микрон. В числе достоинств предлагаемого устройства, помимо хорошего качества изображения, можно отметить очень малый уровень энергопотребления.

В настоящее время области применений МЭМС ранжированы от самых массовых рынков — автомобильного и потребительского — до рынков сложных приборов специального назначения, производимых небольшими партиями: медицинских приборов, военной и аэрокосмической техники, промышленных АСУ (например, контроля АЭС), контрольно-измерительной аппаратуры для мониторинга метеословий.

### **Контрольные вопросы к главе 6**

1. Какие сведения о наноматериалах позволяет получить просвечивающая электронная микроскопия? Какова ее разрешающая способность?
2. Изобразите и поясните принципиальную схему работы просвечивающего электронного микроскопа.
3. Каковы особенности прямого, полупрямого и косвенного методов просвечивающей электронной микроскопии?
4. В чем различия растровой и просвечивающей электронной микроскопии?
5. Какую информацию о веществе дает метод растровой электронной микроскопии? Какова его разрешающая способность?
6. Изобразите и поясните принципиальную схему работы растрового электронного микроскопа.
7. В чем состоят преимущества зондовой сканирующей микроскопии перед другими методами микроскопии?
8. Поясните принцип работы сканирующего туннельного микроскопа.
9. Поясните принцип работы атомно-силового микроскопа. Какие два режима существуют в данном методе?

10. Что такое магнитосиловая зондовая микроскопия и сканирующая микроскопия оптической зоны?
11. Что собой представляет интегральная микросхема? Что используется в качестве ее основы?
12. Назовите и поясните основные стадии фотолитографического процесса изготовления интегральных микросхем.
13. Какие пути существуют для уменьшения размеров интегральных микросхем?
14. Что означает термин «МЭМС-технология»?
15. Что такое микроактюатор? Где он используется?
16. Поясните принцип действия электромеханической памяти.
17. Что лежит в основе работы МЭМС-дисплея?

### Тест к главе 6

1. Просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до:
  - а) 0,01 нм;
  - б) 1 Å;
  - в) 50 нм;
  - г) 1 нм.
2. Разрешающая способность просвечивающего электронного микроскопа зависит от:
  - а) длины волны электрона;
  - б) ускоряющего напряжения на электронной пушке;
  - в) материала анода электронной пушки;
  - г) количества магнитных линз.
3. Внутреннее пространство электронного микроскопа:
  - а) заполняют инертным газом;
  - б) является воздушной средой;
  - в) вакуумируют;
  - г) является низкотемпературной плазмой.
4. Репликой называют:
  - а) тонкую металлическую фольгу;
  - б) образец исследуемого материала;
  - в) отпечаток исследуемой поверхности на полимерной пленке;
  - г) подложку из NaCl.

5. Электронный зонд — это:
- а) кварцевая пластина с заостренным концом;
  - б) нагретая нанотрубка, испускающая электроны;
  - в) нагретая вольфрамовая нить;
  - г) сфокусированный луч электронов.
6. Изображение поверхности образцов в сканирующей электронной микроскопии формируется за счет:
- а) вторичных электронов;
  - б) первичных электронов;
  - в) отраженных электронов;
  - г) поглощенных электронов.
7. В сканирующем туннельном микроскопе изображение поверхности исследуемого образца получают за счет:
- а) регистрации величины отклонения зонда при изменении силы взаимодействия между зондом и поверхностью;
  - б) регистрации величины тока, возникающего между острием зонда и сканируемой поверхностью;
  - в) регистрации потока вторичных электронов, выбиваемых зондом со сканируемой поверхности;
  - г) измерения сопротивления, возникающего в промежутке между острием зонда и сканируемой поверхностью.
8. В атомно-силовом микроскопе изображение поверхности исследуемого образца получают за счет:
- а) регистрации величины изменения силы взаимодействия между зондом и поверхностью;
  - б) регистрации величины тока, возникающего между острием зонда и сканируемой поверхностью;
  - в) регистрации потока вторичных электронов, выбиваемых зондом со сканируемой поверхности;
  - г) измерения разности потенциалов, возникающей в промежутке между острием зонда и сканируемой поверхностью.
9. В сканирующей микроскопии ближней оптической зоны в качестве зонда используют:
- а) пучок электронов;
  - б) кремниевую иглу;

- в) лазерное излучение;
- г) световой волновод.

