

# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- и НАНОКОМПОЗИТОВ

В. А. Мошников, Ю. М. Таиров  
Т. В. Хамова, О. А. Шилова



**В. А. МОШНИКОВ, Ю. М. ТАИРОВ,  
Т. В. ХАМОВА, О. А. ШИЛОВА**

# **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- И НАНО- КОМПОЗИТОВ**

Под редакцией О. А. ШИЛОВОЙ

**РЕКОМЕНДОВАНО**

*УМО вузов РФ по образованию в области радиотехники,  
электроники, биомедицинской техники и автоматизации  
в качестве учебного пособия для студентов вузов,  
обучающихся по направлениям подготовки  
210100 — «Электроника и микроэлектроника»  
и 222900 — «Нанотехнологии и микросистемная техника»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2013

ББК 24.2я73

М 87

**Мошников В. А., Таиров Ю. М., Хамова Т. В., Ши-  
лова О. А.**

**М 87** Золь-гель технология микро- и нанокompозитов:  
Учебное пособие / Под ред. О. А. Шиловой. — СПб.:  
Издательство «Лань», 2013. — 304 с.: ил. — (Учеб-  
ники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-1417-8**

Данное учебное пособие призвано помочь учащимся и специа-  
листам разобраться в особенностях золь-гель синтеза и освоить ос-  
новные технологические приемы. Оно соответствует ФГОС ВПО  
третьего поколения и может быть рекомендовано для обучения ба-  
калавров и магистров по направлениям — «Электроника и нано-  
электроника» и «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Пособие может быть полезно аспирантам материаловедческих  
специальностей и специалистам в области жидкофазного синтеза  
материалов, а также может использоваться на курсах повышения  
квалификации специалистов, работающих в области технологии  
и диагностики микро- и наноматериалов.

ББК 24.2я73

**Рецензенты:**

*А. А. МАЛЫГИН* — доктор химических наук, профессор, зав. ка-  
федрой химической нанотехнологии и материалов электронной  
техники Санкт-Петербургского государственного технологиче-  
ского института (технического университета);

*Н. А. ШАБАНОВА* — доктор химических наук, профессор кафе-  
дры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева.

**Обложка**

*Е. А. Власова*

© Издательство «Лань», 2013  
© В. А. Мошников, Ю. М. Таиров,  
Т. В. Хамова, О. А. Шилова, 2013  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

**В** XX в. золь-гель технология бурно развивалась: разрабатывались и внедрялись в производство процессы получения стекол, керамики, стеклокерамики, покрытий, волокон и других неорганических материалов (прежде всего, оксидных) [1]–[17]. В конце XX в. начался настоящий «бум» в области синтеза материалов нового типа — гибридных органо-неорганических, сочетающих полезные свойства керамики, стекла и органических полимеров. Сегодня золь-гель технология востребована в микро- и наноэлектронике, альтернативной энергетике, медицине, биотехнологиях и во многих других областях. Почему же золь-гель метод столь популярен?

Основное достоинство этого жидкофазного метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов — прекурсоров, благодаря их растворению в гомогенной среде золь-гель систем. Золь-гель технологию можно отнести к энергосберегающим технологиям, поскольку для ее реализации не требуются энергоемкие и экологически опасные процессы измельчения исходных компонентов. Кроме того, данный метод позволяет обеспечить высокую степень чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат.

Эта технология относится к нанотехнологиям. Термин «золь-гель технология» и ряд связанных с ним терминов («золь», «гель», «золь-гель процесс» и др.) входят в «Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов», составленный ОАО «Роснано» [17]. Согласно этому словарю, золь-гель процесс — это технология материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, представляющую собой жидкую дисперсионную среду, заключенную в пространственную сетку, образованную соединившимися частями дисперсной фазы.

Используя золь-гель процесс, можно получать наночастицы, нанопористые материалы с регулируемым размером пор, тонкие наноразмерные пленки, а также формировать неорганоганические и органо-неорганические композиты, размер фаз которых находится в нанодиапазоне [5]–[16], [18]–[22]. Особенно стоит отметить осознанную к концу прошлого века возможность получения золь-гель методом органо-неорганических гибридов, обладающих достоинствами как органических, так и неорганических материалов [5], [13]–[16]. Многие исследователи относят органо-неорганические материалы к новому поколению

золь-гель материалов, появившемся после поколения оксидных стекловидных и керамических материалов.

Термин «золь-гель синтез» объединяет большую группу методов жидкофазного синтеза материалов из растворов, для которых характерен переход золя в гель. Правда, в ряде случаев стадии золя или, наоборот, геля могут быть весьма кратковременными или завуалированными (например, при получении нанопорошков). Структура композиционных материалов, получаемых золь-гель методом, может представлять собой матрицу (неорганическую — оксидную или органическую — полимерную), в которой равномерно распределены наноразмерные включения второй фазы (например, люминофоры, магнитные, каталитические и другие компоненты), придающие синтезируемым материалам необходимые свойства. Структура золь-гель композитов может быть организована по принципу взаимопроникающих и полу-взаимопроникающих сеток (ВПС и полу-ВПС, в иностранной литературе — IPN и semi-IPN). В последние десятилетия внимание исследователей приковано к материалам с фрактальной структурой, поскольку почти все некристаллические продукты золь-гель синтеза обладают именно такой структурой [5], [7], [9], [13], [19], [21], [23]–[26].

Золь-гель процесс управляется посредством температуры, ультразвука, магнитного поля и других факторов внешнего воздействия. В последнее время в золь-гель синтезе широко используются приемы темплатного синтеза [6], [7], [10], [11], [13], [20]. Эта технология реализуется путем введения в золи (как правило, вместе с исходными компонентами) структурирующих добавок — наночастиц, неорганических и органических соединений (часто это поверхностно-активные вещества), которые способствуют формированию определенных параметров: фазового состава, типа и формы кристаллитов, формы и размера пор и наночастиц, рельефа поверхности покрытий и т. п.

Несмотря на кажущуюся простоту технологических приемов, используемых в золь-гель синтезе, в золях происходят сложные процессы, а образующиеся материалы, как правило, являются наноконпозиционными и имеют сложную фрактальную структуру.

Классическими процессами, лежащими в основе золь-гель синтеза, являются процессы гидролиза алкоксидов металлов и кремния, а также кислот, солей металлов и щелочных силикатов [1]–[5], [9], [12], [27]–[32]. При этом продукты гидролиза очень отличаются по структуре и свойствам, в зависимости от условий проведения реакций гидролитической поликонденсации [1]–[6], [9], [12]–[14], [21]–[23], [27]–[33]. Так, при кислотном гидролизе солей на основе алкоксидов металлов и алкоксисоединений чаще всего приходится иметь дело с золями, которые называют поли-

мерными (в отличие от частиц золей). Согласно классикам золь-гель синтеза Бринкеру и Шереру [5], в полимерных золях образуются кластеры существенно менее плотные, чем частицы частиц золей. Последние можно получать из частиц, которые образуются непосредственно в растворах или, наоборот, осаждаются из газовой фазы и затем диспергируются в жидкости. При этом размер частиц частиц золей может быть очень мал (менее 5 нм), что делает различия между этими видами золей весьма условными. Авторы настоящего учебного пособия подчеркивают, что такой термин не относится к терминам коллоидной химии и его применение встречает возражения со стороны специалистов по коллоидной химии. Но разделение золей на коллоидные и полимерные часто встречается в англоязычной литературе по золь-гель технологии, поэтому, по нашему мнению, знакомство с этой терминологией будет полезно изучающим золь-гель процессы. Такая классификация будет применяться в данном издании, потому что она позволяет четко идентифицировать полимерные золь-гель системы, имеющие фрактальную структуру и образующиеся в процессе агрегации полимерных фрагментов продуктов гидролиза алкоксисоединений (изначально — димеров, тримеров и т. д., вплоть до гигантского кластера на основе макромолекул разветвленной структуры). В данном учебном пособии основное внимание уделено именно полимерным золям, полученным в результате кислого гидролиза алкоксисоединений и применяющимся в оптике и сенсорики, а также в микро- и наноэлектронике для получения пленок нанометровой толщины.

Особое внимание в книге уделено проблеме устойчивости золь-гель систем, и не только ультрагетерогенных систем — золей, но и микрогетерогенных систем — тонкодисперсных суспензий, получаемых смешиванием золей с высокодисперсными наполнителями (оксидами, углеродными частицами и т. п.) [14], [15], [22]. В рамках теории Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека изложены основы количественной характеристики устойчивости образующихся периодических коллоидных структур [22], [33].

Предлагаемое учебное пособие призвано помочь учащимся и специалистам разобраться в особенностях золь-гель синтеза, освоить практические приемы золь-гель технологии. С этой целью в структуру книги включены вопросы для самопроверки и лабораторный практикум. При подготовке материала авторы опирались, прежде всего, на результаты исследований советских и российских кремнийоргаников [2], [27]–[29], [31], практические разработки в области просветленной оптики Н. В. Суйковской [4], пионерские работы в области золь-гель синтеза тонкослойных покрытий А. И. Борисенко и его учеников, выпол-

ненные в Институте химии силикатов имени И. В. Гребенщикова [3], [8], [15], [30]. В книге используется понятийно-терминологический аппарат золь-гель технологии, впервые систематизированный в общепризнанной монографии Бринкера и Шерера [5]. Среди не слишком многочисленной русскоязычной литературы по золь-гель синтезу, авторы активно использовали публикации Н. А. Шабановой с соавторами [9], [12], материалы сайта ОАО «Роснано» [17] и нанотехнологического сообщества «Нанометр» [16], а также результаты собственных исследований [10], [13], [19], [21], [25]. При подготовке книги авторами учтен их многолетний опыт работы со студентами в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, Российской академии наук, чтения лекций в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ», Санкт-Петербургском государственном политехническом университете, а также на курсах повышения квалификации в Санкт-Петербургском центре научно-технической информации «Прогресс».

Авторы благодарят рецензентов данного учебного пособия профессоров Надежду Антоновну Шабанову и Анатолия Алексеевича Малыгина за ценные замечания и советы.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ВВЕДЕНИЮ

1. *Гребенщиков, И. В.* Просветление оптики / И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент [и др.] — М. : Госхимиздат, 1946. — 211 с.
2. *Хрусталева, С. С.* Повышение водостойкости природного гипсового камня / С. С. Хрусталева, М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов // ЖПХ. — 1955. — Т. 28, № 9. — С. 916–921.
3. *Борисенко, А. И.* Тонкие стекломалева и стеклокерамические покрытия / А. И. Борисенко, Л. В. Николаева. — Л. : Наука, 1970. — 70 с.
4. *Суйковская, Н. В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. — Л. : Химия, 1971. — 200 с.
5. *Brinker, C. J., Scherer, G. W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. — Academic Press, 1990. — 908 p.
6. *Третьяков, Ю. Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72, № 8. — С. 731–762.
7. *Шилова, О. А., Шилов, В. В.* Наноконпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии: Сб. науч. тр. / Под ред. акад. А. П. Шпака. — Киев : Академперіодика, 2003. — Т. 1, № 1. — С. 9–83.
8. *Shilova, O. A., Hashkovsky, S. V., Kuznetsova, L. A.* Sol-gel preparation of Coatings for Electrical, Laser, Space Engineering and

- power // J. Sol-Gel Science and Technology. — 2003. — Vol. 26, N 1–3. — P. 687–691.
9. *Шабанова, Н. А., Саркисов, П. Д.* Основы золь-гель технологии кремнезема. — М. : ИКЦ «Академкнига». — 2004. — 208 с.
  10. *Жабров, В. А.* Золь-гель технология: Учеб. пособие / В. А. Жабров, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров [и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. — 160 с.
  11. *Шилова, О. А.* Наноразмерные пленки, получаемые из золей на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31, № 2. — С. 270–294.
  12. *Шабанова, Н. А., Попов, В. В., Саркисов, П. Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учеб. пособие. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. — 309 с.
  13. *Максимов, А. И.* Основы золь-гель технологии нанокomпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров [и др.]. — СПб. : Изд-во «Элмор», 2008. — 255 с.
  14. *Шевченко, В. Я.* Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3, № 11–12. — С. 36–47.
  15. *Грачева, И. Е., Мошников, В. А., Шилова, О. А.* Новые материалы с фрактальной структурой // Физика и технология наносистем: Сб. научных трудов / Под общ. ред. В. В. Лучинина. — СПб. : Русская коллекция, 2011. — С. 87–105.
  16. Сайт нанотехнологического сообщества «Нанометр» — <http://www.nanometer.ru/>.
  17. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // Сайт ОАО «Роснано» — <http://thesaurus.ru-snano.com/>.
  18. *Шевченко, В. Я.* Строение наночастиц // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов / Под ред. В. А. Михлина. — М. : ГНЦ РФ НИИФХН им. Л. Я. Карпова, 2002. — Т. 2. — С. 185–207.
  19. *Шпак, А. П.* Диагностика наносистем. Многоуровневые наноструктуры / А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. А. Куницкий. — Киев : Академперіодика, 2004. — Ч. II. — 112 с.
  20. *Shilova, O.* Phenomena of a phase separation and crystallisation in nanosized spin-on glass films used in microelectronics // Glass Technology. — 2004. N 45. — P. 1–3.
  21. *Мошников, В. А., Шилова, О. А.* Золь-гель технология наноструктурированных материалов // Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. — М. : Физматлит, 2006. — С. 205–249.
  22. *Хамова, Т. В., Шилова, О. А., Голикова, Е. В.* Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксисилана // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32, № 4. — С. 615–631.
  23. *Schaefer, D. W., Keefer, K. D.* Fractal geometry of silica condensation polymers // Phys. Rev. Lett. — 1984. — V. 53, N. 14. — P. 1383–1386.



24. Жюльен, Р. Фрактальные агрегаты. Усп. физ. наук. — 1989. — Т. 157, № 2. — С. 339–357.
25. Тарасюк, Е. В., Шилова, О. А., Хашковский, С. В. Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий. — Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ». — 2010. — 102 с.
26. Moshnikov, V. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E Gracheva, V. V. Kuznezov [et] // J. Non-Cryst. Solids. — 2010. — Vol. 356, N 37–40. — P. 2020–2025.
27. Долгов, Б. Н. Химия кремнеорганических соединений. — Л. : Госхимтехиздат (ОНТИ), 1933. — 206 с.
28. Воронков, М. Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. — Л. : Изд-во ЛГУ им. А. А. Жданова, 1952. — 103 с.
29. Андрианов, К. А. Кремнеорганические соединения. — М. : Госхимиздат, 1955. — 520 с.
30. Борисенко, А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. И. Борисенко, В. В. Новиков, Н. Е. Прихидько. — Л. : Наука, 1972. — 114 с.
31. Воронков, М. Г., Милешкевич, В. П., Южелевский, Ю. А. Силоксановая связь. — Новосибирск : Наука, 1976. — 413 с.
32. Yoldas, B. E. Introduction and effect structural variations in inorganic polymers and glass network // J. Non-Crystal. Solids. — 1982. — V. 51, N 105. — P. 105–121.
33. Ефремов, И. Ф. Периодические коллоидные структуры. — Л. : Химия, 1971. — 192 с.

# ГЛАВА 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**З**оль-гель технология позволяет получать нанокomпозиционные, наноразмерные неорганические и органо-неорганические материалы. Ее предыстория такова. Французский химик J. Ebelmen в 1844 г. впервые получил тетраэтоксисилан (ТЭОС —  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), а в 1846 г. обнаружил, что в присутствии влаги это вещество легко гидролизуется [1]–[4]. Синтез материалов из зольей на основе ТЭОС начали осуществлять уже в первой половине XX в. Одним из первых продуктов золь-гель синтеза были тонкие пленки для оптики и микроэлектроники [5]–[8]. Термины «золь-гель процесс», «золь-гель система», «золь-гель технология» появились гораздо позже. Первоначально золь-гель системы называли «коллоидными растворами» или «полуколлоидными растворами» [9], а сам метод называли «методом растворной керамики» или «химическим методом» [9]–[13].

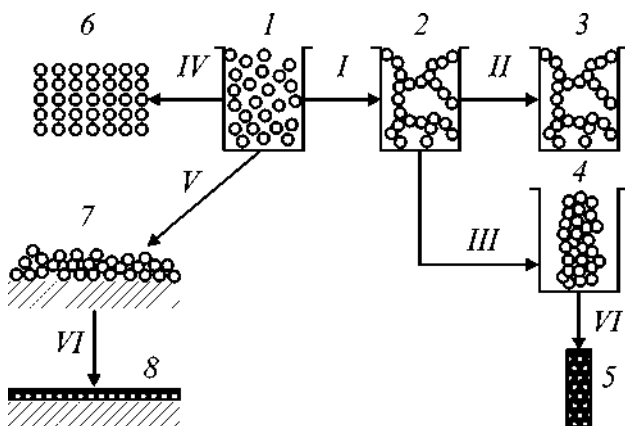
Становление золь-гель технологии в качестве самостоятельного научного направления связывают с проведением в 1981 г. первого международного симпозиума «Glasses and Glass Ceramics from Gels», который с того момента проводится через каждые два года вплоть до настоящего времени. Большую роль в развитии золь-гель технологии сыграл выход в 1990 г. монографии [14]. Она наиболее полно и системно обобщила основные представления о золь-гель процессе, научных концепциях и методах исследования, используемых для интерпретации наблюдаемых явлений. В 1993 г. появляется специальный между-

народный журнал (Journal of Sol-Gel Science and Technology), посвященный исключительно проблемам золь-гель науки и технологии. Большой вклад в становление научной базы золь-гель технологии внесли фундаментальные работы отечественных ученых К. А. Андрианова, М. Г. Воронкова, И. В. Гребенщикова [15]–[17].

Термином «золь-гель процесс» обозначают технологию получения материалов, включая получение золя и последующее превращение его в гель с целью приготовления катализаторов, адсорбентов, керамических и других композиционных материалов.

Процесс получения материалов золь-гель методом состоит из нескольких стадий (рис. 1.1) [14].

**Первая стадия** — это получение золя, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэроэль) дисперсионной средой. В ее объеме распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твер-



**Рис. 1.1**  
Основные стадии золь-гель процесса получения различных материалов:

*I* — созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); *II* — сушка в суперкритических условиях или промывание геля в растворителях: гель (2) → аэрогель (3); *III* — сушка в обычных условиях: гель (2) → ксерогель (4); *IV* — осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); *V* — нанесение золя на подложку: золь (1) → покрытие ксерогеля (7); *VI* — обжиг: ксерогель (4) или покрытие ксерогеля (7) → монолитные стекло и керамика (5) или покрытие (8).

дых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа [18]. Золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Размеры частиц зольей составляют 1–100 нм, благодаря чему золи прозрачны на просвет. В противоположность гелям, в золях частицы дисперсной фазы не связаны в пространственную структуру, а свободно участвуют в броуновском движении. В зависимости от природы дисперсионной среды, лиозоли подразделяют на гидрозоли (вода) и органо-золи (органический растворитель).

Частицы дисперсной фазы лиозоля вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют **мицеллами**. К лиозолям относятся мицеллярные растворы различных типов, водные растворы биополимеров, органо- и гидрозоли металлов, синтетические латексы. Примером жидкостного аэрозоля является туман — взвесь капель воды в воздухе; примерами твердотельного аэрозоля являются содержащиеся в воздухе дым и пыль.

В золь-гель технологии термином «золь» обозначают коллоидные ультрадисперсные и микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. В англоязычной литературе выделяют два основных типа зольей — коллоидные и полимерные [14], [19]–[21]. В данном учебном пособии используется именно эта классификация зольей, поскольку она, хотя и не является общепризнанной, но позволяет четко разграничить наблюдаемые процессы структурообразования и агрегации в золях.

**Коллоидные золи** представляют собой агрегативно устойчивые дисперсные системы различных соединений в воде (гидрозоли кремнезема, серебра, бемита, двуокиси титана, солей металлов), получаемые конденсационными или диспергационными методами. Так, в результате поликонденсации водных растворов кремниевых кислот получают гидрозоли кремнезема, имеющие чрезвычайно широкое применение [22], [23]. Они выпускаются в большом ассортименте: размер частиц может составлять от 5 до 25 нм, а концентрация дисперсной фазы — до 30–50 мас. %.

**Полимерные золи** образуются в результате гидролитической поликонденсации алкоксисоединений в спиртовой среде и представляют собой растворы, содержащие молекулы различной молекулярной массы (мономеры, димеры, олигомеры, полимеры). Наиболее широко в золь-гель технологии используются алкоксисоединения или эфиры ортокислот элементов IV группы и некоторых элементов III и V групп Периодической системы [24], которые в общем виде можно представить так:  $M(OR)_x$ , где  $M$  — катион (Si, Al, Ti, Ge, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Sb,);  $R$  — группы  $(-CH_3)$ ,  $(-C_2H_5)$  или  $(-C_3H_7)$ ;  $x$  — целое число, зависящее от валентности  $OR$ . Например, алкоксисоединением кремния является ТЭОС.

**Вторая стадия** золь-гель технологии — образование геля. В коллоидной химии гель — это дисперсная система с жидкой средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. В химии полимеров гель — это неплавкий и нерастворимый продукт поликонденсации или полимеризации [18].