10. В качестве подложки для изготовления интегральных микросхем используют:
- а) гетинакс;
  - б) текстолит;
  - в) алюминиевую фольгу;
  - г) монокристалл кремния.
11. Фоторезистом называют:
- а) материал, изменяющий свое сопротивление под действием света;
  - б) материал, изменяющий свой химический состав под действием света;
  - в) материал, изменяющий отражательные свойства под действием тока;
  - г) материал, изменяющий свои механические свойства под действием света.
12. Стадия металлизации в процессе фотолитографии необходима для:
- а) создания защитного металлического слоя микросхемы;
  - б) изготовления фотошаблона;
  - в) создания *p*- и *n*-областей полупроводниковых деталей схемы;
  - г) создания электрических соединений между деталями схемы.
13. Уменьшение размеров интегральной микросхемы возможно за счет:
- а) уменьшения длины волны света, используемого на стадии экспонирования;
  - б) уменьшения толщины линий, наносимых на фотошаблон;
  - в) использования зонда сканирующего туннельного микроскопа;
  - г) использования нанотрубок и фуллеренов в качестве элементов микросхем.
14. Принципы работы МЭМС-устройств основаны на:
- а) преобразовании энергии химической реакции в электрическую энергию;

- б) использовании энергии окружающей среды;
  - в) преобразовании различных видов энергии в механическое движение;
  - г) преобразовании электрической энергии в энергию химической реакции.
15. Работа интерференционного модулятора МЭМС-дисплея основана на:
- а) излучении им электромагнитных колебаний различной частоты;
  - б) преобразовании электрической энергии в световое излучение различной частоты;
  - в) интерференции световых волн на поверхности металлической мембраны.
  - г) интерференции световых волн, прошедших сквозь полупрозрачную пленку и отразившихся от нее.
16. В магнитосиловой зондовой микроскопии кончик иглы кантилевера выполняется из:
- а) фуллерита;
  - б) кварца;
  - в) магнитного материала;
  - г) диэлектрического материала.

## Терминологический словарь

*Адсорбция* — самопроизвольное изменение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз (твердая фаза — жидкость, конденсированная фаза — газ) вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое. Адсорбирующееся вещество называется *адсорбатом*, конденсированная фаза, на которой происходит адсорбция, — *адсорбентом*.

*Автоэмиссия* (пучков электронов) — способность к выходу электронов из заземленного проводника под действием внешнего электрического поля.

*Анизотропия* — неодинаковость свойств среды (например, физических: упругости, электропроводности, теплопроводности, показателя преломления, скорости звука или света и др.) по различным направлениям внутри этой среды. Противоположность *изотропии*.

*Атом* — частица вещества, размер которой составляет около  $10^{-10}$  м (0,1 нм); наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

*Атомно-силовой микроскоп* — (АСМ, англ. *AFM* — *atomic-force microscope*) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, регистрирующий изменение самой силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью, в отличие от *сканирующего туннельного микроскопа*, где принцип регистрации основан на измерении слабых туннельных токов.

*Аттриторы* и *симолойеры* — высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом (барабаном) и мешалками, передающими движение шарам в барабане. Скорость вращения мешалок может достигать 3000 об/мин. Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры — горизонтальное.

*Бит* — одна из самых известных единиц измерения количества информации, в простейшем случае тождественная количеству информации в ответе на вопрос, допускающий ответы «да» либо «нет» и никакого другого.

*Броуновское движение* — беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды.

*Гель* — конденсационная структура, возникающая при коагуляции коллоидных систем.

*Гетероэпитаксия* — вид *молекулярно-лучевой эпитаксии*, в котором монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся по составу от материала пленки, но не вступает с ней в химическое взаимодействие.

*Гомоэпитаксия (автоэпитаксия)* — вид *молекулярно-лучевой эпитаксии*, в котором подложка и пленка отличаются незначительно или вообще не отличаются друг от друга по химическому составу.

*Двумерная диаграмма состояния поверхностной пленки* — это зависимость двумерного поверхностного давления  $\pi$  от *молярной площади*  $s_m$ . По физическому смыслу двумерные диаграммы состояния  $\pi$ - $s_m$  аналогичны диаграммам состояния  $P$ - $V$  для объемных трехмерных систем.

*Двумерное поверхностное давление* — возникающий в результате броуновского движения интенсивный параметр состояния такой термодинамической системы, как *двумерный раствор*, величина которого определяется изменением свободной энергии межфазной поверхности гетерогенной системы в процессе образования поверхностной пленки.

*Двумерные наночастицы* — частицы, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика.

*Двумерный раствор* — термодинамическая модель, обладающая особыми физико-химическими свойствами и описывающая состояние поверхностной пленки.

*Диспергационные методы* получения наночастиц — методы получения наносистем, использующие подход «сверху вниз», т. е. от более крупных частиц к более мелким: измельчение или распыление макроскопической фазы.

*Золь-гель технология* — технология получения материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя (суспензии) с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды (растворителя), заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы (нерастворимые частицы суспензии).

*Икосаэдр* — 12-вершинный правильный многогранник.

*Интегральная схема* — система микроскопических устройств (диодов, транзисторов, проводников и т. п.) на одной подложке (пластине).

*Ионный остов* — система упорядоченного расположения ионов с заполненными внутренними электронными оболочками, формирующих кристаллическую структуру твердого тела.

*Кантилевер* — название наиболее распространенной в *сканирующей атомно-силовой микроскопии* конструкции микромеханического зонда, представляющей собой массивное прямоугольное основание размерами примерно  $1,5 \times 3,5 \times 0,5$  мм, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером) шириной порядка 0,03 мм и длиной от 0,1 до 0,5 мм.

*Катализатор* — вещество, изменяющее (чаще всего увеличивающее) скорость химической реакции.

*Квантово-размерный эффект* — эффект, связанный с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трёх направлениях. При ограничении бесконечного кристалла потенциальными барьерами или при создании границ возникают дискретные уровни квантования.

*Конденсационные методы* получения наночастиц — методы получения наносистем, использующие подход «снизу вверх», т. е. от более мелких частиц к более крупным: химическая или физическая конденсация.

*Кривая намагничивания* — зависимость магнитных свойств материала от величины напряженности магнитного поля. Участок, находящийся между двумя ветвями подобной кривой, называется *петлей гистерезиса*. Материалы, обладающие большой площадью петли, называются *магнито жесткими*, малой — *магнито мягкими*.

*Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)* — определенная концентрация, при которой молекулы или ионы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются *мицеллами*.

*Критический размер зародыша  $r_k$*  — число частиц в зародыше (центре конденсации или кристаллизации), которое соответствует состоянию неустойчивого равновесия с окружающей средой. При увеличении числа молекул зародыш приобретает способность к дальнейшему росту, при уменьшении зародыш будет уменьшаться. Данному размеру соответствует максимум изменения энергии Гиббса процесса конденсации — *критическая энергия зародышеобразования  $\Delta G_{кр}$* .

*Лигнин* — сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. Не является индивидуальным веществом, а представляет смесь ароматических полимеров родственного строения. Чаще всего одревеневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, — бетону.

*Магнетосопротивление* — увеличение электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле. *Гигантское магнетосопротивление* — вид *магнетосопротивления*, чаще всего наблюдающийся в пленочных материалах с чередующимися слоями.