Классики золь-гель технологии [18] определяют гель как связнодисперсную систему, состоящую из непрерывных твердой и жидкой фаз, которые имеют коллоидные размеры (1–1000 нм). Образно говоря, можно «пройти» из одного конца геля в другой по твердой фазе или «проплыть» по жидкой фазе. Эти фазы являются непрерывными взаимопроницающими системами.

Переход коллоидных и полимерных золей в гель происходит по-разному. Коллоидные гели образуются в результате потери частицами золя агрегативной устойчивости, вызванной введением раствора электролита или изменением pH среды. В золе начинают проявляться силы молекулярного притяжения между частицами, приводящие к коагуляции и образованию пространственной структурной сетки (остова неорганического полимера). При этом в коллоидных системах эти связи могут быть обратимыми, т. е. могут разрушаться в процессе встряхивания, а затем восстанавливаться. Полимерные гели получаются в результате реакции гидролитической поликонденсации алкоксисоединений. При гидролизе алкоксисоединений крем-

ния, в частности  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , связи  $\text{Si}-\text{OR}$  расщепляются с образованием силанолов  $\text{Si}-\text{OH}$ , которые очень неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых связей типа  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , являющихся основными структурными элементами полисилоксанов. Постепенно происходит связывание разветвленных полимерных молекул по объему золя с образованием гигантского кластера или трехмерной сетки (остова неорганического полимера). Когда этот кластер достигнет макроскопических размеров и распространится по всему объему золя, говорят, что произошел переход золя в гель. Для полимерных гелей характерно наличие ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, образующих гигантский кластер. Эти связи являются постоянно действующими.

Согласно современным представлениям, формирование геля начинается с образования фрактальной структуры золя, роста фрактальных агрегатов до таких размеров, при которых они начнут сталкиваться и сцепляться между собой, как это описывает теория перколяции (теория протекания). Около точки гелеобразования случайно расположенные соседние кластеры, состоящие из полимеров или агрегатов частиц, соединяются вместе, образуя единую структурную сетку. Точка гелеобразования соответствует порогу перколяции, когда образуется единый стягивающий кластер, как бы распространившийся по всему объему золя. После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность и застудневает, преобразуясь в «мокрый гель», поскольку жидкая фаза сохраняется в пространственной структуре. Мокрый гель обычно принимает форму того сосуда, в котором находился золь.

Формирование геля не прекращается в точке гелеобразования, в течение некоторого времени происходит старение (созревание) геля. Термин «старение геля» отражает структурные изменения, происходящие после точки гелеобразования в мокром геле. В образовавшемся продукте единый гигантский кластер сосуществует с золем, содержащим множество мелких кластеров, которые непрерывно присоединяются к общему остову — гигантскому кластеру. Кроме того, в гелях могут продолжаться не прошед-

шие до конца в золях реакции поликонденсации, сопровождаемые синерезисом (выделением воды); происходят также процессы переосаждения мономеров или олигомеров; имеют место и фазовые переходы типа «твердая фаза  $\leftrightarrow$  жидкость», а также уплотнение структуры.

**Третья стадия** золь-гель технологии — сушка, т. е. удаление жидкости из пространственной структуры геля, в результате чего образуется ксерогель (высушенный гель). Объем ксерогеля в 5–10 раз меньше объема мокрого геля. При удалении из геля свободной воды формируются смачивающие капиллярные мениски, что приводит к росту давления и растрескиванию структуры. Для снижения капиллярного давления сушку геля желательно проводить в вакууме, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Сушка в суперкритических условиях, обеспечиваемых в автоклавах, позволяет получать пористые аэрогели.

**Четвертая стадия** золь-гель технологии — обжиг, в процессе которого формируется стеклообразный или керамический материал. На этой стадии происходит множество процессов, связанных с деструкцией органических фрагментов, встроенных в неорганическую сетку геля, с удалением растворителей, летучих продуктов деструкции и химически связанной воды. Происходит перестройка структуры неорганического полимера в результате процессов спекания, а в ряде случаев и кристаллизации.

В зависимости от целевого назначения материала процесс может быть закончен на любой стадии.

Золь-гель переход лежит в основе многих современных технологий, связанных с производством волокнистых материалов, световодов, стекол, покрытий, мембран, пленок, изоляционных материалов, катализаторов и адсорбентов, цеолитов, термо-, звукоизоляционных и пористых материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов, биоматериалов. Эти материалы находят применение в различных областях промышленности, в медицине, оптике. Достоинствами золь-гель технологии являются [14], [25]:

- высокая химическая однородность синтезируемых многокомпонентных систем на молекулярном уровне;
- возможность получения продуктов в виде волокон, порошков, покрытий и микросфер высокой чистоты и однородности;
- возможность осуществления непосредственного перехода из аморфного в кристаллическое состояние без введения минерализующих добавок;
- возможность получения принципиально новых материалов при существенном снижении температуры синтеза;
- возможность плавного управления свойствами материалов.

Благодаря перечисленным достоинствам золь-гель метод очень перспективен при разработке новых технологических решений.

### ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Когда возник термин «золь-гель технология»?
2. Дайте определение золь-гель технологии.
3. Дайте определение золя.
4. Назовите и опишите основные стадии золь-гель синтеза материалов.

### ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 1

1. Ebelmen Sur les éthers siliciques // Journ. de Pharm. — 1844. — V. VI. — P. 262–264.
2. Ebelmen Ueber die Kieselsäureäther // Annalen der Chemie und Pharmacie. — 1844. — B. LII. — P. 324–348.
3. Ebelmen Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers // Annales de Chemle et de Physique. — 1846. — Ser. 3. V. XVI. — P. 129–166.
4. Ebelmen Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether // Annalen der Chemie und Pharmacie. — 1846. — B. LVII. — P. 319–355.
5. Пат. Герм. № 128253 Siemens / A. G. Halske C., I. — 1902. — 448.
6. Гребенщиков, И. В. Просветление оптики / И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент [и др.]. — М. : Госхимиздат, 1946. — 211 с.
7. Cogan, H. D., Setterstrom, C. A. Properties of Ethylsilicates // Chem. Eng. News. — 1946. — V. 24, № 18. — P. 2499–2501.



8. Valverde, G. Photoconductivity in Mesostructured Thin Films / G. Valverde, J. Garcia Macedo, D. Cruz [et] // J. Sol-Gel Sci. and Tech. — 2003. — V. 26, N 1–3. — P. 605.
9. Николаева, Л. В., Борисенко, А. И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. — Л. : Наука, 1980. — 88 с.
10. Шевченко, В. Я. Введение в техническую керамику. — М. : Наука (РАН. Межотрасл. н.-и. центр техн. керамики), 1993. — 113 с.
11. Шевченко, В. Я., Кингери, У. Д. Взгляд в будущее. Стекло и керамика — XXI. Перспективы развития (концепция). — СПб. : Янус, 2001. — 303 с.
12. Griffiths, J. S., Broadstreet, S. W. Solution Ceramic. New fields on coatings // Ceram. Ind. — 1954. — V. 63, N 4. — P. 77–82.
13. Broadstreet, S. W. Solution ceramic for enameling // Ceram. Age. — 1955. — V. 66, N 6. — P. 24–27.
14. Brinker, C. F., Scherer, G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego : Academic Press, Inc. — 1990. — 908 p.
15. Андрианов, К. А. Кремнеорганические соединения. — М. : Госхимиздат, 1955. — 520 с.
16. Воронков, М. Г., Милешкевич, В. П., Южелевский, Ю. А. Силоксановая связь. — Новосибирск : Наука, 1976. — 413 с.
17. Воронков, М. Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. — Л. : Изд-во ЛГУ им. А. А. Жданова, 1952. — 103 с.
18. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // <http://thesaurus.rusnano.com/>.
19. Mukherjee, S. P. Sol-gel processes in glass science and technology // J. Non-Cryst. Solids. — 1980. — V. 42, N 1–3. — P. 477–488.
20. Partlow, D. P., Yoldas, B. E. Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems // J. Non-Cryst. Solids. — 1981. V. 46, N 2. — P. 153–161.
21. Bailey, J. K., Nagase, T., Broberg, S. M. Microstructural evolution and rheological behavior during the gelation of ceramic sols / J. K. Bailey, T. Nagase, S. M. Broberg [et] // J. Non-Cryst. Solids. — 1989. — V. 109, N 2–3. — P. 198–210.
22. Шабанова, Н. А., Саркисов, П. Д. Основы золь-гель технологии кремнезема. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 208 с.
23. Шабанова, Н. В., Попов, В. В., Саркисов, П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. — 309 с.
24. Guglielmi, M., Carturan, G. Precursors for sol-gel preparation // J. Non-Cryst. Solids. — 1988. — V. 100, N 1–3. — P. 16–30.
25. Семченко, Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. — Харьков : Наукова думка, 1997. — 144 с.



## ГЛАВА 2 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ КАК ОБЪЕКТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

### 2.1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

**Коллоидная химия** — это раздел химии, изучающий дисперсные системы и поверхностные явления на границе раздела фаз [1]–[10]. **Дисперсными** называют системы, образующиеся из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Объектами исследований в коллоидной химии являются разнообразные дисперсные системы и поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, а также границы раздела между макроскопическими фазами: адсорбционные слои (моно- и полимолекулярные) и смачивающие пленки; тонкие пленки — как плоские, так и замкнутые (ламеллярные системы, в том числе липосомы); нити (фибриллярные системы); аэрозоли (дымы, туманы, облака), а также порошки; пены и газовые эмульсии; эмульсии и латексы; суспензии, взвеси и пасты; золи и гели; системы с твердой дисперсионной средой (металлы и сплавы, горные породы, газовые и жидкостные включения в твердых телах). Естественно, что дисперсные системы являются своеобразной группой гетерогенных систем, в которых одна или несколько фаз находятся в ультрадисперсном (или, как теперь принято говорить, в нанодисперсном) состоянии (см. рис. 2.1).

В дисперсных системах обычно одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза в виде мелких частиц



Рис. 2.1

Размерный диапазон частиц различных коллоидных систем

(кристаллов, нитей, пленок, пластинок, нанотрубок, капель, пор). Поскольку дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях, то в природе при их комбинации возникают 9 различных типов дисперсных систем (табл. 2.1).

По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой дисперсные системы делят на **лиофильные** и **лиофобные**. Согласно П. А. Ребиндеру [11], лиофобные и лиофильные коллоиды различаются по значению межфазного натяжения  $\sigma$ , которое может быть больше или меньше граничного значения  $\sigma_{\max}$ , определяемого энергией теплового движения частиц и изменяющегося в пределах от  $1,4 \cdot 10^{-7}$  до  $1,4 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Леофобные дисперсные системы, у которых  $\sigma > \sigma_{\max}$ , термодинамически неустойчивы, и представление об их стабильности имеет кинетический характер. Леофильные дисперсные системы, сохраняющие двухфазность, характеризуются соотношением  $\sigma < \sigma_{\max}$  и потому образуются самопроизвольно под

Таблица 2.1

**Классификация дисперсных систем  
по агрегатному состоянию фаз**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Газ	Газ	Не существует
Жидкость	Газ	Туман, облака, аэрозоли
Твердое тело	Газ	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых веществ
Газ	Жидкость	Пена, газовая эмульсия
Жидкость	Жидкость	Эмульсии, молоко
Твердое тело	Жидкость	Суспензии, коллоидные растворы, золи
Газ	Твердое тело	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель, активные угли
Жидкость	Твердое тело	Жемчуг, гели, капиллярные системы
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы, цветные стекла

действием энтропийного фактора. Лиофильные золи — это термодинамически равновесные дисперсные системы, и применительно к ним вопрос о необходимости стабилизации отпадает. Для сохранения устойчивости в лиофобные дисперсные системы добавляют стабилизаторы — вещества, которые адсорбируются на поверхности раздела фаз и образуют защитные слои, препятствующие сближению частиц дисперсной фазы.

В настоящее время термин «коллоидный» применяют в широком смысле, равноценном смыслу термина «гетерогенно-дисперсный», а за ультрамикрогетерогенными системами закрепилось название «золи». В таблице 2.2 представлены некоторые свойства дисперсных систем разных типов.

Для понимания строения коллоидных растворов обратимся к общепринятой мицеллярной теории, в соответствии с которой золь состоит из двух компонентов: мицелл и интермицеллярной жидкости.

**Мицеллой** называется структурная коллоидная единица, представляющая собой частицу дисперсной фазы, окруженную двойным электрическим слоем (ДЭС).

Таблица 2.2

## Свойства дисперсных систем разных типов

Микрогетерогенные системы	Ультрамикрогетерогенные системы	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
Непрозрачные, отражают свет	Прозрачные, опалесцирующие, рассеивают свет	Прозрачные, неопалесцирующие. Конус Тиндаля не наблюдается
Частицы не проходят через бумажный фильтр*	Частицы проходят через бумажный фильтр	Молекулы проходят через бумажный фильтр
Частицы задерживаются ультрафильтрами**	Частицы задерживаются ультрафильтрами	Молекулы проходят через ультрафильтры
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Неустойчивы кинетически и термодинамически	Относительно устойчивы кинетически	Устойчивы кинетически и термодинамически
Частицы видны в оптический микроскоп***	Частицы видны в электронный микроскоп, наблюдаются в ультрамикроскоп****	Размер молекул составляет ангстремы и доли ангстрем
Примеры: грунты $> 5 \cdot 10^{-5}$ м, эритроциты $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ м	Примеры: синий золь золота $5 \cdot 10^{-8}$ м, красный золь золота $2 \cdot 10^{-8}$ м, вирус гриппа $10^{-7}$ м	Примеры: истинные растворы неорганических веществ

\* Размер частиц, проходящих через бумажный фильтр, не превышает  $10^{-7}$  м.

\*\* Размер частиц, проходящих через ультрадисперсный фильтр, составляет  $10^{-8}$ – $9 \cdot 10^{-8}$  м.

\*\*\* Размер частиц, видимых в обычном микроскопе, превышает  $10^{-7}$  м.

\*\*\*\* Размер частиц, видимых в ультрамикроскопе, превышает  $2 \cdot 10^{-8}$  м.

**Интермицеллярной (межмицеллярной) жидкостью** называется дисперсионная среда, разделяющая мицеллы и являющаяся раствором электролитов, неэлектролитов, ПАВ и прочих компонентов.

В качестве примера рассмотрим золь иодида серебра ( $\text{AgI}$ ), образующийся в ходе взаимодействия между азотно-кислым серебром ( $\text{AgNO}_3$ ) и иодистым калием ( $\text{KI}$ ). В результате реакции возникают мельчайшие кластеры труднорастворимого в воде иодида серебра, которые и составляют основу коллоидных частиц. Эти кластеры, имеющие

фрактальную структуру, называют агрегатами. Если реакция протекает при избытке KI, то на поверхности агрегата в результате избирательной адсорбции анионов иода возникает отрицательно заряженный слой (рис. 2.2). Ионы иода в данном случае являются потенциалобразующими ионами (ПОИ).

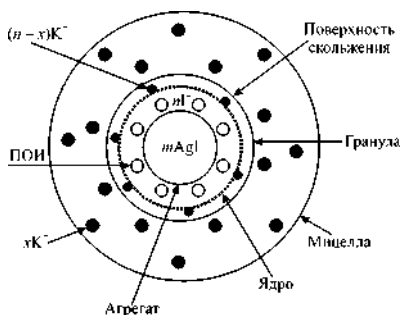


Рис. 2.2  
Схема строения мицеллы золя иодида серебра

Агрегат, состоящий из  $m$  молекул иодида серебра, и ПОИ формируют ядро мицеллы. Под действием электростатических сил к ядру притягивается некоторое число ( $n$ ) ионов противоположного знака (в основном, ионов калия) — так называемых противоионов, компенсирующих заряд ядра. Часть ионов ( $n - x$ ), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают воздействие не только электростатических, но и Ван-дер-Ваальсовых сил ядра, поэтому они достаточно прочно удерживаются около него и образуют адсорбционный слой противоионов. Остальная часть противоионов ( $x$ ) под влиянием теплового движения расположена в жидкой фазе диффузно (размыто) и носит название диффузного слоя. Все это образование и является мицеллой.

В целом мицеллы зольей электронейтральны. Структуру мицеллы (рис. 2.2) можно представить в виде формулы

$$\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+,$$

где  $m$  — число молекул, входящих в состав агрегата;  $n$  — число потенциалобразующих ионов;  $(n - x)$  — число противоионов, входящих в адсорбционный слой;  $x$  — число противоионов, образующих диффузный слой.

Ядро вместе с адсорбционным слоем образуют собственно коллоидную частицу, или гранулу. В отличие от мицеллы в целом, гранула имеет заряд, в данном случае —

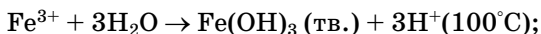
отрицательный ( $-x$ ). Граница между гранулой и диффузным слоем называется поверхностью скольжения (границей скольжения). Она обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, при броуновском движении или движении под воздействием электрического поля).

Методы получения коллоидных золей можно разделить на две основные группы: конденсационные — основанные на процессах укрупнения частиц при агрегации молекул и ионов, и диспергационные — основанные на процессах измельчения крупных частиц до коллоидной дисперсности.

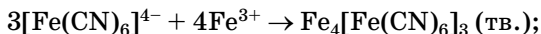
**Конденсационные методы** включают физическую конденсацию (путем замены растворителя или путем пропускания паров какого-либо вещества через жидкость) и химическую конденсацию, при которой новая фаза возникает из пересыщенного раствора в результате реакций восстановления, окисления, двойного обмена, гидролиза.

Рассмотрим на конкретных примерах основные типы используемых химических реакций:

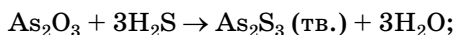
1) реакции гидролиза (получение гидрозоля гидроксида железа):



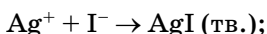
2) реакции образования нерастворимых комплексов (получение гидрозоля берлинской лазури):



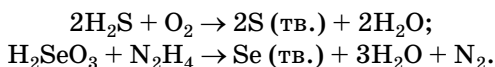
3) реакции обмена (получение гидрозоля сульфида мышьяка):



4) реакции образования малорастворимых солей (получение гидрозоля иодида серебра):



5) окислительно-восстановительные реакции (получение гидрозольа серы и гидрозольа селена):



Отметим, что все приведенные выше реакции применимы для получения не только высокодисперсных систем, но и макрокристаллических осадков.

**Диспергационные методы** позволяют получать коллоидные золи путем механического измельчения крупных частиц в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции (шаровые мельницы, вибромельницы, коллоидные мельницы).

Также широко применяются ультразвуковой метод, в котором диспергирование происходит за счет разрывающих усилий, и электрические методы (метод Брандта — распыление металлов в вольтовой дуге в воде или органической жидкости; метод Сведберга — распыление в высокочастотном разряде).

Полученные тем или иным способом золи очищают от примесных молекул или ионов.

Можно выделить пять основных методов очистки.

**Метод ионного обмена** применяют для поглощения как анионов, так и катионов (анионы в ОН-форме, катионы в Н-форме).

**Метод диализа** сводится к извлечению из раствора примесей чистым растворителем через полупроницаемую перегородку (мембрану), не пропускающую коллоидные частицы. Путем смены растворителя можно практически полностью удалить из коллоидного раствора примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. Недостатком метода является большая длительность процесса.

**Метод электродиализа** отличается непрерывностью процесса и возможностью получать концентрированные, практически чистые золи оксидов Si, Al, Sb, Cr, Mn, Sn. Сущность электродиализа заключается в ускорении процесса переноса катионов и анионов через полупроницаемую мембрану под воздействием электрического поля.



**Метод электролиза** эффективен для получения зольей некоторых металлов (Sn, Ni, Zr). Из водных растворов хлоридов металлов удаляют хлористоводородную кислоту путем разложения ее на хлор и водород.

**Метод экстракции** может применяться для удаления электролитов из водных фаз ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ).

**Гели** — это дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют структурную сетку, причем эти частицы могут быть связаны между собой молекулярными силами различной природы.

С позиций коллоидной химии термином «золь-гель технология» обозначается совокупность таких процессов приготовления материалов, общими признаками которых являются гомогенизация исходных составляющих в виде раствора, их перевод в золь, а затем в гель. Стадия золь-гель перехода приводит к формированию структурной сетки и протекает в жидкости (обычно в коллоидном растворе) при заданной температуре.

## 2.2. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Устойчивость дисперсных систем относится к числу наиболее сложных и многогранных проблем, важных для теории и практики. По сути, это проблема «жизни и смерти» дисперсных систем, из которых одни живут лишь секунды после их образования, а другие способны существовать очень долгое время. Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы сохранять исходную степень дисперсности частиц, а также равномерность их распределения в дисперсионной среде. Различают несколько видов устойчивости [12].

**Седиментационная (кинетическая) устойчивость** — это способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды (по сути, это устойчивость к разделению фаз). Эта характеристика, количественно выра-

жающаяся гипсометрическим законом распределения частиц по высоте, определяется интенсивностью броуновского движения и размером частиц. Если частицы достаточно малы, они удерживаются в растворе благодаря броуновскому движению, несмотря на действие силы тяжести. Другими словами: седиментационная устойчивость — это устойчивость дисперсной фазы к действию силы тяжести.