*Магнитосиловая зондовая микроскопия* — частный случай *сканирующей зондовой микроскопии*, в которой кончик иглы — *кантилевера* — выполняется из магнитного материала, или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца.

*Магнитный момент* — основная величина, характеризующая магнитные свойства вещества. У электрона выделяют два составляющих общего магнитного момента: *орбитальный*, который возникает из-за вращения его как заряженной частицы вокруг ядра, и *спиновой*, возникающий из-за вращения частицы вокруг собственной оси.

*Метод CVD (химическое парофазное осаждение веществ)* — метод выращивания тонких пленок вещества, основанный на гетерогенных химических реакциях в парогазовой среде, окружающей материал, на который осаждается покрытие.

*Метод металлоорганического химического газофазного нанесения пленок* — процесс нанесения пленок из газовой фазы, в котором используются металлоорганические летучие прекурсоры (например,  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  для получения пленки  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ).

*Метод Хаффмана — Кретчера* — метод синтеза *фуллеренов*, разработанный в 1990 г. и основанный на разложении графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях.

*Модель желе* — метод описания микро- и наноскопических объектов, суть которого состоит в том, что частицу, содержащую  $N$  атомов, принято рассматривать как две подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов остова. Обобществленные валентные электроны движутся в среднем поле, создаваемом всеми ионами кластера.

*Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)* — метод нанесения требуемого вещества на ориентированную поверхность монокристалла с помощью лазерного испарения или молекулярных пучков и воспроизведения кристаллической структуры подложки.

*Молярная площадь  $s_m$*  — величина, численно равная площади, занимаемой одним моль вещества на границе раздела фаз при заданной температуре.

*МЭМС-технологии (англ. MEMS)* — микроэлектромеханические системы. МЭМС представляют собой трехмерные микрообъекты и

микромашин: моторы, насосы, турбины, микророботы, микродатчики или целые аналитические микролаборатории, выполненные на кремниевой подложке.

*Нанокластер (вид наночастицы)* — частица упорядоченного строения размером от 1 до 100 нм. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать много атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. В *лигандных металлических нанокластерах* основу составляет металлическое ядро, окруженное оболочкой из лигандов — звеньев молекулярных соединений.

*Нанопипецет* — многослойная углеродная нанотрубка в модификации «матрешка» с вытянутыми внутренними слоями, которые после снятия нагрузки возвращаются в исходное положение.

*Наноструктуры, наноструктурированные порошки, нанокристаллы* — общие понятия, объединяющие объемные материалы, разработанные на основе наночастиц, с уникальными характеристиками, обусловленными микроскопическими размерами их составляющих.

*Нанотехнология* — междисциплинарная область науки и техники, имеющая дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, производства и применения продуктов с заданной атомной структурой путём контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами.

*Нульмерные наночастицы* — частицы, у которых все три размера находятся в наноинтервале.

*Одномерные наночастицы* — частицы, у которых только один размер (толщина) находится в наноинтервале, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики.

*Опалесценция* — оптическое явление, заключающееся в резком усилении рассеяния света чистыми жидкостями и газами в критических состояниях (при достижении критической точки), а также растворами в критических точках смешения. Объясняется резким возрастанием

сжимаемости вещества, в результате чего в нем увеличивается число флуктуаций плотности, на которых рассеивается свет (прозрачное вещество становится мутным).

*Плазмохимический синтез* — особая группа методов получения наносистем, в которых используется обработка материалов полностью или частично ионизированным газом (плазмой) в специальном приборе *плазмотроне*, генерирующем плазму.

*Поверхность удельная* — характеристика дисперсности, численно равная величине межфазной поверхности, отнесенной к единице объема или единице массы твердого тела.

*Поверхностные пленки* — диспергированные фазы гетерогенных систем, отдельные компоненты которых отсутствуют в объемных фазах.