**Агрегативная устойчивость** — это способность частиц системы сохранять степень дисперсности, т. е. не слипаться и не создавать агрегатов под воздействием различных факторов. Нарушение агрегативной устойчивости, происходящее вследствие слипания отдельных первичных частиц в более крупные агрегаты с потерей седиментационной и фазовой устойчивости, называется **коагуляцией**.

Возникающие в результате потери агрегативной устойчивости коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры — плотные, творожистые, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Современные теории, количественно описывающие состояние и устойчивость дисперсных систем, основываются на расчетах и анализе поверхностных сил (сил притяжения или отталкивания, радиус действия которых намного превосходит длину химических связей), действующих в тонких прослойках жидкостей между взаимодействующими частицами [13]. Поверхностные силы определяют равновесные расстояния между частицами в дисперсиях, условия их коагуляции, число и прочность образующихся между ними связей.

Действие поверхностных сил и термодинамические свойства тонких прослоек жидкостей между двумя плоскими поверхностями твердых тел принято характеризовать расклинивающим давлением ( $\Pi$ ) [14]. Эта величина равна разности между давлением  $P$  на плоскую жидкую прослойку толщиной  $h$  и давлением  $P_0$  в объемной части той же жидкости вне тонкой прослойки в состоянии равновесия:

$$\Pi = P - P_0. \quad (2.1)$$

Однако следует иметь в виду, что давление  $\Pi$ , хоть и называется «расклинивающим», но не всегда «расклинивает» прослойку. В зависимости от направления действия поверхностных сил оно может и притягивать поверхности разных фаз. Расклинивающее давление  $\Pi(h)$  является важнейшим термодинамическим параметром тонкой прослойки. Рассмотрим равновесно обратимые изменения состояния прослойки, происходящие в результате изменения ее толщины на  $dh$  при постоянных температуре ( $T$ ), химических потенциалах ( $\mu_i$ ) растворенных веществ и давлении ( $P$ ). Внешние силы, без которых тонкая прослойка не могла бы находиться в состоянии равновесия, совершают работу, равную приросту термодинамического потенциала Гиббса  $dG$ . В связи с этим справедливо выражение

$$\Pi(h) = \left( \frac{dG}{dh} \right)_{T, P, \mu}. \quad (2.2)$$

Зависимость  $\Pi(h)$ , характеризующую вклад различных составляющих поверхностных сил во взаимодействие поверхностей, называют изотермой расклинивающего давления.

Теория различных составляющих поверхностных сил развивалась применительно к простому случаю тонких прослоек жидкостей между двумя плоскими поверхностями. Для перехода к расчетам взаимодействия сферических (и другой формы) частиц используют приближение Дерягина, основанное на интегрировании локальных сил взаимодействия противоположащих плоских элементарных участков искривленных поверхностей ( $F$ ) [14]. Сила взаимодействия  $F$  искривленных поверхностей, моделирующих поверхности частиц, связана с энергией взаимодействия двух плоских поверхностей  $G(h)$  простым соотношением:

$$F = C(z)G(h), \quad (2.3)$$

$$G(h) = \int_h^{\infty} \Pi(h) dh, \quad (2.4)$$

где  $C(z)$  — фактор формы поверхностей;  $z$  — ось симметрии для системы взаимодействующих частиц (для сфериче-

ских частиц  $C(z) = \pi r$ , где  $r$  — их радиус, для скрещенных под углом  $90^\circ$  цилиндров  $C(z) = 2\pi r$ .

Развитый Дерягиным подход имеет ограниченную область применения, поскольку может быть использован только для частиц с радиусами больше 0,1 мкм. Этот размер, по сути, определяет границу перехода от частиц коллоидных размеров, при которых еще можно пользоваться уравнениями для плоских поверхностей, к частицам меньших — нанометровых — размеров, при которых следует использовать другие решения. Эта граница в значительной мере условна и определяется лишь различием методов расчета сил и энергии взаимодействия частиц [14], [15].

Физическая природа поверхностных сил разнообразна [14]. Наиболее распространенными являются **дисперсионные силы** (Ван-дер-Ваальсовы), соответствующие притяжению частиц друг к другу и обусловленные переносом флуктуационных электромагнитных полей через тонкую прослойку, разделяющую поверхности частиц. Макроскопическая теория дисперсионных сил, разработанная Е. М. Лифшицем [16] для простого случая притяжения одинаковых плоских поверхностей в вакууме, была распространена на более сложные системы в его совместной работе с И. Е. Дзялошинским и Л. П. Питаевским [17]. Полученное выражение для расклинивающего давления прослоек малой толщины ( $h < 15$  нм) имеет следующий вид [14]:

$$P_m(h) = -\frac{A_{132}}{6\pi h^3}, \quad (2.5)$$

где

$$A_{132} = \frac{3\hbar}{4\pi} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3) \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\xi. \quad (2.6)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к фазам, ограничивающим плоскую прослойку жидкости 3;  $h$  — постоянная Планка. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости соответствующей среды  $\varepsilon(i\xi)$  берутся на мнимой части оси частот.

Качественно такое же решение было получено ранее Гамакером на основе микроскопического подхода. Поэтому константу  $A_{132}$  по-прежнему называют константой

Гамакера, хотя ее расчет по уравнению (2.6) приводит к существенно другим результатам.

Для прослоек толщиной более 40–50 нм, когда проявляется эффект электромагнитного запаздывания, впервые учтенный Казимиром и Полдером, расклинивающее давление более резко спадает с увеличением толщины прослойки  $h$  [14]:

$$\Pi_m(h) = -\frac{B}{h^4}. \quad (2.7)$$

В случае диэлектриков значение коэффициента  $B$  зависит от разности диэлектрических констант взаимодействующих тел и прослойки между ними и составляет  $\sim 10^{-25}$  Дж·м. У металлов значение коэффициента  $B$  примерно на порядок выше. Расчет дисперсионных сил для промежуточной области расстояний проводится с использованием специальных компьютерных программ. В этом случае результатом вычислений являются не константы Гамакера, а функции  $A(h)$  [13], [18]–[21], что позволяет расширить область применения уравнения (2.5). Положительные значения  $A$  и  $B$  отвечают силам притяжения, а отрицательные — силам отталкивания. Для экспериментальной проверки теории дисперсионных сил были разработаны различные методы, использующие модельные объекты типа «линза — плоскость», «сфера — сфера» и «скрещенные цилиндры», сближение которых моделирует контакт частиц дисперсий.

В случае заряженных поверхностей частиц существенную роль начинают играть **электростатические силы**, соответствующие отталкиванию частиц друг от друга и обусловленные взаимным перекрыванием ДЭС. К настоящему времени теория взаимодействия заряженных частиц достаточно развита [13], [22]. Получены решения лишь для случаев постоянства потенциалов ( $\psi$ ) или плотностей заряда ( $\sigma$ ) сближающихся плоских поверхностей. Позднее в теорию вносили уточнения, связанные с тем, что при сближении поверхностей потенциалопределяющие ионы могут десорбироваться под влиянием электрического поля противоположной поверхности. Для расчетов сил электростатического отталкивания одноименно заряженных по-

верхностей чаще всего используют приближение малых потенциалов поверхностей. Изотерма расклинивающего давления имеет при этом следующий вид [14]:

$$\Pi_e(h) = (2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \psi^2) \exp(-\kappa h), \quad (2.8)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная дисперсионной среды;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\kappa$  — обратный дебаевский радиус, зависящий от ионной силы раствора. При переходе к силам взаимодействия одинаковых частиц используют выражение (2.1). Для строгой оценки сил электростатического взаимодействия необходим учет таких эффектов, как поляризация ДЭС и возможное перераспределение поверхностного заряда при сближении частиц [23].

При взаимодействии в водной среде гидрофильных или гидрофобизированных поверхностей проявляются структурные силы, возникающие при сближении и перекрытии граничных слоев (ГС) воды, в которых структура жидкости отлична от объемной [13], [14], [24]–[26]. Причинами образования ГС могут служить силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы и силы водородной связи.

Модифицированная структура граничных слоев воды подтверждена рядом независимых методов. В. Н. Чураев в обзорных статьях [14], [27] отмечает, что экспериментальные изотермы структурной составляющей расклинивающего давления для прослоек воды между гидрофильными поверхностями хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью вида

$$\Pi_s(h) = K \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (2.9)$$

где параметр  $K$  характеризует значение сил, а параметр  $l$  — их дальное действие. Это уравнение справедливо для  $h > l$ ,  $l > 0$ . Авторы [28] связывают величину константы  $K$  с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а константу  $l$  — с соответствующей длиной корреляции. При  $K > 0$ , что характерно для лиофильных систем, структурные силы приводят к отталкиванию взаимодействующих тел. В случае лиофобных поверхностей происходит смена знака параметра  $K$  [29].

Для водных прослоек  $K$  изменяется от  $10^2$  до  $1,4 \cdot 10^3$  Н/см<sup>2</sup>; значение  $l$  (для неорганических материалов) обычно составляет 1 нм [13], [26], [27].

В случае растворов ПАВ и полимеров необходимо дополнительно учитывать стерические силы, возникающие при сближении и перекрывании адсорбционных слоев, а также адсорбционные силы, возникающие при сближении и перекрывании диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул в бинарных растворах [30], [31].

Расклинивающее давление представляет собой суммарный вклад всех описанных сил. В зависимости от баланса поверхностных сил, дисперсная система может либо быть устойчивой, либо образовывать при столкновении частиц слабосвязанные флоккулы или прочные агрегаты.

Далее будут рассмотрены теории, описывающие и предсказывающие поведение широкого круга дисперсных систем с учетом дальнедействующих поверхностных сил.

#### **КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ДЕРЯГИНА — ЛАНДАУ — ФЕРВЕЯ — ОВЕРБЕКА**

Эта теория (теория ДЛФО) была разработана Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау [32]–[34], а также независимо от них Э. Фервеем и Я. Овербеком [35]. Она рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися телами возникает либо положительное расклинивающее давление, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами. Вклад поверхностных сил в величину расклинивающего давления выражается следующим образом [12]:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h), \quad (2.10)$$

где  $\Pi_e(h)$  — ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления, связанная с перекрытием ДЭС;  $\Pi_m(h)$  — молекулярная составляющая, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса.

Выражение для полной потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  $V$  имеет следующий вид [32]:

$$V = V_i + V_m, \quad (2.11)$$

где  $V_i$  — ионно-электростатическая составляющая потенциальной энергии парного взаимодействия (энергия отталкивания), выражение для которой имеет вид:

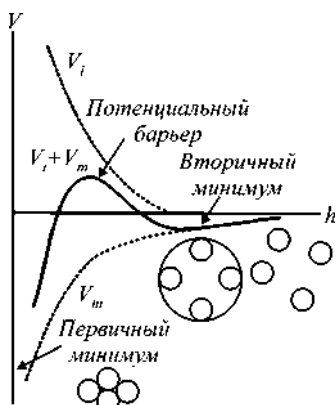
$$V_i = \frac{64cRT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-2\kappa h), \quad (2.12)$$

где  $\kappa = \sqrt{2cz^2e^2/\varepsilon\varepsilon_0}$  — параметр Дебая (обратный дебаевский радиус, зависящий от ионной силы раствора) и  $\gamma = \text{th}(zF\psi_1/2RT)$  — сложный безразмерный потенциал, где  $c$  — концентрация электролита;  $z$  — заряд противоиона электролита;  $e$  — заряд электрона;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $F$  — число Фарадея;  $\psi_1$  — безразмерный потенциал поверхности; а  $V_m$  — молекулярная составляющая потенциальной энергии парного взаимодействия (энергия притяжения), выражение для которой имеет вид

$$V_m = -\frac{A}{48\pi h^2}. \quad (2.13)$$

Результирующий знак для  $V$  нельзя предсказать заранее, по виду выражения (2.11), поскольку для  $V_i$ , которая считается положительной, зависимость имеет экспоненциальный характер, а для  $V_m$ , которая считается отрицательной — степенной. На малых расстояниях преобладает притяжение, поскольку  $V_i \rightarrow \text{const}$ ,  $V_m \rightarrow \infty$ . На больших расстояниях также преобладает притяжение, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента. На средних расстояниях может преобладать отталкивание при малых  $\kappa$  и больших  $\psi_1$ . В этом случае на кривой  $V(h)$  появляются потенциальный барьер и два минимума («ямы»). Первичный минимум (бесконечно глубокий) находится при  $h$ , близких к нулю, а вторичный (относительно неглубокий) на некотором расстоянии. При этом между ними может находиться потенциальный барьер. Типичный пример подобной кривой представлен на рисунке 2.3.





**Рис. 2.3**  
Зависимость энергии парного взаимодействия частиц ( $V$ ) от расстояния ( $h$ ) между ними

Она является результирующей потенциальной кривой, построенной на основании кривых, характеризующих изменение энергий  $V_m$  и  $V_i$ , путем геометрического сложения их ординат. Поскольку частицы дисперсной фазы находятся не при температуре абсолютного нуля, они обладают кинетической энергией  $\sim kT$ , за счет которой могут сближаться друг с другом на то или иное расстояние. При этом в зависимости от высоты барьера и глубины ям возможны следующие варианты их поведения [6].

1. Если высота барьера, а также глубина второго (дальнего) минимума невелики ( $\leq kT$ ), то частицы в процессе броуновского движения сближаются до наименьшего возможного расстояния (порядка долей нм) с уменьшением  $V$  системы на величину, равную глубине первого минимума. В результате этого сближения частицы попадают в первую глубокую (обычно много больше  $kT$ ) потенциальную яму и в итоге приходят в непосредственное соприкосновение, т. е. происходит элементарный акт коагуляции. Такие системы неустойчивы, и коагуляция в большинстве случаев необратима.

2. Если высота барьера велика ( $\geq kT$ ), а глубина второго минимума мала ( $\leq kT$ ), то частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. Это случай агрегативно устойчивой системы.

3. Если глубина второго минимума достаточно велика ( $> kT$ ), то независимо от высоты барьера происходит дальнейшее взаимодействие двух частиц, фиксируемых на расстоянии, отвечающем второму минимуму. При этом две частицы не могут ни разойтись, ни сблизиться вплотную и продолжают существовать в виде «пары», совершающей совместное броуновское движение, а также колебания

вдоль связи с переходом на высшие уровни в пологой потенциальной яме. К этой паре могут присоединяться (также на дальних расстояниях) другие частицы с образованием тройников и более сложных структур, т. е. происходит структурирование системы.

Идея структурирования на основе дальнего взаимодействия, выдвинутая еще Фрейндлихом и Ленгмюром, была развита и количественно обоснована И. Ф. Ефремовым [2]. Его расчеты показали, что с увеличением числа частиц в агрегате глубина второго минимума увеличивается, способствуя таким образом протеканию коллективных взаимодействий. Установлено также, что во многих случаях образуются периодические коллоидные структуры (ПКС) двух типов.

Если дальняя агрегация частиц может определяться их фиксацией во втором минимуме вследствие действия на больших расстояниях сил притяжения, образуются локальные структуры — ПКС *первого рода* ( $\Delta V < 0$ ): тактоиды, гелеподобные осадки. С повышением концентрации дисперсной фазы увеличиваются количество и размеры областей, имеющих периодическое строение, вплоть до заполнения всего объема отдельными блоками локальных структур. При гелировании среднее расстояние между частицами уменьшается, и пространственная сетка геля занимает меньший объем (по сравнению с исходной дисперсией), что сопровождается отделением от геля небольшого количества жидкой среды.

Если дальняя агрегация частиц определяется их фиксацией в условиях ограниченного объема (при достаточной концентрации дисперсной фазы, когда движение частиц затрудняется), то образуются гелеподобные ПКС *второго рода* ( $\Delta V > 0$ ), которые возникают во всем объеме, и в их поведении доминируют силы отталкивания двойных ионных или сольватных слоев. Если ограничение обусловлено действием силы тяжести, то периодические коллоидные структуры образуются или внизу (некоторые осадки, слои Шиллера), или вверху («сливки») системы. Часто такие ПКС обладают малой прочностью (небольшие силы отталкивания и, соответственно, малая глубина энергетических

ям). Поэтому на практике их обычно называют суспензиями, а иногда — эмульсиями.

Таким образом, высота энергетического барьера является ответственной за устойчивость дисперсной системы: чем барьер выше, тем устойчивее система. Снижение высоты энергетического барьера приводит к уменьшению устойчивости системы. Когда высота барьера становится равной (или меньше) энергии броуновского движения частиц, наступает мгновенная коагуляция. Снизить высоту барьера можно за счет уменьшения либо потенциала поверхности  $\psi$ , либо толщины ДЭС (например, путем добавления в систему электролитов).

Рассмотренный классический вариант теории ДЛФО описывает взаимодействие плоских пластин и является первым приближением. Дальнейшее развитие этой теории привело к более сложным, но в принципе сходным выражениям для взаимодействия между сферическими частицами [36]–[38].

**ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ  
УСТОЙЧИВОСТИ  
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ  
ДЕРЯГИНА — ЛАНДАУ — ФЕРВЕЯ — ОВЕРБЕКА**

Классическая теория ДЛФО признана основополагающей для понимания устойчивости дисперсных систем. Однако уже при первых прямых измерениях сил, действующих между поверхностями (скрещенными стеклянными нитями или цилиндрами, покрытыми слюдой), было обнаружено, что на расстоянии между поверхностями  $h < 2\text{--}3$  нм наблюдаются отклонения от теории ДЛФО, учитывающей действие только дисперсионных и электростатических сил [14]. Причина этого — наличие на поверхности дисперсных частиц граничных слоев воды со свойствами, отличными от объемных. Установление в первом приближении закона изменения структурных сил с расстоянием от поверхности позволило ввести структурные силы в классическую теорию ДЛФО [12], [13]. Обобщенная таким образом теория ДЛФО содержит следующие составляющие расклинивающего давления [12]:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h), \quad (2.14)$$

где  $\Pi_s(h)$  — структурная составляющая, возникающая при перекрытии граничных слоев, в которых структура жидкости отлична от объемной [27], [39].

Выражение для полной потенциальной энергии парного взаимодействия частиц имеет следующий вид:

$$V = V_i + V_m + V_s, \quad (2.15)$$

где  $V_s$  — структурная составляющая потенциальной энергии парного взаимодействия сферических частиц, выражение для которой имеет вид [40]

$$V_s = \pi a K l^2 \exp(-h/l), \quad (2.16)$$

где  $K$  — параметр интенсивности структурных сил;  $l$  — радиус их корреляции;  $a$  — радиус частиц.

Учет структурной составляющей радикальным образом меняет сложившиеся представления о механизме устойчивости коллоидов. Действием структурных сил обусловлена принципиальная возможность существования потенциальных кривых с двумя максимумами, причем появляется первичный (ближний) потенциальный минимум ограниченной глубины (рис. 2.4), который может определять характер коагуляции, ее кинетику, прочность коагуляционных контактов частиц в агрегатах и тип структуры.

Следствием проявления структурных сил может быть устойчивость системы или протекание обратимой агрегации в том случае, когда согласно расчетам по классической теории ДЛФО в системе должна протекать быстрая необратимая агрегация.

Дальнейшие исследования поверхностных сил позволили включить в обобщен-



Рис. 2.4  
Зависимость энергии парного взаимодействия частиц ( $V$ ) от расстояния ( $h$ ) между ними

ную теорию ДЛФО еще две составляющие:  $\Pi_a(h)$  — адсорбционная составляющая, связанная с перекрытием диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул [41];  $\Pi_{st}(h)$  — составляющая, обусловленная стерическим отталкиванием при сближении двух поверхностей, покрытых адсорбированными слоями ПАВ или полимеров [42].

### 2.3.

#### **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Важнейшими характеристиками структурированных дисперсных систем, сочетающих в себе свойства твердого тела и жидкости, являются механические свойства — вязкость, прочность, упругость, пластичность. Совокупность этих свойств определяет практическое использование таких систем, например в качестве строительных и конструкционных материалов. Эти свойства связаны со структурой подобных систем и поэтому их часто называют структурно-механическими. Среди них наибольшее практическое значение имеют упругопластические свойства, характеризующие способность сопротивляться деформациям, возникающим в результате внешних воздействий. Они называются также **реологическими**, поскольку учение о течении различных тел, или, в общем виде, о процессах деформации, развивающихся во времени, называется реологией. Эти свойства подробно изучены в работах академика П. А. Ребиндера и его школы, представляющих собой основу физико-химической механики дисперсных систем [11].

Упруго-пластические свойства системы определяются характером ее деформации под действием внешней силы, обычно называемой нагрузкой. Отношение силы к площади, к которой она приложена, называется напряжением. Существует два основных вида деформаций: растяжение (сжатие) и сдвиг. Растяжение (сжатие) вызывается напряжением, нормальным к поверхности (т. е. давлением  $P$ ), а сдвиг — тангенциальным напряжением. Наиболее полную характеристику структурированных систем

дает исследование деформации сдвига под действием напряжения сдвига  $\tau$  ( $\text{Н/м}^2 = \text{Па}$ ). На практике используют также несистемные единицы ( $\text{дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}$ ).