*Пористость объемная* — отношение свободного объема всех пор к общему объему твердой фазы.

*Порошковые технологии* — конденсационные методы получения наносистем, использующие различные виды прессования и спекания.

*Правило изолированных пятиугольников* — необходимое условие устойчивости структуры *фуллеренов*: пятичленные циклы в их молекулах не должны иметь общих вершин.

*Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)* — метод получения изображения ультратонкого образца (толщиной менее 100 нм), которое формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением магнитными линзами (объектив) и регистрацией на флуоресцентном экране, фотопленке или сенсорном приборе с зарядовой связью (ПЗС-матрице).

*Пьезорезистивный эффект* — изменение электрического сопротивления полупроводника при приложении к нему сил механического воздействия, чаще всего возникающих в материале *кантилевера* при его изгибе.

*Растровая электронная микроскопия (РЭМ, англ. Scanning Electron Microscope, SEM)* — метод получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, а также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом.

*Сверхпластичность* — состояние материала, имеющего кристаллическую структуру, которое допускает деформации, на порядок превышающие максимально возможные для этого материала в обычном состоянии.

*Силикагель (пористый кремнезем)* — пористый материал, широко используемый в качестве адсорбента и носителя катализаторов, образующийся из перенасыщенных растворов кремниевых кислот. Высушенный силикагель называется *ксерогелем* (пористый силикагель).

*Ситовой эффект* — возможность адсорбции только тех молекул, размеры которых меньше размеров микропор или равны им.

*Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ, англ. Scanning Probe Microscope, SPM)* — группа методов получения изображения поверхности и её локальных характеристик. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом. В общем случае позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании *зонда* — устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. В *сканирующем туннельном микроскопе (СТМ)* в качестве зонда используется электропроводящее острие с фиксацией слабых туннельных токов.

*Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны (ближнепольная оптическая микроскопия)* — частный случай *сканирующей зондовой микроскопии*, где в качестве зонда используется световой волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу. При этом минимальный диаметр кончика светового волновода должен быть меньше длины волны светового излучения.

*Солюбилизация* — способность значительно увеличивать растворимость углеводов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные системы, называемые *микроэмульсиями* (*прямыми* — масло в воде (м/в) или *обратными* — вода в масле (в/м)).

*Технология Бальди — Дамиано* — технология приготовления металлических катализаторов и носителей в виде губчатого слоя на металлических изделиях любой формы.

*Углеродные нанотрубки (УНТ)* — вытянутые структуры, состоящие в основном из шестичленных колец углерода.

*Фуллерены* — молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных форм углерода и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.

*Фуллериты* — конденсированные системы (объемные фазы), состоящие из молекул фуллеренов.

*Фонон* — квант энергии упругих колебаний кристаллической решетки.

*Фотолитография* (оптическая литография) — метод получения рисунка на тонкой плёнке материала с использованием света (электромагнитного излучения) определённой длины волны. Минимальный размер деталей рисунка — половина длины волны (определяется дифракционным пределом). Поскольку микросхема создается на поверхности пластины, ее технология называется *планарной*.

*Фоторезист* — специальный материал, используемый в фотолитографии, который изменяет свои физико-химические свойства при облучении светом.

*Фотошаблон* — стеклянная или иная пластина либо полимерная пленка со сформированным на ее поверхности рисунком элементов схем из материала, не пропускающего излучение.

*Хемоэпитаксия* — вид молекулярно-лучевой эпитаксии, в котором монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, и вступает с ней в химическое взаимодействие, в результате чего состав поверхностного слоя отличается по составу как от материала подложки, так и от материала пленки.

*Эндодральный комплекс фуллерена* — частица, содержащая атом металла во внутренней полости фуллереновой оболочки.

## Информационные материалы

### *Книги, учебники*

1. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М. : Техносфера, 2004. — 328 с.
2. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М. : Физматлит, 2005. — 416 с.
3. Суздалев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : КомКнига, 2006. — 592 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)
4. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Рампель. — М. : Физматлит, 2000. — 224 с.
5. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию. — М. : Машиностроение, 2003. — 112 с.

### *Учебные пособия*

1. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы : учеб. пособие для студентов вузов / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. — М. : Изд. центр «Академия», 2005. — 192 с.
2. Поленов, Ю. В. Физико-химические основы нанотехнологий : учеб. пособие / Ю. В. Поленов, М. В. Лукин // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2008. — 104 с.
3. Поленов, Ю. В. Физико-химические основы нанотехнологий. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие / Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2009. — 68 с.
4. Усольцева, Н. В. Жидкие кристаллы. Лиотропный мезоморфизм : учеб. пособие / Иван. гос. ун-т. — Иваново, 2011. — 316 с.
5. Холодков, И. В. Микроэлектроника и наноэлектроника : учеб. пособие / И. В. Холодков, В. И. Светцов // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2009. — 232 с.

### *Интернет-ресурсы*

1. Портал «Нано Инфо» (<http://nano-info.ru>).
2. Портал «Нанотехнологии — Нано Дайджест» (<http://nanodigest.ru>).
3. Портал «Нанометр — Нанотехнологическое сообщество» (<http://www.nanometer.ru>).
4. Сайт о нанотехнологиях (<http://www.nanonewsnet.ru>).
5. Журнал «Российские нанотехнологии» (<http://nanoru.ru>).

### Цитируемая литература

1. *Суздаев, И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : КомКнига, 2006. — 592 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)
2. *Ozin, G. A.* Nanochemistry — Synthesis in Diminishing Dimensions / Adv. Mater. & Adv. Funct. Mater. — 1992. — V. 4. — № 10. — P. 612.
3. Новые материалы / колл. авторов ; под науч. ред. Ю. С. Карабацова. — М. : МИСИС, 2002. — 736 с.
4. *Пул, Ч.* Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М. : Техносфера, 2004. — 328 с.
5. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — М. : Химия, 2000. — 672 с.
6. *Гусев, А. И.* Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Рампель. — М. : Физматлит, 2000. — 224 с.
7. *Мержанов, А. Г.* Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 4. — С. 323.
8. *Минько, Н. И.* Методы получения и свойства нанообъектов : учеб. пособие / Н. И. Минько [и др.]. — М. : ФЛИНТА ; Наука, 2009. — 168 с.
9. *Алымов, М. И.* Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. — М. : МИФИ, 2005. — 52 с.
10. *Шабатина, Т. И.* Реакции при низких температурах в химии наносистем / Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 7. — С. 643.
11. *Иванов, В. К.* Электронные свойства металлических кластеров / Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 8. — С. 97.
12. *Гусев, А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М. : Физматлит, 2005. — 416 с.
13. *Анищик, В. М.* Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик [и др.] ; под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. — Минск : Изд. центр БГУ, 2008. — 375 с.
14. *Vargaftik, M. N.* Strategies for Assembling Pd and Pt Atoms in book Metal Clusters in Chemistry. Vol. 3 / M. N. Vargaftik, N. Yu. Ko-