Деформации могут быть обратимыми и остаточными. Обратимые деформации исчезают после прекращения действия силы. Тела, обратимо восстанавливающие первоначальную форму после снятия нагрузки, называются упругими. Эти тела подчиняются закону Гука, согласно которому величина возникающей деформации  $\varepsilon$  пропорциональна приложенному напряжению  $\tau$  [6]:

$$\tau = G \cdot \varepsilon, \quad (2.17)$$

где  $G$  — коэффициент пропорциональности, называемый модулем сдвига (упругости), характеризует жесткость тела. При  $\tau > \tau_k$ , где  $\tau_k$  — предел упругости, пропорциональность нарушается. Либо происходит разрушение структуры, характерное для хрупких твердых тел, либо возникают остаточные (пластические) деформации, характерные для пластичных тел. В этом случае устанавливается течение с постоянной скоростью при постоянном напряжении  $\tau \approx \tau_m$ , отвечающем пределу текучести (прочности).

Вязкие тела отличаются от пластичных тем, что текут при любых, сколь угодно малых напряжениях ( $\tau \sim 0$ ). Течение идеально вязких тел (жидкостей) описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига при ламинарном течении жидкости с вязкостью  $\eta$  пропорционально градиенту ее скорости  $du/dx$  [6]:

$$\tau = \eta \cdot du/dx. \quad (2.18)$$

При плоскопараллельном движении двух слоев жидкости происходит сдвиг одного слоя относительно другого. Если скорость движения слоев обозначить через  $dy/dt$  и учесть, что координата  $x$  и время  $t$  являются независимыми переменными, то с помощью изменения порядка дифференцирования можно получить следующее соотношение:

$$du/dx = d^2y/(dxdt) = d\varepsilon/dt = \varepsilon', \quad (2.19)$$

где  $\varepsilon' = d\varepsilon/dt$  — скорость деформации сдвига ( $\text{с}^{-1}$ ).

Таким образом, закон Ньютона можно сформулировать иначе: согласно другой формулировке скорость деформации сдвига пропорциональна приложенному напряжению сдвига [6]:

$$\tau = \eta \cdot d\varepsilon/dt, \quad (2.20)$$

где  $\eta$  — коэффициент пропорциональности, называемый ньютоновской вязкостью.

В честь французского ученого Пуазейля, впервые изучившего движение жидкостей в капиллярах, единица вязкости названа **пуазом** (Пз) ( $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ Пз}$ ). Тела, вязкость которых ( $\eta$ ) не зависит от напряжения сдвига ( $\tau$ ) и является постоянной величиной в уравнении Ньютона, называются ньютоновыми. Для них построение зависимости  $\varepsilon' = f(\tau)$  дает прямую, проходящую через начало координат. Тела, вязкость которых непостоянна и является функцией напряжения сдвига в уравнении Ньютона, называются неньютоновыми.

В структурированных системах  $\eta$  не является постоянной величиной, а зависит от напряжения сдвига, уменьшаясь с ростом  $\tau$  в связи с разрушением структуры. Типичные зависимости скорости деформации от напряжения сдвига и вязкости от напряжения сдвига (кривые течения, или реологические кривые) для структурированных систем представлены на рисунке 2.5 [5], [6], [43].

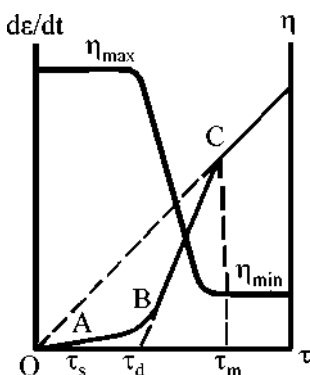


Рис. 2.5  
Кривые течения  
жидкообразных  
структурированных систем

При малых напряжениях наблюдается медленное течение с линейной зависимостью и очень малым наклоном, соответствующим весьма высоким значениям  $\eta$  (участок ОА). Этот участок отвечает такому состоянию, когда структурные элементы при течении разрушаются, причем время их восстановления меньше времени их разрушения. В этом случае течение фактически происходит при неразрушенной структуре. Течение, при кото-

ром структура успевает обратимо восстановиться, принято называть ползучестью. В точке  $A$ , где усилие, развиваемое давлением, достигает величины предельного статического напряжения сдвига  $\tau_s$ , ниже которого тело практически не течет, начинается разрушение структуры и медленное пластическое течение с высокой вязкостью типа ползучести в практически неразрушенной структуре. Величина  $\tau_s$  по смыслу близка к пределу упругости  $\tau_k$ , поскольку при  $\tau < \tau_s$  структурную сетку можно рассматривать как сплошной статический квазиупругий каркас.

Далее с ростом  $\tau$  происходит все большее разрушение структуры, которое, однако, никогда не доходит до конца, так как некоторая доля связей, образующих пространственную сетку, успевает обратимо восстанавливаться в потоке даже при больших скоростях течения. Возникает динамическое равновесие,  $d\varepsilon/dt$  резко возрастает, вязкость уменьшается, и для многих пластичных тел реологическая кривая выходит на линейный участок  $BC$ , отражающий нарастающее разрушение структуры. Закон течения в разрушенной структуре описывается уравнением Шведова — Бингама:

$$\tau = \tau_d + \eta^* \cdot d\varepsilon/dt, \quad (2.21)$$

где  $\tau_d$  — предельное динамическое напряжение сдвига (предел текучести по Бингаму), отвечающее отрезку на оси абсцисс, отсекаемому продолжением прямой  $BC$  и характеризующее усилие, необходимое для разрушения структуры, т. е. прочность структуры;  $\eta^*$  — пластическая вязкость, которая определяется котангенсом угла  $\alpha$  наклона прямой  $BC$  и учитывает ту часть сопротивления деформации, которая пропорциональна скорости сдвига ( $\eta^* \cdot d\varepsilon/dt = \tau - \tau_d$ ). Напряжение как бы разбивается на две составляющие: напряжение, необходимое для разрушения структуры ( $\tau_d$ ), и напряжение, осуществляющее течение ( $\tau - \tau_d$ ); однако фактически оба процесса сосуществуют во времени. Системы с преобладающими пластическими свойствами характеризуются условием  $\tau_d > \tau_s$ , а для упругих систем с хрупким разрывом структуры характерно обратное соотношение:  $\tau_s > \tau_d$  [43]. В точке  $B$ , где кривая



переходит в прямую линию, достигается максимальный предел текучести  $\tau_m$ , который представляет собою то напряжение, при котором структура жидкости разрушается полностью.

Из рисунка 2.5 видно, что значения вязкости могут изменяться на несколько порядков: от  $\eta_{\max}$ , отвечающей полностью неразрушенной структуре (при малых напряжениях сдвига), до  $\eta_{\min}$ , характерной для предельно разрушенной структуры (при больших напряжениях сдвига). Наличие структуры и ее прочность можно оценивать не только пределом текучести  $\tau_d$ , но и разностью ( $\eta_{\max} - \eta_{\min}$ ): чем больше эта разность, тем прочнее структура материала [5], [6].

Следует отметить, что кривые течения могут иметь иной вид: иногда с ростом напряжения наблюдается не уменьшение, а возрастание вязкости. Это явление, открытое Рейнольдсом, получило название **дилатансии**. Дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с большим содержанием дисперсной фазы. Предполагается, что в таких системах частицы собраны в агрегаты, разделенные прослойками воды, в которой они перемещаются сравнительно свободно. С ростом  $\tau$  агрегаты разрушаются до отдельных частиц, которые, сближаясь, формируют между собой прочную пространственную сетку, хотя и менее плотную, чем начальная структура, но все же ограничивающую движение частиц. Увеличение объема приводит к всасыванию жидкости в расширенные участки, при этом возрастает вязкость системы. Поскольку при дальнейшем увеличении напряжения сдвига уже отсутствуют условия для перестройки структуры, вязкость системы снова начинает снижаться [5], [6].

Структурированные системы обладают интересным и важным практическим свойством — **тиксотропией**. Это свойство (явление) объясняется разрывом контактов между частицами, образующими структуру, с последующим обратимым их восстановлением в процессе броуновского движения частиц. Восстановление структуры обычно контролируется по увеличению вязкости системы, поэтому явление тиксотропии можно определить как уменьшение

вязкости системы во времени при наложении нагрузки и постепенный рост вязкости после снятия нагрузки. Чем медленнее восстанавливается структура (увеличивается вязкость) после снятия нагрузки или чем медленнее она разрушается (уменьшается вязкость) при данном напряжении сдвига, тем сильнее выражено явление тиксотропии.

Явление дилатансии весьма нежелательно во многих технологических процессах, поскольку требует повышения расхода энергии на перемешивание, нарушает работу коллоидных мельниц и т. п. Для борьбы с ним необходимо повышать устойчивость системы. Явление тиксотропии часто встречается в природе. Типичные тиксотропные системы — оползни и плавучины, поэтому исследование тиксотропных свойств грунтов очень важно при прокладке дорог и линий метрополитена. Вместе с тем тиксотропия способствует более эффективному проведению ряда технологических операций. Например, при бурении нефтяных скважин глинистые растворы прокачиваются через скважину и промывают ее, унося мелкие частицы выбуренной горной породы. Благодаря тиксотропным свойствам этих растворов предупреждается оседание частиц породы в скважине и, соответственно, заклинивание бурового инструмента при временном прекращении бурения. Глинистый раствор в этих случаях быстро твердеет, удерживая куски породы, и быстро разжижается в момент возобновления работы бура. Другим примером тиксотропных систем могут служить обычные масляные краски. Благодаря тиксотропным свойствам их можно наносить на вертикальные поверхности после механического перемешивания, причем нанесенная краска не стекает в результате быстрого структурирования [1], [5], [6].

### **МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ**

Учитывая важность контроля вязкости, рассмотрим подробнее методы ее измерения.

Раздел физики, посвященный изучению вязкости, называется **вискозиметрией**. Наиболее распространены четыре метода измерения вязкости — *капиллярный метод*,

*метод падающего шарика, ротационный метод и ультразвуковой метод.* В особую группу следует выделить методы измерения микровязкости, основанные на наблюдении броуновского движения ионов или диффузии частиц.

Разнообразие вискозиметров обуславливается широким диапазоном измеряемых значений вязкости (от  $10^{-5}$  Па·с у газов до  $10^{12}$  Па·с у полимеров), а также необходимостью измерения в условиях низких и высоких температур и давлений.

**Методика вискозиметрии, использующая реовискозиметр Hoppler.** Она реализуется в рамках метода падающего шара, скорость падения которого является мерой вязкости. Измерения времени опускания шарика  $t$  при различных величинах нагрузки на плече коромысла  $P$  проводятся ежедневно для исследуемых золей при температуре  $(20 \pm 0,1^\circ\text{C})$  до тех пор, пока золи не переходят в гели. На основе полученных результатов измерений проводится расчет динамической и структурной вязкостей [43].

Величина динамической вязкости  $\eta$  вычисляется по уравнению

$$\eta = \kappa_0 P t, \quad (2.22)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость (Па·с);  $\kappa_0$  — константа мерного сосуда, которая определяется с помощью измерения вязкости дистиллированной воды и составляет 0,004010114;  $P$  — нагрузка на плече коромысла ( $\text{г/см}^2$ );  $t$  — время опускания шарика (с). Для расчета структурной вязкости  $\eta'$  строятся зависимости скорости падения шарика ( $1/t$ ) от приложенной нагрузки  $P$ . Расчеты по графикам проводятся в соответствии с представлениями Бингама о течении структурированных жидкостей. Согласно уравнению Бингама, величина структурной вязкости может быть выражена в конечных разностях, находимых графически:

$$\eta' = \kappa' \frac{\Delta P}{\Delta \left( \frac{1}{t} \right)} = \kappa' \text{ctg} \alpha, \quad (2.23)$$

где  $\kappa'$  — константа;  $\alpha$  — угол наклона прямолинейного участка кривой на графике  $1/t = f(P)$ . Значение константы  $\kappa'$  находят опытным путем, считая, что свежеприго-

товленные растворы являются истинно вязкими жидкостями и для них  $\eta' = \eta$ .

Тогда

$$\kappa' = \frac{\eta}{\operatorname{ctg} \alpha}. \quad (2.24)$$

Зная  $\kappa'$  и определив из графиков  $1/t = f(P)$  значение  $\operatorname{ctg} \alpha$ , рассчитывают значения структурной вязкости  $\eta'$  в зависимости от времени жизни золя  $\tau$ :

$$\eta'_\tau = \kappa' \operatorname{ctg} \alpha, \quad (2.25)$$

где  $\eta'$  — структурная вязкость (Па·с);  $\tau = 1, 2, \dots, m$  — время жизни золя (сут).

По расчетным данным строят кривые изменения динамической ( $\eta$ ) и структурной ( $\eta'$ ) вязкостей зольей во времени ( $\tau$ ), с помощью которых определяют технологические характеристики зольей: время гелеобразования и устойчивость, т. е. способность сохранять свою однородность (отсутствие осадка и расслоений) и подвижность (уменьшение текучести) в течение некоторого промежутка времени.

**Методика вискозиметрии, использующая ротационный вискозиметр «Реотест 2.1».** Для более глубоких реологических исследований зольей используют структурный ротационный вискозиметр с коаксиальными цилиндрами «Реотест 2.1». Этот прибор отличается более широкими диапазонами измерения напряжения сдвига, скорости деформации (градиента скорости сдвига) и вязкости. Исследуемый материал помещается в кольцевой зазор между двумя коаксиальными цилиндрами. Наружный (неподвижный) цилиндр диаметром  $R$  выполнен в качестве измерительной емкости. В него помещается измеряемый материал. Внутренний цилиндр радиусом  $r$  и длиной  $l$ , вращающийся с угловой скоростью  $\omega$ , соединен через измерительный вал с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой является мерой вращающего момента  $M$ , действующего на внутреннем цилиндре. Отклонение пружины воспроизводится потенциометром, включенным в мостовую схему, причем изменение тока, текущего по диагонали мостовой схемы и измеряемого при помощи

индикаторного прибора, пропорционально вращающему моменту  $M$  пружины и, соответственно, напряжению сдвига в кольцевом зазоре цилиндрического измерительного устройства.

Для характеристики реологических свойств исследуемого материала записывают кривые течения и определяют зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига. С этой целью измерения начинают с низких значений градиента скорости сдвига и делают соответствующие отсчеты по индикаторному прибору. Повышение градиента скорости сдвига осуществляют путем увеличения числа оборотов измерительного цилиндра.

Измеренные значения и реологические параметры взаимосвязаны.

Напряжение сдвига  $\tau_s$ , действующее в исследуемом материале, определяется по уравнению

$$\tau_s = z \cdot \alpha, \quad (2.26)$$

где  $\tau_s$  — напряжение сдвига ( $10^{-1}$  Па);  $z$  — константа цилиндра ( $10^{-1}$  Па/дел. шкалы). Значения  $z$  указываются в документации (например: 5,7 и 55,7 для I и II диапазонов напряжений сдвига соответственно (система цилиндров  $S/S_1$ ,  $R/r = 1,02$ ));  $\alpha$  — значение, снятое со шкалы индикаторного прибора (деления шкалы).

Скорость сдвига  $\varepsilon'$  ( $\text{с}^{-1}$ ), которую часто называют «скоростью деформации», указывает градиент скорости в кольцеобразном зазоре. Этот градиент, зависящий от геометрических размеров цилиндрической системы и пропорциональный числу оборотов вращающегося цилиндра, указывается в документации (например, для используемой нами системы  $S/S_1$  диапазон  $\varepsilon'$  составляет 0,3–1312  $\text{с}^{-1}$  — минимальное и максимальное значения скорости деформации соответственно).

Динамическая вязкость  $\eta$  связана с напряжением сдвига и скоростью деформации уравнением

$$\eta = \frac{\tau_s}{\varepsilon'} \cdot 100, \quad (2.27)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость (мПа·с);  $\tau_s$  — напряжение сдвига ( $10^{-1}$  Па);  $\varepsilon'$  — скорость деформации ( $\text{с}^{-1}$ ).

По расчетным данным строятся кривые течения в следующих координатах: напряжение сдвига ( $\tau_s$ ) от скорости сдвига ( $\dot{\epsilon}'$ ) и динамическая вязкость ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau_s$ ). Для оценки тиксотропных свойств золя получают зависимость  $\tau_s = f(\dot{\epsilon}')$  при изменении скорости сдвига от минимального значения до максимального, а затем соответствующую зависимость при снижении нагрузки (кривые гистерезиса).

При этом определяются основные реологические параметры, которые позволяют характеризовать вязкость и прочностные свойства исследуемых зольей. При минимальном значении скорости деформации  $\dot{\epsilon}' = 0,3 \text{ с}^{-1}$  в процессе прямого хода (нагрузка) и обратного хода (разгрузка) получают эффективные напряжения сдвига (или статические предельные напряжения сдвига)  $\tau_{s(\text{пр})}$  и  $\tau_{s(\text{об})}$  соответственно. По кривым течения  $\tau_s = f(\dot{\epsilon}')$  определяют предельное динамическое напряжение сдвига (предел текучести по Бингаму) —  $\tau_1$ , отвечающее отрезку на оси абсцисс ( $\tau_s$ ), отсекаемому продолжением прямолинейного участка кривой. Величина  $\tau_s$  характеризует усилие, необходимое для начального разрушения структуры (начало текучести), а величина  $\tau_1$  характеризует то усилие, которое затрачивается на разрушение структуры в текущей жидкости. Также определяют эффективные вязкости: при малых напряжениях сдвига эффективная вязкость имеет наибольшее значение, равное  $\eta_0$  (вязкость практически неразрушенной структуры); при больших напряжениях сдвига эффективная вязкость уменьшается до минимального значения  $\eta_{\text{min}}$  (вязкость практически разрушенной структуры).

## ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Дайте определение коллоидной химии.
2. Что такое дисперсные системы?
3. По каким принципам классифицируют дисперсные системы? Приведите примеры.
4. Что является основной характеристикой дисперсной системы?
5. Что такое мицелла? Приведите схему ее строения.

6. Назовите методы получения коллоидных золей. Приведите примеры.
7. Что понимают под устойчивостью дисперсных систем? Какие виды устойчивости вы знаете?
8. Какие поверхностные силы вы знаете? Чем принято характеризовать действие поверхностных сил?
9. Какие теории устойчивости вы знаете? В чем их отличие?
10. В чем сущность теории ДЛФО? Кем она была разработана?
11. Что является важнейшей характеристикой структурированных дисперсных систем?
12. Что такое периодические коллоидные структуры? Как они образуются?
13. Какие поверхностные силы определяют равновесные расстояния между частицами в дисперсиях, каковы условия их коагуляции, число и прочность образующихся между ними связей?
14. Что такое реологические свойства?
15. Что такое вискозиметрия? Какие методы измерения реологических свойств дисперсных систем вы знаете?
16. Чем отличается вязкость структурированных систем от вязкости ньютоновых жидкостей? Опишите кривые течения жидкообразных структурированных систем.
17. В чем выражается явление дилатансии?
18. Что такое тиксотропия?

## ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 2

1. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии. — М. : Химия, 1976. — 512 с.
2. *Ефремов, И. Ф.* Периодические коллоидные структуры. — Л. : Химия, 1971. — 192 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. — М. : Химия, 1986. — 216 с.
4. *Голикова, Е. В., Черноберезский, Ю. М.* О роли граничных слоев в агрегативной устойчивости дисперсий гидрофильных частиц // Вода в дисперсных системах. — М. : Химия, 1988. — С. 169–187.
5. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М. : Химия, 1988. — 464 с.
6. *Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии : учебник для вузов. 3-е изд. — СПб. : Химия, 1995. — 400 с.