- zitsyna, N. V. Cherkashina, R. I. Rudy, D. I. Kochubey, I. I. Moiseev ; ed. by P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby. — Weinheim ; New York ; Chichester ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : Wiley-VCH, 1999. — P. 1363.
15. *Нарисава, И.* Прочность полимерных материалов ; пер. с япон. — М. : Химия, 1987. — 400 с.
16. *Nandwana, V.* Size and shape Control of monodisperse FePt nanoparticles / V. Nandwana, K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano, J. P. Liu // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 4185.
17. *Ферт, А.* Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // *Успехи физических наук.* — 2008. — Т. 178. — № 12. — С. 1336.
18. *Грановский, А. Б.* Гигантское магнитосопротивление гранулированных микропроводов: спин-зависящее рассеяние в межгранульных промежутках / А. Б. Грановский, М. Ильин, А. Жиров, В. Жукова, Х. Гонзалес // *Физика твердого тела.* — 2011. — Т. 53. — Вып. 2. — С. 299.
19. *Петров, Ю. И.* Физика малых частиц. — М. : Наука, 1982. — 360 с.
20. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М. : Химия, 1989. — 464 с.
21. *Андриевский, Р. А.* Наноструктурные материалы : учеб. пособие для студентов вузов / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. — М. : Изд. центр «Академия», 2005. — 192 с.
22. *Булаченко, А. Л.* Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // *Успехи химии.* — 2003. — Т. 72. — № 5. — С. 419.
23. *Сокольский, Д. В.* Введение в теорию гетерогенного катализа : учеб. пособие для студентов вузов / Д. В. Сокольский, В. А. Друзь. — М. : Высш. школа, 1981. — 215 с.
24. *Chen, M. S., Goodman, D. W.* — *Science.* — 2004. — V. 36. — P. 252.
25. *Кубасов, А. А.* Цеолиты в катализе: сегодня и завтра // *Соросовский образовательный журнал.* — 2000. — № 6. — С. 44.
26. *Polshettiwar, V.* Green Chemistry by Nano-Catalysis / V. Polshettiwar, R. Varma // *Green Chemistry.* — 2010. — V. 12. — No. 5. — P. 743–754.
27. *Химическая энциклопедия. Т. 5 / под ред. Н. С. Зефирова.* — М. : Сов. энци., 1999. — 584—с.

28. Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены / Университетская книга. — 2006. — 373 с.
29. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии. — Л. : Химия, 1984. — 368 с.
30. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость. — М. : Наука, 1976. — 360 с.
31. Айлер, Р. Химия кремнезема. — М. : Мир, 1982. — 712 с.
32. Кулеманов, И. Неорганические нанотрубки: синтез и свойства / И. Кулеманов, И. Герасименко // Наноиндустрия. — 2008. — № 5. — С. 18–23.
33. Ивановский, А. А. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. — 2002. — № 3. — С. 203–224.
34. Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface // J. Am. Chem. Soc. — 1935. — V. 57 (6). — P. 1007.
35. Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки // Успехи физических наук. — 1988. — Т. 155. — № 3. — С. 443.
36. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / под ред. Л. Ченга, К. Плога. — М. : Мир, 1989. — 584 с.
37. Сыркин, В. Г. CVD-метод: химическое парофазное осаждение. — М. : Наука, 2000. — 496 с.
38. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // Успехи химии. — 2006. — № 2. — С. 183.
39. Власов, А. И. Электронная микроскопия : учеб. пособие / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 168 с. (Библиотека «Наноинженерия» : в 17 кн. Кн. 11.)
40. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М. : Техносфера, 2005. — 144 с.
41. Ghodssi, R. MEMS Materials and Processes Handbook / R. Ghodssi, P. Lin. — Springer, 2011. — 1185 p.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Предисловие   | 3  |
| 1. Общая характеристика объектов нанотехнологий и способов их получения             | 6  |
| 1.1. Основные типы наносистем   | 6  |
| 1.2. Общая характеристика методов получения наносистем                              | 7  |
| Контрольные вопросы к главе 1   | 17 |
| Тест к главе 1  | 18 |
| 2. Общая характеристика физических и химических свойств наночастиц                  | 21 |
| 2.1. Кинетические свойства наночастиц   | 21 |
| 2.2. Электрическая проводимость и электронное строение наночастиц                   | 23 |
| 2.3. Пространственная структура наночастиц  | 27 |
| 2.4. Магнитные свойства наночастиц  | 32 |
| 2.5. Оптические свойства наночастиц   | 35 |
| 2.6. Механические свойства наноматериалов   | 39 |
| 2.7. Термические свойства наночастиц  | 42 |
| 2.8. Каталитические свойства наносистем   | 45 |
| Контрольные вопросы к главе 2   | 49 |
| Тест к главе 2  | 51 |
| Задачи к главе 2  | 54 |
| 3. Физико-химические свойства нульмерных наносистем                                 | 59 |
| 3.1. Термодинамические закономерности гомогенного образования и роста нанокластеров | 59 |
| 3.2. Гетерогенное образование нанокластеров   | 63 |
| 3.3. Скорость образования нанокластеров   | 65 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4. Фуллерены  | 67  |
| 3.4.1. История открытия фуллеренов                              | 67  |
| 3.4.2. Строение фуллеренов                                      | 68  |
| 3.4.3. Синтез фуллеренов  | 69  |
| 3.4.4. Эндоэдральные комплексы фуллеренов                       | 72  |
| 3.4.5. Физические свойства фуллеренов                           | 73  |
| 3.4.6. Химические свойства фуллеренов                           | 74  |
| 3.4.7. Применение фуллеренов                                    | 76  |
| 3.5. Химические способы получения наноразмерных частиц металлов | 78  |
| 3.6. Мицеллярные системы ПАВ                                    | 80  |
| 3.7. Микроэмульсии  | 82  |
| Контрольные вопросы к главе 3                                   | 84  |
| Тест к главе 3  | 85  |
| Задачи к главе 3  | 88  |
| 4. Физико-химические свойства одномерных наносистем             | 92  |
| 4.1. Общая характеристика пористых систем                       | 92  |
| 4.2. Адсорбция в мезопористых системах                          | 94  |
| 4.3. Адсорбция в микропористых системах                         | 99  |
| 4.4. Активные угли  | 101 |
| 4.5. Пористый кремнезем   | 103 |
| 4.6. Пористые металлы   | 105 |
| 4.7. Углеродные нанотрубки                                      | 106 |
| 4.7.1. Методы получения углеродных нанотрубок                   | 107 |
| 4.7.2. Свойства и применение углеродных нанотрубок              | 109 |
| 4.8. Неуглеродные нанотрубки                                    | 111 |