7. *Сумм, В. Д., Иванова, Н. И.* Объекты и методы коллоидной химии в нанотехнологии // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 11. — С. 995–1007.
8. *Щукин, Е. А., Перцов, А. В., Амелина, Е. А.* Коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 2004. — 445 с.
9. Коллоидно-химические основы нанонауки / под ред. акад. А. П. Шпака и проф. З. Р. Ульберга. — Киев: Академперіодика, 2005. — 466 с.
10. Поверхностные явления и дисперсные системы: Краткий конспект лекций по курсу / сост. проф., д. х. н. В. Ф. Марков; Екатеринбург: УПИ, 2006. — 162 с.
11. *Ребиндер, П. А.* Избранные труды. — М.: Наука, 1978–1979. — Т. 1 и 2. — 393 с.
12. *Дерягин, Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М.: Наука, 1986. — 206 с.
13. *Дерягин, Б. В., Чураев, Н. В., Муллер, В. М.* Поверхностные силы. — М.: Наука, 1985. — 398 с.
14. *Чураев, Н. В.* Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, № 1. — С. 26–38.
15. *Чураев, Н. В., Соболев, В. Д.* Поверхностные силы в нанодисперсиях // Коллоид. журн. — 2005. — Т. 67, № 6. — С. 839–843.
16. *Лифшиц, Е. М.* Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // ЖЭТФ. — 1955. — Т. 29, № 1. — С. 94–112.
17. *Дзялошинский, И. Е., Лифшиц, Е. М., Питаевский, Л. П.* Ван-дер-Ваальсовы силы в жидких пленках // ЖЭТФ. — 1959. — Т. 37, № 2. — С. 229–243.
18. *Fernandes-Varea, R. R., Garcia-Molina, R.* Hamaker Constants of Systems Involving Water Obtained from a Dielectric Function That Fulfills the f Sum Rule // J. Colloid Interface Sci. — 2000. — V. 231, N 2. — P. 394–397.
19. *Dagastine, R. R., Prieve, D. C., White, L. R.* The Dielectric Function for Water and Its Application to van der Waals Forces // J. Colloid Interface Sci. — 2000. — V. 231, N 2. — P. 351–358.
20. *Bergstrom, L.* Hamaker constants of inorganic materials // Adv. Colloid Interface Sci. — 1997. — V. 70. — P. 125–169.
21. *Leong, Y. K., Ong, B. C.* Critical zeta potential and the Hamaker constant of oxides in water // Powder Technology. — 2003. — V. 134, N 3. — P. 249–254.
22. *Chen, D. Y. C., Pashley, R. M., White, R. L.* A simple algorithm for the calculation of the electrostatic repulsion between identical charged surfaces in electrolyte // J. Colloid Interface Sci. — 1980. — V. 77, N 1. — P. 283–285.
23. *Dukhin, S. S.* Non-equilibrium electric surface phenomena // Adv. Colloid Interface Sci. — 1993. — V. 44. — P. 1–134.
24. *Чураев, Н. В.* Тонкие слои жидкостей // Коллоид. журн. — 1996. — Т. 58, № 5. — С. 725–737.
25. *Голикова, Е. В.* Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  / Е. В. Голикова,



- О. М. Рогоза, Д. М. Шелкунов и [и др.] // Коллоид. журн. — 1995. — Т. 57, № 1. — С. 25–29.
26. Голикова, Е. В. Роль структурной составляющей энергии взаимодействия частиц в устойчивости водных дисперсий кристаллического кварца в кислой области pH / Е. В. Голикова, Ю. М. Чернобережский, О. М. Иогансон [и др.] // Коллоид. журн. — 2003. — Т. 65, № 4. — С. 460–467.
27. Чураев, Н. И. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок // Коллоид. журн. — 1984. — Т. 46, № 2. — С. 303–313.
28. Marcelja, S., Radiu, N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. — 1976. — V. 42, N 1. — P. 129–130.
29. Israelashvili, J. M., Pashley, R. M. Measurement of the hydrobic interaction between two hydrophobic surface in aqueous electrolyte solutions // J. Colloid Interface. Sci. — 1984. — V. 98, N 2. — P. 500–514.
30. Ликлема, Й., Флеер, Г., Схейтъянс, И. И. Вклад адсорбированных полимеров в устойчивость коллоидных систем // Коллоид. журн. — 1987. — Т. 49, № 2. — С. 211–216.
31. Баран, А. А. Полимерсодержащие дисперсные системы. — Киев : Наукова думка, 1986. — 201 с.
32. Дерягин, Б. В. Теория взаимодействия частиц в присутствии двойных электрических слоев и агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов и дисперсных систем // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1937. № 5. — С. 1153–1164.
33. Дерягин, Б. В., Ландау, Л. Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ. — 1945. — Т. 15, № 11. — С. 663–682.
34. Дерягин, Б. В. Устойчивость коллоидных систем // Успехи химии. — 1979. — Т. 48, № 4. — С. 675–721.
35. Verwey, E. J., Overbeek, J. Th. C. Theory of the stability of lyophobic colloids. Amsterdam : Elsevier Publ. Co. — 1948. — 321 p.
36. Hogg, R., Healy, T. W., Furstenuau, D. W. Mutial coagulation of colloid dispersions // Trans. Faraday Soc. — 1966. — V. 62. — P. 1638–1651.
37. Зоннтаг, Г., Штрэнге, К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л. : Химия, 1973. — 451 с.
38. Oshima, H. J., Healy, T. W., White, L. R. Improvement on Hogg-Healy-Fuerstenau formulas for the interaction on dissimilar double layers // J. Colloid. Interface Sci. — 1982. — V. 89, N 2. — P. 484–493.
39. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. Structural component of disjoining pressure // J. Colloid Interface Sci. — 1974. — V. 49, N 2. — P. 249–255.
40. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // J. Colloid Interface Sci. — 1985. — V. 103, N 2. — P. 542–553.
41. Дерягин, Б. В., Старов, В. М., Чураев, Н. В. Адсорбционная составляющая расклинивающего давления при высоких энер-

- гиях адсорбции // Коллоид. журн. — 1976. — Т. 38, № 3. — С. 449–453.
42. *Smithan, J. B., Evans, R., Napper, D. H.* Analytical theories of the steric stabilization of colloidal dispersions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1.* — 1975. — V. 71, N 2. — P. 285–297.
43. *Григоров, О. Н.* Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина [и др.] — Л. : Химия, 1964. — 332 с.

ГЛАВА 3

# **ПОЛИМЕРНЫЕ ЗОЛИ. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ. ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ**

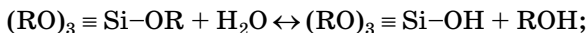
## **3.1. ПОЛИМЕРНЫЕ ЗОЛИ. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ**

**В** основе золь-гель процессов, которые протекают в полимерных золях, синтезируемых из алкоксисоединений, лежит реакция гидролитической поликонденсации. Эта реакция является важнейшей в синтезе элементоорганических полимеров с главными цепями молекул, построенными из атомов элемента и кислорода. Источником кислорода при образовании связей типа «элемент — кислород» в процессе гидролитической поликонденсации является вода. В первой фазе гидролиза образуются гидроксил-производные элементоорганических соединений, в которых гидроксил связан непосредственно с элементом. Эти соединения в дальнейшем претерпевают поликонденсацию и образуют главную цепь полимерной молекулы, построенную из атомов элемента и кислорода [1].

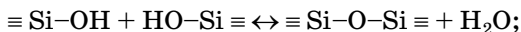
При гидролизе алкоксисоединений кремния, и в частности  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , расщепляются связи  $\text{Si}-\text{OR}$  с образованием силанолов  $\text{Si}-\text{OH}$ , которые очень неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , являющихся основным структурным элементом полисилоксанов, формирующих сетку неорганического полимера. Для алкоксисоединений кремния есть три основополагающие реакции, протекающие в золь-гель системах

и ответственные за процессы структурообразования в золях [1]–[3]:

- гидролиз с образованием силанолов:



- конденсация с образованием латентной воды при взаимодействии силанолов (ангидроконденсация):

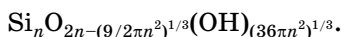


- конденсация спирта при взаимодействии силанолов с алкоксисоединениями:



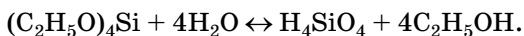
где  $R$  — алкильные группы  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ .

Продукты реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС отличаются сложностью строения и могут представлять собой линейные полимерные молекулы большой длины типа  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{2n+2}$  или трехмерные (сферические) высокополимерные структуры типа



Б. Йолдас [4] изобразил некоторые варианты продуктов гидролиза алкоксисоединений — линейные и планарные олигомеры (рис. 3.1).

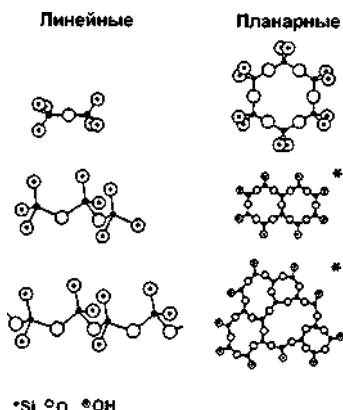
В предельном случае, если предположить, что реакция гидролиза ТЭОС идет до конца, ее можно представить в следующем виде:



Константа равновесия этой реакции вычисляется по формуле

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^4}{[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}.$$

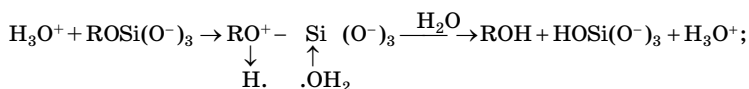
По мере протекания гидролиза ТЭОС равновесие сильно смещается вправо. Для сдвига его влево и замедления скорости реакции гидролиз ТЭОС обычно осуществляют в присутствии этанола. Однако процесс гидролиза ТЭОС, особенно при  $\text{pH} < 7$ , не происходит до конца ни при  $20^\circ\text{C}$ , ни при  $50^\circ\text{C}$ .



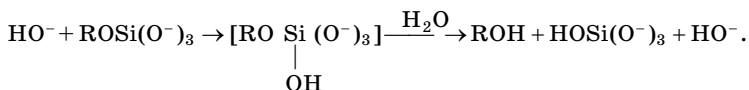
**Рис. 3.1**  
Структура продуктов  
гидролитической  
поликонденсации  
тетраалкоксисиланов  
(\* — вертикальные связи  
и OH-группы не показаны)

Механизм протекания реакции и состав образующихся продуктов тесно связаны с концентрацией ТЭОС, количеством воды, природой и количеством растворителей, кислотностью среды (кислый катализатор или щелочной). Процесс гидролиза ТЭОС, в зависимости от вида катализатора, может быть представлен в виде следующих реакций [6]:

- **в кислой среде** электрофильный ион гидроксония атакует кислородный атом алкоксигруппы с образованием четырехцентрового переходного комплекса:



- **в щелочной среде** реакция инициируется нуклеофильной атакой иона гидроксидла на центральный атом кремния:



Кремнезоли на основе ТЭОС являются неустойчивыми системами. По мере углубления гидролиза и поликонденсации ТЭОС происходит структурирование золя, сопровождающееся повышением вязкости и завершающееся переходом в гель. Авторы [3] и [7] схематически предста-

вили процесс гелеобразования в кремнезолях  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  в зависимости от условий гидролитической поликонденсации (рис. 3.2).

В *кислых условиях* при низком содержании воды ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Si} < 5$ ) в кремнезолях образуются линейные слаборазветвленные полимеры, которые в результате переплетения и перекрестного связывания приводят к гелеобразованию с формированием слаборазветвленной полимерной сетки. Такие гели представляют собой системы с фрактальной типом структурной организации, а именно массовые фракталы.

В *щелочных условиях* при высоком содержании воды ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Si} > 7$ ) образуются высокоразветвленные кластеры, которые связываются друг с другом с формированием трехмерной пространственной сетки (подобно формированию коллоидных гелей). В данном случае гели представляют собой поверхностные фракталы, в отличие от коллоидных гелей, которые являются нефрактальными структурами при рассмотрении областей с размерами, превышающими размеры ячеек сети.

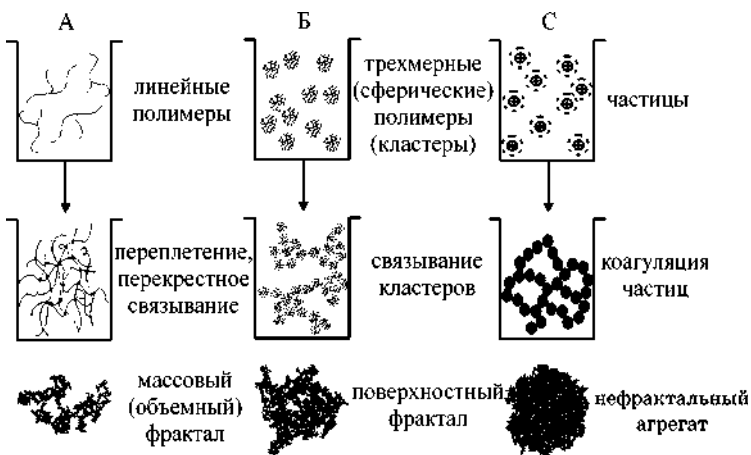
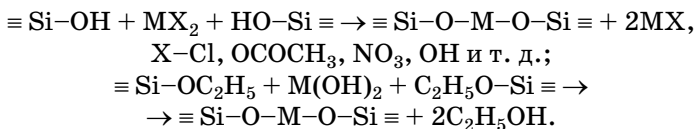


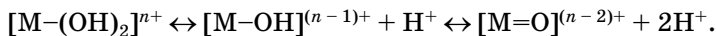
Рис. 3.2

Тип полимеров, гелеобразование и фрактальная организация в полимерных золь-гель системах (А — в кислой среде; Б — в щелочной среде) и в коллоидных золь-гель системах (С)

Особенность золь-гель систем, которые наиболее интересны для микро- и нанoeлектроники, состоит в том, что золи на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде, могут быть модифицированы одним или несколькими соединениями (например, водорастворимыми солями или кислотами). В результате формируется неорганический полимер со структурой ультратонкой сетки по типу «гость — хозяин». При этом в ходе реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС формируется ультратонкая кремнеземная сетка (матрица) — «хозяин», а неорганические вещества являются прекурсорами для модификаторов сетки (катионов металлов или неметаллов) — «гостями», которые придают матрице необходимые свойства. Согласно М. Г. Воронкову с соавторами [8]–[11], внедрение гетероатомов в полисилоксановый скелет можно проиллюстрировать (на примере соединений двухвалентного элемента М) следующими схемами:



В кремнезолях на основе ТЭОС, содержащих модифицирующие соединения, помимо реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС могут протекать реакции взаимодействия модификаторов с водой и органическими растворителями. В водных растворах солей переходных металлов (М), в зависимости от заряда катионов металлов, их координационного числа и электроотрицательности, а также от pH среды, в некомплексообразующих водных средах в равновесии могут находиться три типа лиганд: аква-, гидроксо- и оксо- [3]:



В результате конденсации продуктов гидролиза и сольволиза солей и неорганических кислот, как и в случае алкоксисоединений, могут образовываться димеры, тримеры и другие поликатионные олигомеры. Формируются два типа мостиковых связей, обеспечивающих возмож-

ность образования олигомеров в водных растворах солей металлов: оксо-связи ( $-O-$ ) между двумя металлическими центрами и водородные связи за счет  $OH$ -группы.

В водно-спиртовых средах возможно образование солевых типов  $M_nX_m \cdot C_2H_5OH$  (где  $M$  — катион, а  $X$  — анион легирующей соли). На разных стадиях гидролиза в равновесии могут находиться продукты сольватации и гидролиза. Не исключено образование группировок типа  $Si-O-M$ . Однако подобные связи в водно-спиртовых растворах при  $pH < 7$  легко гидролизуются (например, в ксерогелях и пленках, образованных из золей на основе водно-спиртовых растворов  $Si(OC_2H_5)_4$  и  $H_3BO_3$  и не подвергнутых термической обработке, связи  $Si-O-B$  практически отсутствуют).

Природа модифицирующей примеси и ее концентрация оказывают существенное влияние на процессы структурообразования в золях на основе ТЭОС. В зависимости от этого изменяется скорость реакций, а также структура сетки образующегося неорганического полимера. Однако результаты систематических исследований по оптимизации условий гидролитической поликонденсации ТЭОС в присутствии нескольких модифицирующих примесей (соли или кислоты) практически отсутствуют в литературе. Поэтому проведение таких исследований и выработка на их основе рекомендаций по синтезу многофункциональных модифицированных силикатных покрытий, востребованных в микро- и наноэлектронике, электротехнике и других областях, представляется актуальной задачей [13]–[16].

Проиллюстрируем протекание процесса гелеобразования в многокомпонентных золь-гель системах на примере кремнезоля на основе ТЭОС, модифицированного  $Al(NO_3)_3$  и  $Co(NO_3)_2$  [17]. Кремнезоли ТЭОС являются типичными структурированными системами, поэтому для изучения золь-гель перехода широко используются данные реологических измерений. Исследование структурообразования кремнезолей проводили с использованием инструментальной методики определения динамической вязкости, основанной на использовании реовискозиметра Hoppler. По-



лученные кривые изменения структурной вязкости во времени  $\eta' = f(\tau)$  представлены на рисунке 3.3.

Характер изменения вязкости у всех пяти кремнезольей общий и включает три временных периода. Поначалу (первые 5–14 дней после приготовления, в зависимости от состава кремнезольей) структурная вязкость растет монотонно и очень медленно (практически не меняется), что отражает определенную устойчивость золь-гель систем 1–5 (первый временной период), а сами они представляют собой гомогенные и подвижные растворы. Как видно из рисунка 3.3, для кремнезольей 1 и 2, отличающихся содержанием воды, стабильное состояние наблюдается в течение 14 дней, а значения вязкости в этот период изменяются в интервалах 5,6–8,8 сП и 4,7–6,8 сП соответственно.

В то же время введение в кремнезольи неорганических модификаторов при одинаковом соотношении воды и ТЭОС

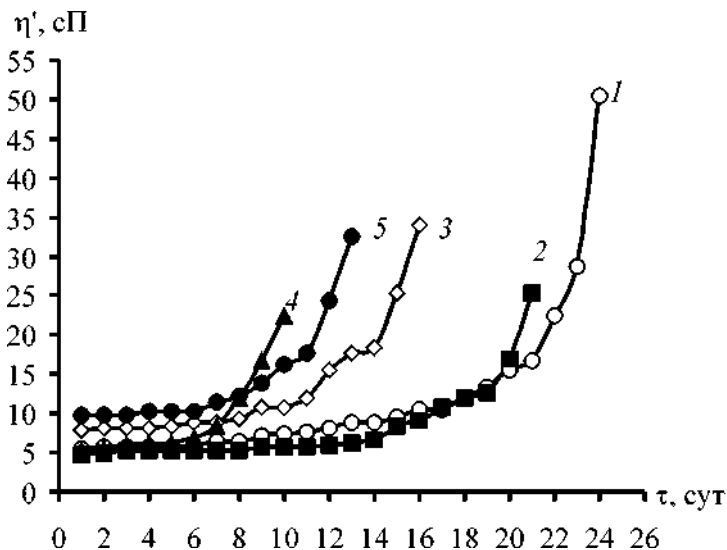


Рис. 3.3

Кривые изменения структурной вязкости кремнезольей на основе  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  во времени:

1 — кремнезоль первой стадии гидролиза; кремнезольи второй стадии гидролиза;  
2 — кремнезоль с избытком воды; 3 — кремнезоль, модифицированный  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ;  
4 — кремнезоль, модифицированный  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; 5 — кремнезоль, модифицированный  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

существенно снижает их устойчивость. Так, для кремнезоля 3, модифицированного  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , стабильное состояние наблюдается в течение 8 суток ( $\eta' \sim 7,9\text{--}9,3$  сП), для кремнезоля 4, модифицированного  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , — в течение 5 суток ( $\eta' \sim 5,2\text{--}6,3$  сП), а для кремнезоля 5, модифицированного смесью этих солей, — в течение 6 суток ( $\eta' \sim 9,8\text{--}10,3$  сП). Затем наступает второй период, для которого характерно постепенное возрастание вязкости в течение 2–5 суток, снижение подвижности кремнезольей и достижение критических значений:  $\eta' \sim 16,8$  сП; 12,7 сП; 18,5 сП; 8,4 сП; 17,8 сП для кремнезольей 1, 2, 3, 4, 5 соответственно. И наконец, в третий временной период вязкость скачкообразно увеличивается до  $\eta' \sim 50,4$  сП; 25,3 сП; 33,9 сП; 22,4 сП; 32,6 сП для кремнезольей 1, 2, 3, 4, 5 соответственно, в результате чего происходит резкое снижение текучести кремнезольей, и спустя сутки образуются гели.

Сопоставление зависимостей роста структурной вязкости и среднего размера агрегатов в кремнезоле (данные просвечивающей электронной микроскопии), позволило выделить три этапа золь-гель процесса, схематически изображенные на рисунке 3.4.

Сразу после приготовления кремнезоль представляет собой раствор гидролизированных форм катионов (аква- и гидроксокомплексы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]$ ,  $[\text{Co}(\text{OH})_x\text{O}_y]$ ) [18] и мономеров  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Последние по мере старения раствора постепенно начинают полимеризоваться с формированием кластеров кремнеполимеров, которые контактируют друг с другом, но не образуют прочных агрегатов. Это вызывает незначительное повышение вязкости, но кремнезоли при этом представляют собой устойчивые во времени (гомогенные и подвижные) растворы (*первый этап*).

Дальнейшее старение приводит к формированию все большего числа таких кластеров, их накоплению в золе и агрегированию с образованием микрогелевых структур. В результате этих процессов золь-гель системы приобретают известную механическую прочность, обнаруживают уменьшение текучести (подвижности) и заметное возрастание вязкости (*второй этап*). Резкий скачок вяз-

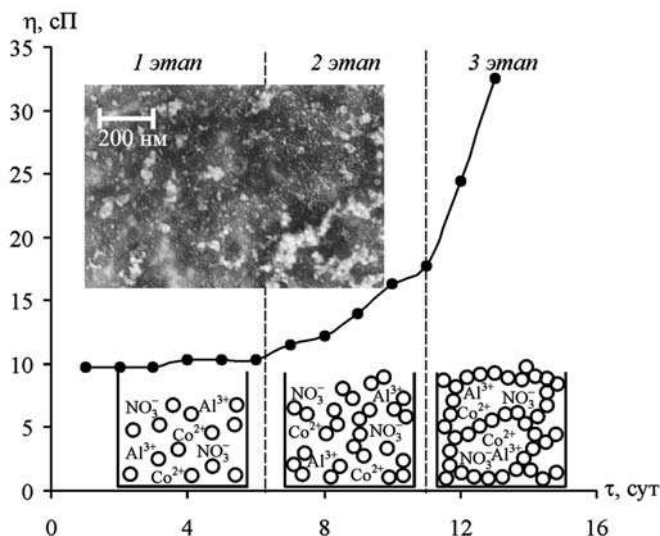


Рис. 3.4

Схематическое изображение этапов гелеобразования кремнезоля на основе  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , модифицированного  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (приведено ПЭМ — изображение этого кремнезоля на вторые сутки его созревания)

кости свидетельствует о том, что происходит связывание микрогелевых структур друг с другом по всему объему системы в непрерывную пространственно-структурную сетку, и золь переходит в гель (*третий этап*).

Для количественного описания наблюдаемого поведения кремнезольей были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  — как по классической теории ДЛФО, учитывающей действие только Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания, так и по обобщенной теории ДЛФО с привлечением представлений о структурных силах, обусловленных перекрытием граничных сольватных слоев у поверхности частиц [19]–[21]. До настоящего времени [17] эти теории практически не использовались для количественного описания поведения нетрадиционных для коллоидной химии кремнезольей на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде, в том числе в присутствии модифицирующих веществ —  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Расчет энергии

парного взаимодействия частиц по теориям ДЛФО в этом случае осложняется рядом факторов, в частности, присутствием небольших количеств непрореагировавшего ТЭОС, сложным составом дисперсионной среды (водно-этанольная смесь), высокими концентрациями вводимых модификаторов, приближенной оценкой величин электрокинетических потенциалов. При расчете энергии взаимодействия частиц в кремнезолях на основе ТЭОС было принято допущение о том, что эти частицы достаточно плотны, и их дисперсионное взаимодействие аналогично взаимодействию частиц аморфного кремнезема такого же размера. По этим причинам расчеты имеют приближенный (оценочный) характер.

При исследовании кремнезоля на основе ТЭОС с содержанием 45 мол.  $\text{H}_2\text{O}$ /1 мол.  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  было обнаружено, что электрофоретическая подвижность частиц и, следовательно, электрокинетический потенциал равны нулю. Этот факт можно объяснить тем, что pH золя был близок к 2. Размер элементарных частиц  $\text{SiO}_2$  в кремнезоле принимался равным 5 нм, что соответствует концентрации частиц  $3,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Результаты расчета потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  ( $V$ ) в кремнезоле с избытком воды от расстояния между ними ( $h$ ) приведены на рисунке 3.5.

Кривой 1 соответствуют данные расчета  $V$  по классической теории ДЛФО без учета структурных сил отталкивания, кривым 2 и 3 — данные расчета с учетом последних по обобщенной теории ДЛФО. При расчете использовались литературные значения параметров структурной составляющей как для плавленого кварца в нейтральной среде pH ~ 6–7 ( $K = 10^6 \text{ Дж/м}^3$  и  $l = 1,4 \text{ нм}$ ) — кривая 2, так и для аморфного  $\text{SiO}_2$  в кислой среде pH ~ 2 ( $K = 10^7 \text{ Дж/м}^3$  и  $l = 2 \text{ нм}$ ) — кривая 3.

Как видно из рисунка 3.5, применение классической теории ДЛФО не описывает экспериментально наблюдаемую устойчивость кремнезоля (кривая 1). На всех расстояниях между частицами преобладают только силы притяжения, и, следовательно, в кремнезоле должна наблю-

даться быстрая коагуляция. Расчет по обобщенной теории ДЛФО при параметрах структурной компоненты  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> и  $l = 1,4$  нм дает суммарную кривую с невысоким потенциальным барьером на близких расстояниях между частицами (около  $2 kT$ ) и незначительным дальним потенциальным минимумом глубиной менее сотой доли  $kT$  (рис. 3.5, кривая 2). Эта кривая также не описывает наблю-

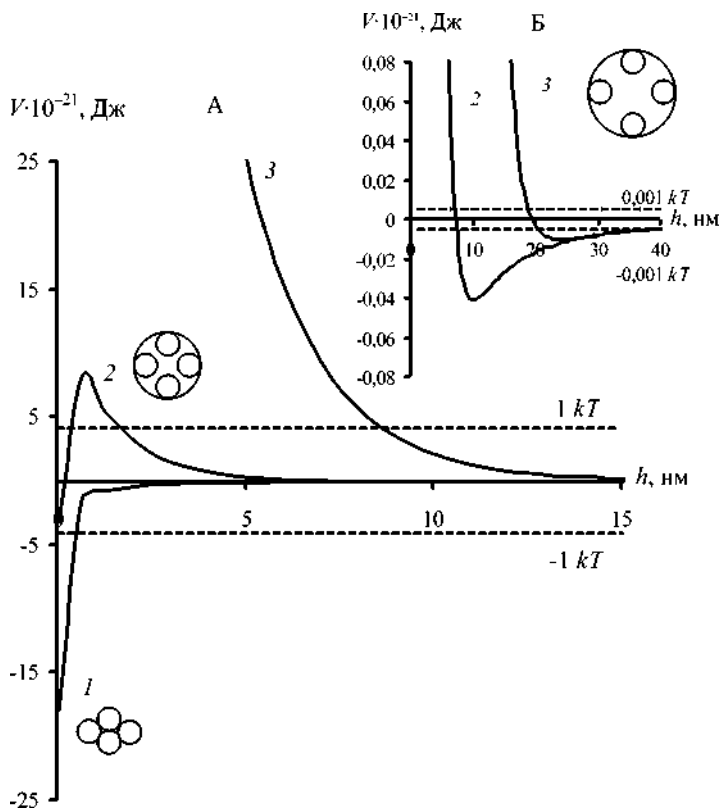


Рис. 3.5

Зависимость потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  в кремнезоле на основе  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  с избытком воды от расстояния между ними:

1 — без учета структурной составляющей  $K = 0$  Дж/м<sup>3</sup>; 2 — с учетом структурной составляющей  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>,  $l = 1,4$  нм; 3 — с учетом структурной составляющей  $K = 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>,  $l = 2$  нм. А — общий вид; Б — увеличенный участок с потенциальными ямами.

даемую устойчивость кремнезоля. В данном случае частицы сближаются в броуновском движении до наименьшего возможного расстояния (доли нм), поскольку высота барьера и глубина второго минимума невелики и попадают в первый минимум, где в итоге приходят в непосредственное соприкосновение с образованием агрегатов (необратимая коагуляция).

Расчет при параметрах структурной компоненты  $K = 10^7$  Дж/м<sup>3</sup> и  $l = 2$  нм дает суммарную кривую с очень высоким потенциальным барьером на малых расстояниях между частицами, превышающим десятки  $kT$  и еще более незначительным по глубине дальним потенциальным минимумом глубиной менее тысячной доли  $kT$  (рис. 3.5, кривая 3). Это случай агрегативно устойчивой системы, поскольку наличие высокого потенциального барьера препятствует образованию агрегатов при броуновском столкновении частиц, что вполне соответствует наблюдаемому стабильному состоянию кремнезоля.

Рассмотрение межчастичных взаимодействий в кремнезолях и суспензиях на основе теорий ДЛФО обычно ограничивается рассмотрением только двух дисперсных частиц. Это упрощение достаточно хорошо подходит для очень разбавленных золей, в которых процесс коагуляции в основном определяется парными взаимодействиями. В концентрированных золях к этой паре могут присоединяться другие частицы с образованием тройников и более сложных структур, поэтому необходимо принимать во внимание коллективное взаимодействие частиц, строгий количественный расчет которого в настоящее время еще не разработан. В качестве первого приближения при учете коллективного взаимодействия частиц был использован метод построения суммарных потенциальных кривых взаимодействия трех частиц [22]–[24]. В простейшем случае [24], эти кривые строились при условии, что взаимодействие происходит только между фиксированными частицами (1 и 2), а третья пробная является точечной. Аналогичным образом построенные кривые потенциальной энергии взаимодействия трех частиц от расстояния между ними в золе 2 приведены на рисунке 3.6. Расчет

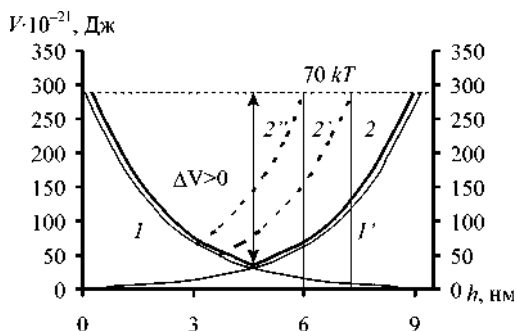


Рис. 3.6

Зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  в кремнезоле на основе  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  с избытком воды от расстояния между ними при учете коллективного взаимодействия (с учетом структурной составляющей  $K = 10^7 \text{ Дж/м}^3$ ,  $l = 2 \text{ нм}$ ). 1 и 1' — зависимости энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  исходного кремнезоля (2), 2 — зависимость энергии коллективного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  исходного кремнезоля (2); 2' и 2'' — схематические зависимости энергии коллективного взаимодействия частиц, соответствующие изменению состояния кремнезоля в процессе старения.

среднего межчастичного расстояния в золях  $d$  дал значение порядка 9 нм.

На рисунке 3.6 кривая 1', характеризующая парное взаимодействие частиц кремнезоля 2, зеркально симметрична кривой 1. Суммирование этих двух кривых приводит к суммарной кривой 2 с узким и сравнимым по ширине с диаметром частиц кремнезоля минимумом в области положительных значений энергии.

Наличие минимума вызывает взаимную фиксацию частиц  $\text{SiO}_2$  на определенных расстояниях, при которой они не могут ни разойтись, ни сблизиться вплотную и совершают только колебательные движения. Такая картина определяет наблюдаемое устойчивое состояние золя в первые несколько суток после приготовления. С течением времени в системе, прежде всего в результате испарения, происходит сближение и взаимодействие частиц с образованием тактоидных агрегатов, что сопровождается медленным возрастанием вязкости (рис. 3.6, кривые 2', 2''). По мере дальнейшего старения кремнезоля, происходит еще большее сближение частиц, что ведет к постепенному

образованию пространственно-структурной сетки и ее сжатию. С определенного момента можно говорить об образовании геля с достаточно плотной коагуляционно-пространственной структурой. Образующуюся периодическую коллоидную структуру (ПКС) относят к ПКС второго рода с минимумом энергии взаимодействия частиц в области положительных значений [24]. Однако в отличие от обычно встречающихся ПКС второго рода, структура исследуемого золя обусловлена преобладанием положительных структурных сил отталкивания граничных сольватных слоев над отрицательными дисперсионными силами  $1'$ .

Для характеристики устойчивости кремнезоля, модифицированного  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , проводились оценочные расчеты энергии взаимодействия частиц в растворах с ионной силой 0,8 М. Результаты расчета зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  ( $V$ ) от расстояния между ними ( $h$ ) в модифицированном кремнезоле приведены на рисунке 3.7.

Кривой 1 соответствуют данные расчета  $V$  по классической теории ДЛФО без учета структурных сил отталкивания, кривым 2 и 3 — данные расчета по обобщенной теории ДЛФО с учетом последних, которые принимались равными  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> и  $l = 1,4$  нм и  $K = 10^7$  Дж/м<sup>3</sup> и  $l = 2$  нм соответственно. Оценка энергии парного взаимодействия частиц в кремнезоле после добавления концентрированных растворов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , когда частицы приобретают положительный заряд ( $\zeta \approx +15$  мВ), показывает, что и в этом случае определяющую роль в устойчивости кремнезоля играют структурные силы, обусловленные перекрытием граничных сольватных слоев у поверхности частиц. При этом наблюдаемое стабильное состояние кремнезоля описывается кривой 3 с расчетными параметрами  $K = 10^7$  Дж/м<sup>3</sup> и  $l = 2$  нм. Картина коллективного взаимодействия качественно не меняется. В этом случае также образуется ПКС второго рода с минимумом энергии взаимодействия частиц в области положительных значений, обусловленным преобладанием положительных структурных сил отталкивания граничных сольватных слоев над отрицательными дисперсионными силами. Сни-



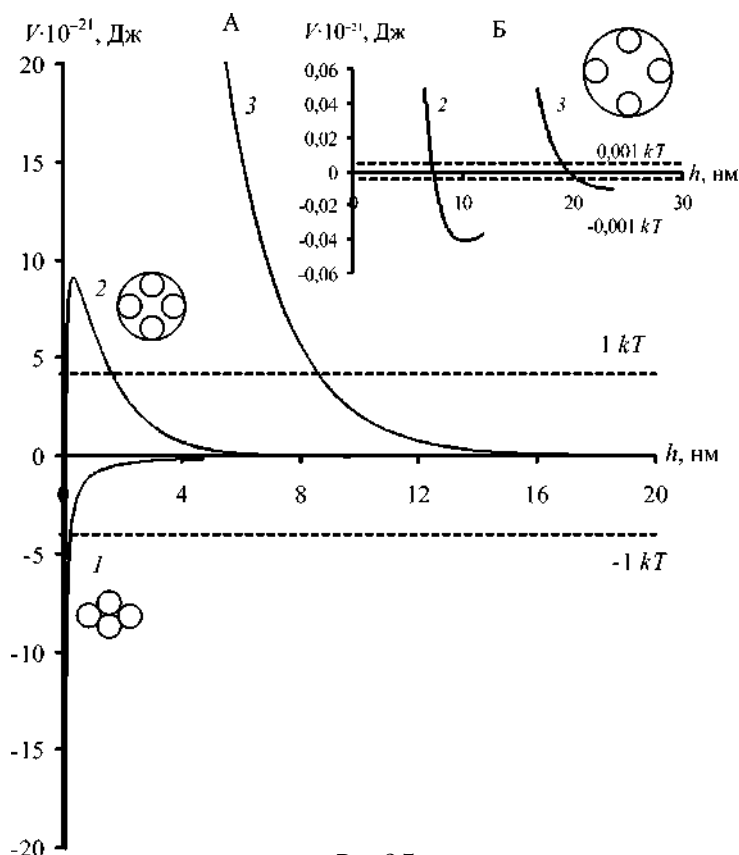


Рис. 3.7

Зависимость потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  в кремнезоле на основе  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , полученном в присутствии  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  от расстояния между ними:

1 — без учета структурной составляющей  $K = 0$  Дж/м<sup>3</sup>; 2 — с учетом структурной составляющей  $K = 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>,  $l = 1,4$  нм; 3 — с учетом структурной составляющей  $K = 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>,  $l = 2$  нм. А — общий вид; Б — увеличенный участок с потенциальными ямами.

жение времени гелеобразования модифицированного кремнезоля, по-видимому, можно объяснить определенным вкладом ионно-электростатической компоненты взаимодействия частиц, которая начинает проявляться в результате разрушения структуры граничных слоев ионами металлов, а также ион-дипольными корреляционными

взаимодействиями, вызывающими дополнительные силы притяжения в концентрированных растворах электролитов [25].

Практика показала, что существует вполне удовлетворительная корреляция между экспериментальными данными (реологические исследования) и теоретическими данными (расчеты энергии парного взаимодействия частиц), несмотря на допущения и упрощения в использовании теории ДЛФО. Это предполагает возможность использования данной теории для описания процесса структурообразования в кремнезолях на основе гидролизованного в кислой среде ТЭОС, в том числе — в присутствии модифицирующих веществ.

### **3.2.**

#### **КЛАССИФИКАЦИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА**

Ассортимент и количество материалов, синтезируемых золь-гель методом, лавинообразно возрастают. Это требует создания классификаций, учитывающих способы синтеза нанокомпозитов, их свойства и области применения. Единой, общепризнанной классификации золь-гель материалов до сих пор не разработано. В 2001 г. Д. Маккензи предложил классифицировать золь-гель материалы по процессам их получения. В статье [26], посвященной двадцатилетнему юбилею традиции проведения симпозиумов по золь-гель науке и технологии, он изложил свои взгляды на современное состояние золь-гель материаловедения. В начале 1980-х гг. основополагающие процессы золь-гель технологии, происходящие в жидкостях во время гелеобразования, в гелях и ксерогелях во время сушки и термообработки, а также при формировании оксидов, стекол и керамики, были еще недостаточно изучены. Двигателем прогресса в этой области оказалась все возрастающая востребованность золь-гель процесса для получения материалов, которые было трудно изготавливать методами традиционной керамической технологии. Появившиеся бла-

годаря этому результаты многочисленных исследований позволили развеять «миф» о возможности перевода гелей тугоплавких оксидов металлов (Al, Ti, Zr) в стеклообразное состояние. Оксиды металлов с высокими координационными числами во всех случаях легко кристаллизуются при относительно низкой температуре. В результате оказалось, что основные закономерности формирования стекол как по традиционной керамической технологии, так и с использованием золь-гель процессов идентичны.

В последние два десятилетия было создано множество новых золь-гелей, из которых золь-гель методом удалось получить разнообразные керамические материалы на основе оксидов.

Золь-гель процессы, позволяющие получать оксидные материалы, Д. Маккензи [26] предложил называть **процессами первого поколения** (рис. 3.8). Соответственно, неорганические оксидные композиты, получаемые золь-гель методом, он назвал **материалами первого поколения**.

В 1984–1986 гг. были проведены пионерские исследования, показавшие возможность получения золь-гель методом гибридных органо-неорганических материалов [26]. Они формировались инкорпорацией неорганических фрагментов в органические матрицы или, наоборот, органических мономеров или олигомеров в неорганические сетки.

Так появилось **второе поколение органо-неорганических материалов**, получаемых с использованием золь-гель процессов **второго поколения** (рис. 3.9).

До настоящего времени общепринятая классификация золь-гель гибридных органо-неорганических нанокompозитов отсутствует.

Тем не менее, можно перечислить некоторые наиболее часто используемые названия органо-неорганических гибридов, отличающихся соотношением органической и неорганической фаз, структурой, исходными компонентами для синтеза и функциональным назначением [3], [27]–[29]:

- **ормосил (ormosil)** — материал, синтезируемый смешением расчетных количеств алкоксисилана  $\text{Si}(\text{OR})_4$

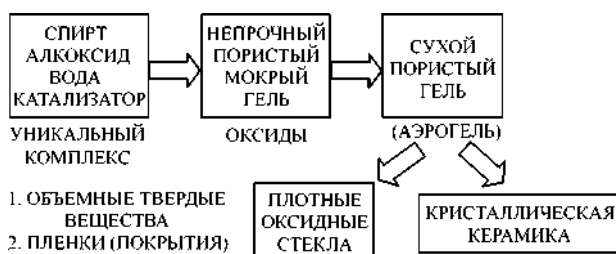


Рис. 3.8

Схема золь-гель процессов первого поколения для синтеза оксидных микро- и нанокомпозигов



Рис. 3.9

Схема золь-гель процессов второго поколения для синтеза нового поколения нанокомпозигов — органо-неорганических гибридов

( $R = C_2H_5, CH_3$ ) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) и его производными;

- **ормокер (ormocer)** — керамика, модифицированная органическим веществом;
- **керамер (ceramer)** — стекловидные или керамические материалы, содержащие сопоставимые количества органического и неорганического компонентов в объеме гибридного материала (см. рис. 3.10) [28];

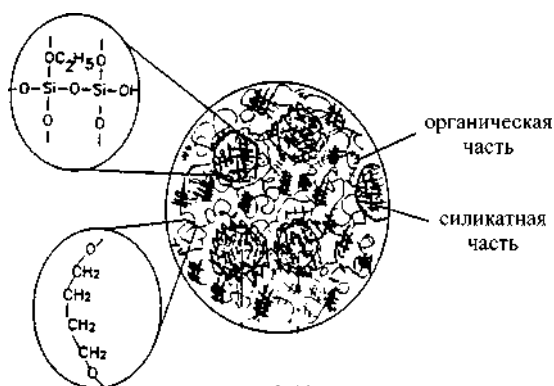


Рис. 3.10  
Схематическое изображение керамера



Рис. 3.11  
Схематическое изображение органо-неорганического гибрида с различным типом взаимопроникающих сеток:

А — полувзаимопроникающая сетка (semi-IPN); Б — взаимопроникающая сетка (IPN).

- **ВПС (IPN)** — гибридный материал, образованный взаимопроникающими сетками неорганического и органического полимеров (рис. 3.11) [30];
- **ормолит (ormolyt)** — модифицированный кремнийорганический электролит.

Гибридные органо-неорганические материалы также разделяются на две разновидности по типу химических связей:

1. Материалы, в которых органические и неорганические группировки связаны стабильными химическими связями (ковалентными, координационными, ионными).

2. Материалы, в которых органические макромолекулы включены в неорганические сетки формируемого геля или, наоборот, неорганические молекулы либо их агрегаты захвачены органическими макроструктурами (при этом органические и неорганические фрагменты могут быть связаны лишь слабыми связями).