|  |     |
|--|-----|
| Контрольные вопросы к главе 4                                | 112 |
| Тест к главе 4   | 113 |
| Задачи к главе 4   | 116 |
| 5. Физико-химические свойства двумерных наносистем           | 121 |
| 5.1. Термодинамические закономерности состояния нанопленок   | 121 |
| 5.2. Методы получения нанопленочных систем                   | 127 |
| 5.2.1. Технология Лэнгмюра — Блоджетт                        | 127 |
| 5.2.2. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии                   | 129 |
| 5.2.3. Метод CVD (химическое парофазное осаждение веществ)   | 131 |
| 5.2.4. Метод молекулярного наслаивания (МН)                  | 132 |
| Контрольные вопросы к главе 5                                | 135 |
| Тест к главе 5   | 135 |
| Задачи к главе 5   | 138 |
| 6. Современные методы исследования наночастиц и наноструктур | 140 |
| 6.1. Электронная микроскопия                                 | 140 |
| 6.2. Сканирующая зондовая микроскопия                        | 145 |
| 6.3. Примеры применения нанотехнологий                       | 149 |
| 6.3.1. Нанофотолитография                                    | 149 |
| 6.3.2. МЭМС-технологии                                       | 154 |
| Контрольные вопросы к главе 6                                | 158 |
| Тест к главе 6   | 159 |
| Терминологический словарь                                    | 163 |
| Информационные материалы                                     | 173 |
| Цитируемая литература  | 174 |

*Юрий Владимирович ПОЛЕНОВ,  
Елена Владимировна ЕГОРОВА*

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Учебник

Зав. редакцией естественнонаучной  
литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

### **ГДЕ КУПИТЬ**

#### **ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

#### **ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**  
*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 12.07.20.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 9,45. Тираж 30 экз.

Заказ № 700-20.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.