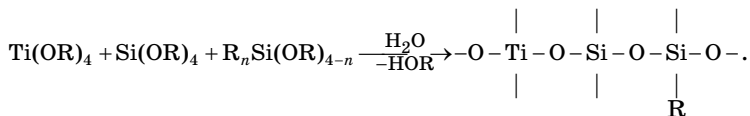
Характер взаимодействия между органическими и неорганическими фрагментами во многом определяется условиями синтеза гибридных органо-неорганических композитов, особенности которого будут описаны в следующем разделе.

### 3.3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЗОЛЕЙ

В настоящее время разработано несколько методов золь-гель синтеза гибридных органо-неорганических материалов.

**Исторически первый метод** получения таких нанокompозитов — органически модифицированных силикатов (ормосилов) — основан на взаимодействии пералкоксихлоридов Si, Ti, B, Al, Ge, Sn и некоторых других элементов с органилтриалкоксихлоридами типа  $R_{4-m}Si(OR')_m$  ( $m = 3, 2$ ).

Ормосилы — это наиболее многочисленный класс наногибридов, синтезируемых за счет реакции гидролитической поликонденсации алкоксидов [27]:



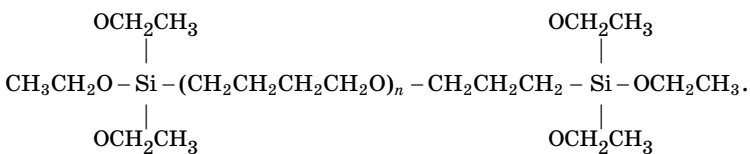
К гибридным наноккомпозитам также относятся полиалкилсилсесквиоксанные структуры  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$  ( $n = 2-14$ ) на основе  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис(триалкоксисилил)алканов.

Наряду с группами  $(\text{CH}_2)_n$  в ормосилмономере могут использоваться и другие органические спейсеры — фрагменты (например,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), в том числе содержащие гетероатомы в основной цепи или в обрамлении (O, N, S и т. п.). Цель модификации силикатной сетки органическими спейсерами заключается в ограничении ее связности (за счет включения мономеров более низкой функциональности) и снижении плотности структуры (за счет повышения пористости или создания свободных объемов). Изменение природы органических групп у атомов кремния и пористости ормосилов позволяет эффективно регулировать уровень газовой или жидкостной проницаемости. Для микро- и наноэлектроники эти материалы представляют особый интерес при создании изолирующих слоев с малыми значениями диэлектрической проницаемости.

**Второй метод** формирования органо-неорганических ассоциативных систем, в которых отсутствуют ковалентные связи между органическим компонентом и неорганической сеткой, использует неорганические алкоксиды и органические мономеры, олигомеры или полимеры, содержащие функциональные группы (ОН, СОН,  $\text{NH}_2$  и др.), способные специфически взаимодействовать с неорганической матрицей. Такие системы могут обладать свойствами, типичными для ковалентно связанных систем. Ассоциативное связывание проявляется в органо-неорганических гибридах со специфическими взаимодействиями между органической и неорганической составляющими (водородные связи, ионные связи,  $n$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ , диполь-дипольные взаимодействия, Ван-дер-Ваальсовы силы и др.). В большинстве случаев интенсивность таких взаимодействий недостаточна для гомогенизации системы, и в органо-неорганическом композите может осуществляться фазовое разделение с выделением органической фазы. Однако в ряде случаев смешение органического и неорганического компонентов происходит на микроуровне с формированием прозрачных гибридных наноккомпозитов.

К сожалению, сегодня явно недостаточно экспериментальных данных для установления принципов направленного изменения фазовой структуры гибридных нанокомпозигов ассоциативного типа. Для решения этой задачи необходимы тщательные исследования систем, включающих органические полимеры с изменяющейся природой, содержанием и расположением функциональных групп. Имеющиеся единичные исследования в этой области не могут дать ответа на этот вопрос.

**Третий метод** смыкается с первым и вторым. Он основан на использовании телехелевых олигомеров и полимеров, которые содержат функциональные группы на концах цепей (ОН, СОН, ОР и т. п.) [31].



Конденсация этих групп с алкоксигруппами прекурсора (например,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) обеспечивает формирование гибридной органо-неорганической сетки. Подобные системы практически невозможно приготовить первым способом, используемым для синтеза ормосилов. Этим путем получены органо-неорганические сетки строго определенной архитектуры на основе телехелевых прекурсоров различной природы. Они открывают хорошие возможности для сопоставления структуры и свойств гибридных нанокомпозигов с идентичной молекулярной структурой органических фрагментов, но с разной степенью связности органической и неорганической сеток. Целенаправленные исследования таких систем до сих пор не проводились.

**Четвертый метод** основан на создании органо-неорганических нанокомпозигов типа взаимопроникающих неорганических и органических полимерных сеток. Разделение фаз в ковалентных и нековалентных ВПС обычно останавливается на наноуровне, в результате чего формируются наноразмерные области различных фаз.



### 3.4. ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ

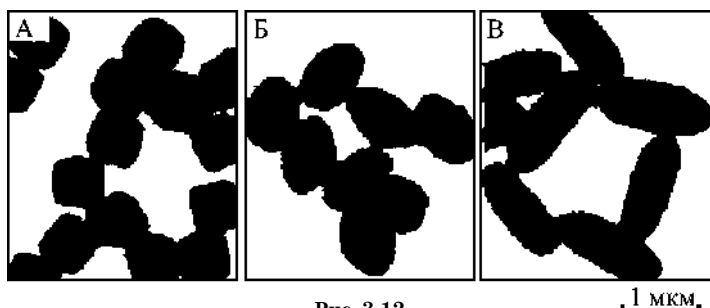
Этот синтез является одной из наиболее успешных технологий, позволяющих проводить направленный золь-гель синтез нанокomпозитов при необходимости обеспечить:

- определенный размер и форму кристаллитов;
- распределение размера пор в заданном узком диапазоне;
- формирование на молекулярном уровне специфической структуры нанокomпозита (например, приготовление материалов с анизотропной организацией на мезоуровне 10–1000 нм).

Использование темплатов давно известно в металлургии. Одно из давних технологических направлений — это изменение формы кристаллитов, образующихся из растворов и расплавов различной природы. В золь-гель технологии, где наиболее часто пользуются термином «темплаты» или «темплиты» (от *англ.* template — шаблон, трафарет), темплатный синтез стали применять сравнительно недавно.

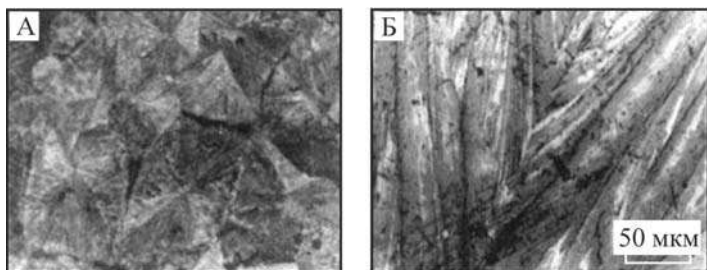
Например, если в водные растворы гидроксидов ввести соли различных неорганических кислот, то в зависимости от природы аниона ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^-$ ) будут расти кристаллиты разной формы. Так, введение соли  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в водные дисперсии гидроксида железа способствует изменению формы растущих наноразмерных частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как это показано на фотографиях, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3.12).

Видно, что воздействие темплата  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  проявляется в том, что вместо кристаллитов псевдокубической формы растут эллипсоидальные кристаллиты. При этом установлено, что на форму образующихся кристаллитов влияют как природа аниона введенной соли, так и количество этой соли [32]. Было обнаружено, что природа аниона прекурсора допанта, вводимого в золь на основе ТЭОС, влияет на форму кристаллитов, растущих в нанометровой пленке, формируемой на поверхности полупроводникового материала.



**Рис. 3.12**  
Рост кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :

А — из чистого геля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; Б — в присутствии  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; В — при увеличении содержания  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в 3 раза по сравнению с вариантом Б.



**Рис. 3.13**  
Состояние поверхности стекловидной наноразмерной силикатной пленки, полученной из золя на основе ТЭОС, легированного солями кобальта:

А —  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Б —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Например, из рисунка 3.13 можно видеть, что использование хлорида кобальта, вводимого в достаточно большом количестве в раствор гидролизованного ТЭОС, приводит к формированию кристаллитов в форме сферолитов, а использование нитрата кобальта вызывает появление дендритов. Таким образом, темплатными агентами в данном случае являются анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  [33].

Добавление в золь поверхностно-активного вещества  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  способствует образованию в получаемом ксерогеле цилиндрических пор, равномерно распределенных по объему [34]. Без добавления темплата обычно формируются неравномерно распределенные в материале поры, размер которых колеблется в широких пределах.

Другим направлением темплатного синтеза в золь-гель технологии является получение силикатных материалов с регулируемой пористостью. Иными словами: темплат способен играть порогенную роль. Силикатные наноккомпози́ты, получаемые в процессе золь-гель перехода, имеют очевидные достоинства для использования приемов темплато-порогенного синтеза. С одной стороны, они обладают необходимой твердостью и высокой степенью сшивки неорганического полимера, а с другой — достаточной инертностью силикатного скелета. Кроме того, силикатная матрица способна инкорпорировать органические материалы, которые затем можно удалять, используя химическую или тепловую обработку.

В настоящее время наиболее развиты три основных метода введения темплато-порогенного агента в сетку силиката [35].

*Первый метод* включает полимеризацию и сшивание в присутствии нековалентно-связанных темплатов, которые удаляются после гелеобразования (рис. 3.14). Размер темплатов может варьироваться в широких пределах — от нескольких ангстрем до нескольких микрон. Небольшие молекулы (например, метилоранж), как и большие разновидности шариков латекса или бактерий, могут использоваться для генерации молекулярных или биологических включений при создании контролируемой пористости в силикатных наноккомпози́тах, получаемых золь-гель методом.

*Второй метод* заключается в сополимеризации двух прекурсоров с последующим селективным удалением одного из них (рис. 3.15). Этот класс темплатных агентов гораздо более широк, поскольку включает весь диапазон мономеров, обладающих сродством друг к другу. Например, весьма успешным является синтез макропористых материалов посредством сополимеризации таких полиолов, как поливиниловый спирт или полиэтиленоксид с тетраэтоксисиланом. Фазовая сегрегация введенной и заполимеризовавшейся второй фазы и ее удаление в результате термической обработки приводят к формированию макропористых материалов с широким распределением пор по размерам.

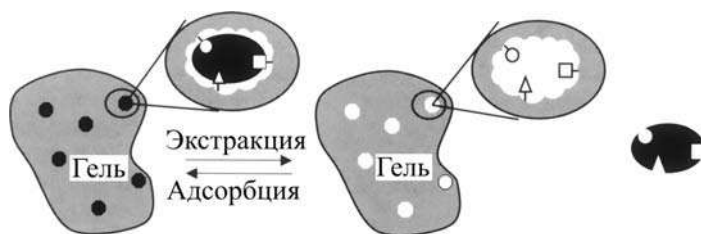


Рис. 3.14

Иллюстрация первого метода темплатного синтеза за счет введения в сетку силиката нековалентно-связанного темплатного агента с последующей его экстракцией из сформированного материала и промывкой в силикатных растворителях

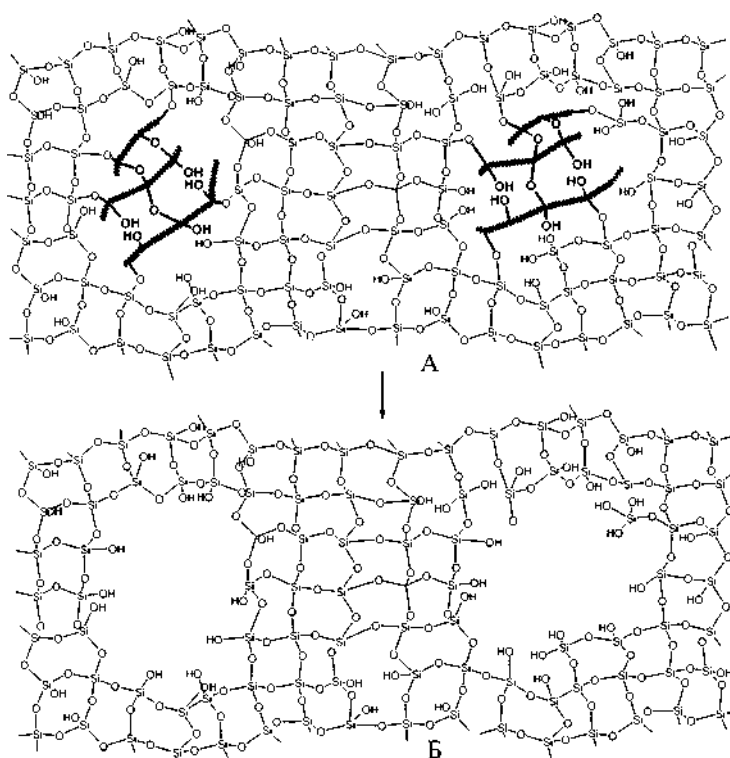
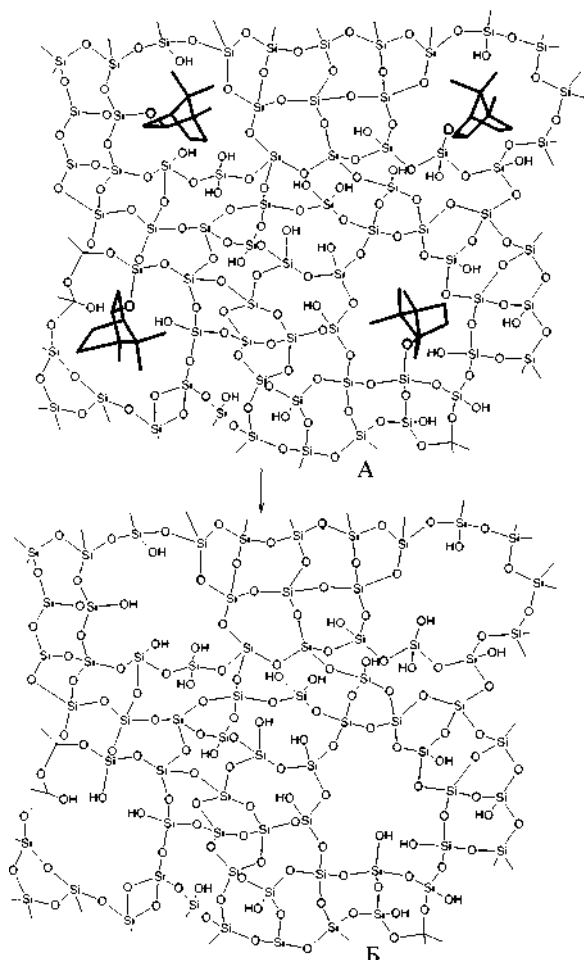


Рис. 3.15

Схема темплатного золь-гель синтеза:

А — этап сополимеризации двух прекурсоров; Б — селективное удаление одного из них.

*Третий метод* основан на поликонденсации, при этом специально «пришитые» (подвешенные) органические группы определяют распределение пор (рис. 3.16).



**Рис. 3.16**

Схема темплатного золь-гель синтеза  
силикатных пористых нанокмпозитов:

А — этап формирования сетки неорганического полимера с органическими включениями; Б — этап формирования пористой структуры путем удаления органических включений.

В качестве пороформирующих агентов могут быть использованы, например, борнилокситриэтоксисилан или фенхилокситриэтоксисилан. Тесно смыкается, по сути, с темплатным синтезом (молекулярная инженерия) [36].

Применительно к золь-гель синтезу этот термин обычно употребляют при использовании специально синтезированных прекурсоров, содержащих как органический компонент определенной топологии, так и определенным образом «пришитые» к органической части алкоксильные или какие-либо другие алкоксидные группы, способные к гидролизу с последующей поликонденсацией и формированием сетки неорганического полимера. Пример направленного синтеза гибридов с использованием таких прекурсоров приведен на рисунке 3.17. Строительными блоками при этом являются специально синтезированные прекурсоры, содержащие органический фрагмент определенной топологии, связанный с гидролитически неустойчивыми триалкоксильными группами.

Таким методом можно получать материалы, обладающие анизотропными свойствами (см. рис. 3.18) [37].

Необходимо подчеркнуть, что положительный результат может быть достигнут только при оптимизации условий гидролиза и поликонденсации выбранных прекурсоров,

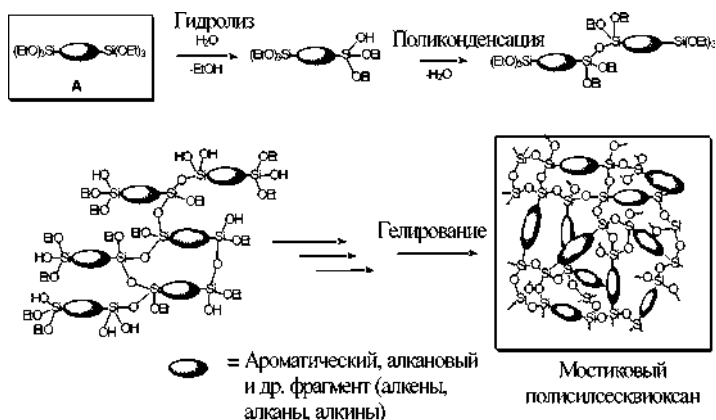


Рис. 3.17

Золь-гель синтез методом молекулярной инженерии

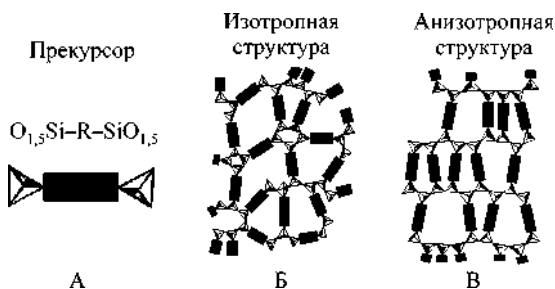


Рис. 3.18

Метод получения материалов с анизотропной организацией молекулярной структуры на мезоуровне (10–1000 нм):

А — прекурсор, содержащий функциональную группу  $R$ , обладающую анизотропными свойствами (оптическими, магнитными или др.); Б — изотропная структура; В — анизотропная структура, сформированная при внешнем воздействии.

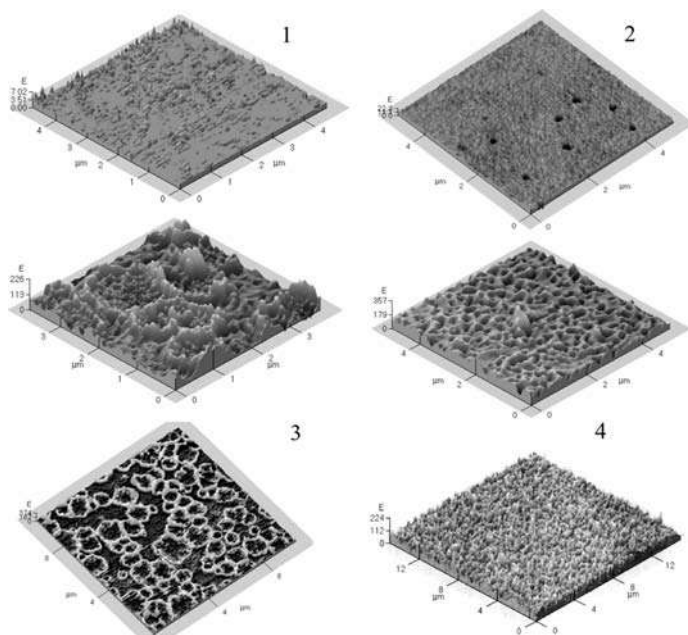


Рис. 3.19

АСМ-изображения поверхностей:

кремниевой подложки (1); пленки без органических добавок (2); пленок, модифицированных олигомерами: 1 мас. % полиола разветвленного строения ОУМ (3) и 0,4 мас. % полиионена (4). Термообработка выполнена при 450°C. Изображения (3) и (4) представлены в двух масштабах (более крупный — сверху и более мелкий — внизу).

т. е. при оптимальном подборе всех стартовых компонентов золь-гель систем, включая смесь растворителей и катализаторов гидролиза.

Проиллюстрируем темплатное действие чрезвычайно малых количеств ( $\leq 1$  мас. %) органических добавок — олигомерного многоатомного спирта разветвленного строения (полигидроксилолигоуретанмочевины) ОУМ и олигомерной алкилароматической соли четвертичного аммония — полиионена (ПИ) на структуру тонких пленок, формирующихся на поверхности кремниевых пластин. Как видно из рисунка 3.19, боросиликатное покрытие без органических модификаторов обладает чрезвычайно гладкой поверхностью (высота рельефа  $\sim 20$  Å), но пронизано глубокими единичными порами. Добавки ОУМ и ПИ существенно развивают поверхность [38].

Как видно из рисунка 3.19, развитость поверхности и особенности рельефа формируемого покрытия зависят, в первую очередь, от природы органического модификатора. Очень характерная картина фазового расслоения наблюдалась при введении в золи ОУМ (1 мас. %). Области новой фазы в гибридном нанокompозите сформировались в виде розеток, равномерно разместившихся по всей площади покрытия. Совершенно иная структура поверхности формируется, когда в золь введен ПИ. В этом случае видна сильно развитая поверхность с мелким рельефом.

Возможность формировать покрытия с более развитой поверхностью может быть полезна при их использовании в качестве каталитических слоев для газовых сенсоров. При этом наблюдаемая шероховатость органо-неорганических покрытий находится в пределах 20–40 нм, что вполне допустимо для микроэлектроники и не мешает проведению фотолитографии. Покрытия, модифицированные добавками органических олигомеров, в силу более высокой вязкости зольей, могут отличаться более резкой полосатостью, которая видна в поле зрения металлографического микроскопа (см. рис. 3.20).

Механизм действия органических модификаторов при структурировании зольей можно представить следующим образом (см. рис. 3.21). В процессе гидролиза и поликон-



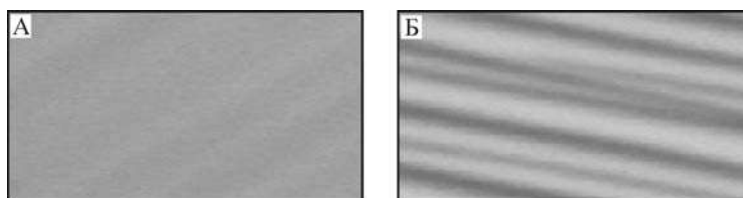


Рис. 3.20

Состояние поверхности боросиликатных покрытий, сформированных из золя:

А — без органических модификаторов; Б — с добавкой (1 мас. %) гиперразветвленного полимера.

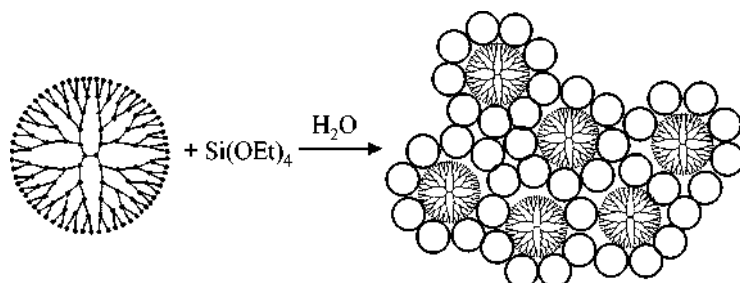


Рис. 3.21

Схема темплатного действия молекулы гиперразветвленного олигомера на структуру органо-неорганического полимера, образующегося в золе на основе ТЭОС

денсации прекурсора (например, ТЭОС) вокруг крупных молекул олигомера формируется сетка неорганического полимера, в результате чего и появляется специфическая структура нанокompозита [39]. На рисунке 3.21 в качестве молекулы гиперразветвленного олигомера приведено условное изображение дендримера.

**Дендримеры** — древообразные (от *греч.* dendron — дерево) полимеры, молекулы которых имеют множество разветвлений. Дендримеры относят к новому классу полимеров. До середины 1980-х гг. не было известно путей синтеза полимеров, обеспечивающих рост от сердцевины к периферии в виде ветвящихся лучей «взрывающейся сверхновой звезды». Первые дендримеры из полиамидаминов синтезировал Д. Томалио, который и дал им поэтическое название *star burst* («взрыв звезды»).

К настоящему времени синтезированы карбоцепные, карбосилановые, карбосилоксановые, карборанильные, фосфиновые, фосфониевые, фениленовые и другие дендримеры и дендритоподобные сверхразветвленные полиамиды, а также гибридные полимеры, состоящие из металлического ядра и функциональных групп, образующих оболочку.

Синтез гибридных дендримеров, состоящих из карбосиланового ядра и метилсилсесквиоксановой оболочки перспективен при создании нанопористых слоев с низким эффективным значением диэлектрической проницаемости для современной наноэлектроники.

Дендримеры перспективны и для других важнейших практических применений, например, для создания эталонов в масс-спектрометрии, электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Их уже используют для разработки новых и калибровки существующих молекулярных сит.

Увеличилась интенсивность публикаций по активному внедрению дендримеров в фотонику.

За последние годы интерес к темплатному синтезу заметно возрос в связи с развитием биосенсорики. При этом на основе слоев, полученных по золь-гель технологии, могут быть созданы эффективные среды для иммобилизации ферментов и других биорецепторов. Нано- и мезопористые материалы также перспективны для фотоники. В микро- и наноэлектронике эти материалы, создаваемые методами молекулярной инженерии, являются основой приборов нового типа.

Темплатный синтез — один из основных способов создания интерфейсных слоев между биосовместимыми и конструкционными материалами, и это следует учитывать при разработке новых устройств микро- и наносистемной техники.

### **ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 3**

1. Какую классификацию золь-гель процессов предложил Д. Маккензи? Что такое золь-гель процессы второго поколения?

2. Чем отличаются золь-гель процессы первого поколения от золь-гель процессов второго поколения?
3. Что такое IPN-структуры? Приведите примеры получения пленок со структурой по типу взаимопроникающих сеток.
4. Классифицируйте основные органо-неорганические нанокompозиты. Выделите особенности таких материалов, как ормосилы, керамеры, ормокеры, ормолиты и ВПС-структуры.
5. Чем определяется характер связи между органическими и неорганическими фрагментами в золь-гель процессе?
6. Рассмотрите особенности использования в золь-гель нанотехнологии телехелевых олигомеров и полимеров, которые содержат функциональные группы на концах цепей ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}$ ,  $-\text{OR}$  и т. п.).
7. Охарактеризуйте основные методы темплатного синтеза. Сравните строение полимеров с линейной, разветвленной, шпиготой и дендримерной архитектурами.
8. Почему при использовании дендримеров в качестве порогенного вещества можно получать пористые материалы с высокой однородностью пор по размерам?
9. В пористых материалах на основе диоксида кремния или органосиликатных стекол на поверхности пор находятся полярные гидрофильные силанольные группы ( $\text{Si}-\text{OH}$ ). Большая площадь поверхности пор и адсорбция воды приводит к возрастанию эффективного значения  $\epsilon$  ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \sim 80$ ). Для исключения этого эффекта проводят процесс гидрофобизации. Наиболее часто для этих целей используют триметилсиланхлорид (TMS) или гексаметилдисилазан (HMDS). Приведите примеры функционального использования этих закономерностей в электронике и в сенсорике.
10. В каких пористых материалах — органосиликатных стеклах или фторсиликатных стеклах — эффективное значение  $\epsilon$  будет меньше при одинаковой пористости?
11. Предложите способы формирования нанокompозитов с анизотропными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 3

1. Андрианов, К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. — М. : АН СССР. — 1962. — 520 с.
2. Воронков, М. Г., Милешкевич, В. П., Южелевский, Ю. А. Силоксановая связь. — Новосибирск : Наука, 1976. — 413 с.
3. Brinker, C. F., Scherer, G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego : Academic Press, Inc. — 1990. — 908 p.
4. Yoldas, B. E. Introduction and effect structural variations in inorganic polymers and glass network // J. Non-Crystal. Solids. — 1982. — V. 51, N 105. — P. 105–121.
5. Семченко, Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков : Наукова думка, 1997. — 144 с.
6. Сви́дерский, В. А. Влияние природы растворителя и соотношения реагентов на золь-гель процесс синтеза кремнеземных ксерогелей / В. А Сви́дерский, М. Г. Воронков, В. С. Клименко [и др.] // ЖПХ. — 1996. — Т. 69, № 6. — С. 951–957.
7. Brinker, C. J., Scherer, G. W. Sol → gel → glass : I. Gelation and gel structure // J. Non-Cryst. Solids. — 1985. — V. 70, N 3. — P. 301–322.
8. Сви́дерский, В. А. Гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана с солями металлов в золь-гель процессе / В. А. Сви́дерский, М. Г. Воронков, В. С. Клименко [и др.] // ЖПХ. — 1997. — Т. 70, № 10. — С. 1698–1703.
9. Воронков, М. Г., Малетина, Е. А., Роман, В. К. Гетеросилоксаны. Новосибирск : Наука, 1984. — 269 с.
10. Сви́дерский, В. А. Гидролитическая поликонденсация этилсиликата с солями меди минеральных и органических кислот в золь-гель процессе / Сви́дерский, В. А., Воронков, М. Г., Клименко С. В. [и др.] // ЖПХ. — 2001. — Т. 74, № 12. — С. 2027–2030.
11. Сви́дерский, В. А. Гидролитическая сополиконденсация этилсиликата с солями кобальта и марганца / В. А. Сви́дерский, М. Г. Воронков, С. В. Клименко [и др.] // ЖПХ. — 2003. — Т. 76, № 5. — С. 810–813.
12. Николаева, Л. В., Борисенко, А. И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. — Л. : Наука, 1980. — 88 с.
13. Тарасюк, Е. В., Шилова, О. А., Хашковский, С. В. Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий. — Магнитогорск : ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. — 102 с.
14. Шилова, О. А. Наноразмерные пленки, получаемые из золь на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31, № 2. — С. 270–294.
15. Jokinen, M., Rahiala, H., Rosenholm, B. Relation between aggregation and heterogeneity of obtained structure in sol-gel derived  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  // J. Sol-Gel Sci. and Tech. — 1998. — V. 12, N 3. — P. 159–167.

16. *Смирнова, И. В.* Исследование физико-химических свойств, структуры и состава наноразмерных боросиликатных пленок, полученных золь-гель методом / И. В. Смирнова, О. А. Шилова, В. А. Мошников // *Физика и химия стекла.* — 2006. — Т. 32, № 4. — С. 632–646.
17. *Хамова, Т. В., Шилова, О. А., Голикова, Е. В.* Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксисилана // *Физика и химия стекла.* — 2006. — Т. 32, № 4. — С. 615–631.
18. *Тихомолова, К. П., Цуканова, В. М.* Специфическая адсорбция гидролизующихся катионов металлов на оксидах // *ЖПХ.* — 1997. — Т. 70, № 3. — С. 353–370.
19. *Дерягин, Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М.: Наука, 1986. — 206 с.
20. *Дерягин, Б. В., Ландау, Л. Д.* Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // *ЖЭТФ.* — 1945. — Т. 15, № 11. — С. 663–682.
21. *Derjaguin, B. V., Churaev, N. V.* Inclusion of structural forces in the theory of stability of col-loids and films // *J. Colloid Interface Sci.* — 1985. — V. 103, N 2. — P. 542–553.
22. *Ефремов, И. Ф.* Периодические коллоидные структуры. — Л.: Химия, 1971. — 192 с.
23. *Чураев, Н. В.* Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // *Успехи химии.* — 2004. — Т. 73, № 1. — С. 26–38.
24. *Ефремов, И. Ф., Усъяров, О. Г.* Взаимодействие коллоидных частиц и других микрообъектов на дальних расстояниях и образование периодических коллоидных структур // *Успехи химии.* — 1976. — Т. 45, В. 5. — С. 576–907.
25. *Franks, G.* Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: isoelectric point shift and additional attraction // *J. Colloid Interface Sci.* — 2002. — V. 249, N 1. — P. 44–51.
26. *Mackenzie, J. D.* Sol-gel research-achievements since 1981 and prospects for the future // *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* — 2003. — V. 26, N 1–3. — P. 23–27.
27. *Schmidt, H.* New type of the non-crystalline solids between inorganic and organic materials // *J. Non-Crystall. Solids.* — 1985. — V. 73. — P. 681–691.
28. *Wilkes, G. L., Orler, B., Huang, H.-H.* «CERAMERS»: hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species into inorganic glasses utilizing a sol-gel approach // *Polymer. Prep.* — 1985. — V. 26, N 2. — P. 300–302.
29. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization, and Applications, V. 3* / Ed. S. Sakka, Kluwer Academic Publishers. — New York. — 2004. — 630 p.
30. *Imai, Y., Naka, K., Chujo, Y.* Reversible formation of Penetrating Polymer Network Structure in Organic-Inorganic Polymer Hybrid // *Polymer Journal.* 1998. V. 30, N 12. P. 90–95.

31. *Krakovsky, I.* Time resolved small angle X-ray scattering gel formation kinetic / I. Krakovsky, H. Urakawa, K. Kajiwara [et.] // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1998. — V. 231. — P. 31–40.
32. *Sugimoto, T.* Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles / T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh [et.] // *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects.* — 1998. — Vol. 134. — P. 265–279.
33. *Shilova, O.* Phenomena of a phase separation and crystallisation in nanosized spin-on glass films used in microelectronics // *Glass Technology.* — 2004. — V. 45, N 2. — P. 59–61.
34. *Nishiwaki, S.* Preparation and proton conductivity of surfactant-templated mesoporous silica gels impregnated with protonic acids / S. Nishiwaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago [et.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — V. 83, N 12. — P. 304–308.
35. *Srebnik, S., Lev, O.* Theoretical investigation of imprinted crosslinked silicates // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* — 2003. — V. 26, N 1–3. — P. 107–113.
36. Bridget polysilsesquioxanes. Molecular engineering of hybrid organic-inorganic materials / Loy Douglas A. // Abstracts of “11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels” (Sol-Gel 1981-2001) / Padova : University of Padova. — 2001. — P. 20–21.
37. Anisotropic silica-based hybrid materials by sol-gel process / Ben F., Boury B., Corriu R. J. P., Delord P. and Nobili M. // Abstracts of «11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels» (Sol-Gel 1981–2001). Padova : University of Padova. — 2001. — P. 19–20.
38. *Shilova, O.A.* Ways of Controlling Structure and Properties of Sol-Gel-Derived Hybrid Microand Nanocomposite Materials Ceramics and New Materials Forum — Techna Group series «Advances in Sciences and Technology». — 2006. — N 45. — P. 793–798. Online: [www.scientific.net](http://www.scientific.net).
39. *Шилова, О. А.* Силикатные и гибридные нанокomпозиционные материалы, формируемые методом золь-гель технологии: Автореф. дис. докт. хим. наук / ИХС РАН. — СПб., 2005.

# СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССАХ. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФРАКТАЛОВ И ТЕОРИИ ПЕРКОЛЯЦИИ

## 4.1.

### ПОНЯТИЯ О ФРАКТАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Термин «фрактал», предложенный Бенуа Мандельбротом в 1975 г., образован от латинского «fractus» и означает «состоящий из фрагментов», «дробный». Одним из основных свойств фракталов является *самоподобие*: небольшая часть фрактала (фрагмент) содержит информацию обо всем фрактале.

Особенность фракталов как геометрических объектов можно проиллюстрировать с помощью «парадокса Лебега» (рис. 4.1). В исходном треугольнике  $ABC$  выделим точки середин сторон  $A_1$ ,  $B_1$  и  $C_1$ . Очевидно,  $AB + AC = BC_1 + C_1A + AB_1 + B_1C$ , но поскольку  $C_1A = C_1A_1$ ,  $AB_1 = A_1B_1$ , то  $AB + AC = BC_1 + C_1A_1 + A_1B_1 + B_1C$ . Продолжая разбиение, мы приближаем ломаную линию к стороне  $BC$ , при этом сумма отрезков по-прежнему равна  $AB + AC$ . Если считать последнюю предельном ломаной линии, мы получим  $AB + AC = BC$ .

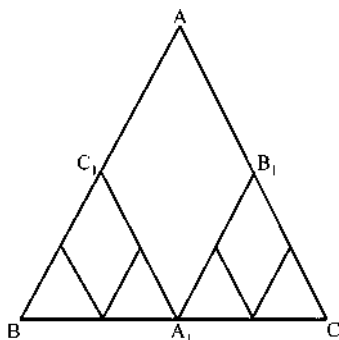


Рис. 4.1

Парадокс Лебега

Предельная ломаная кривая и есть фрактал. Из примера видно, что в данном случае обычная геометрия «не ра-

ботаает», и основным свойством, подчеркивающим фрактальность объекта, является недифференцируемость кривой. Первым, кто отметил, что сплошные кривые могут быть недифференцируемыми во всех точках, был К. Вейерштрасс. Математики называли такие объекты «монстрами Вейерштрасса». Но, как заметил Л. Больцман, изучавший закономерности броуновского движения, если бы Вейерштрасс не ввел это понятие, то его ввели бы физики. Таким образом, математики, физики и химики столкнулись с фрактальными объектами задолго до введения в науку этого термина.

**Фрактальные системы** — это объекты различной природы, которые, в отличие от непрерывных систем, имеют несплошную структуру.

В математике концепция таких систем появилась в конце XIX в. и развивалась Пуанкаре, Фату, Кантором, Хаусдорфом, Кохом, Серпинским, Колмогоровым и др. Интенсивное использование подобных идей в физике началось в 1970-х гг. и привело к углублению теоретических представлений о свойствах неупорядоченных систем.

Подчеркнем, что понимание фрактальных свойств физического объекта только помогает понять его природу, но не подменяет изучение его основных свойств. Разные классы физических объектов с фрактальной структурой различаются по природе, и нет смысла анализировать их природу с единых позиций.

При изучении золь-гель технологии нас интересуют физические объекты, получившие названия **фрактальных кластеров** и **фрактальных агрегатов**. Такие системы имеют рыхлую, ветвистую структуру и образуются во многих физических процессах, сопровождающихся ассоциацией твердых частиц близких размеров.

При получении нанокомпозитов возможно образование и другого физического объекта с фрактальной структурой — **перколяционного кластера**.

Перколяционный и фрактальный кластеры различаются по природе. Перколяционный кластер возникает в матрице только при увеличении концентрации частиц, входящих в его состав, выше порога перколяции. Плот-



ность бесконечного перколяционного кластера должна превышать некоторое критическое значение. В случае фрактального кластера она может быть сколь угодно малой.

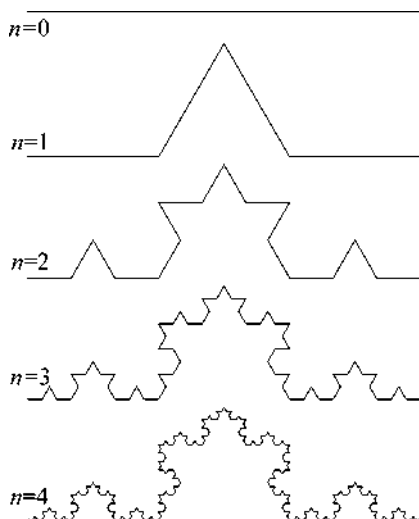
С методической точки зрения полезно ознакомиться с простейшими математическими фракталами.

## 4.2.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ФРАКТАЛОВ

Фракталы разделяют на **детерминированные** (геометрические и алгебраические) и **недетерминированные** (стохастические).

Геометрические фракталы — самые наглядные. Их получают с помощью генератора-ломаной линии (в двухмерном случае) или поверхности (в трехмерном случае). За один шаг алгоритма каждый из отрезков, составляющих ломаную линию, заменяется на ломаную-генератор в соответствующем масштабе. В результате бесконечного повторения этой процедуры получается геометрический фрактал. На рисунке 4.2 в качестве примера приведено



**Рис. 4.2**  
Иллюстрация построения нескольких первых поколений триадной кривой Коха

построение одного из фракталов Коха. Оно начинается с отрезка единичной длины — это нулевое поколение кривой Коха. Далее каждое звено (в нулевом поколении — один отрезок) заменяется на **образующий элемент**, обозначенный на рисунке 4.2 через  $n = 1$ . В результате такой замены получается следующее поколение кривой Коха. В первом поколении это кривая, состоящая из четырех прямолинейных звеньев, каждое длиной  $1/3$ . Для получения третьего поколения предельваются те же действия: каждое звено второго поколения кривой заменяется на уменьшенный образующий элемент. Итак, для получения каждого следующего поколения все звенья предыдущего поколения необходимо заменить уменьшенным образующим элементом. Кривая  $n$ -го поколения при любом конечном  $n$  называется **предфракталом**. На рисунке 4.2 представлено несколько поколений кривой. При  $n$ , стремящемся к бесконечности, кривая Коха становится фрактальным объектом.

Этот пример наглядно иллюстрирует свойство самоподобия фрактала Коха в разных масштабах (**скейлинг**) и возможность построения всего фрактала по информации о небольшой его части.

Рассмотрим изменение длины всей ломаной линии  $L$  от размера звена ломаной линии  $a$ , при этом кратчайшее расстояние между концами ломаной линии обозначим через  $R$ . При  $R = 1$  для  $n = 0$ :  $a_0 = 1$  и  $L_0 = 1$ . Для любого последующего  $n$ -го предфрактала  $a_n = (1/3)^n$  и  $L_n = (4/3)^n$ . Как следует из этого, измеряемая длина ломаной линии  $L$  зависит от размера «линейки» (возрастает с уменьшением размера  $a$ ). В то же время длину ломаной линии можно представить в виде  $L = a(R/a)^D$ . Нетрудно убедиться, что в рассмотренном примере значение  $D$  постоянно для любого предфрактала:  $D = \ln 4 / \ln 3 \approx 1,2618$ .

Параметр  $D$  принято называть **фрактальной размерностью**, она может иметь дробные значения (в отличие от размерности физического пространства  $d$ ). Значение  $D$  можно изменять, варьируя конфигурацию образующего элемента. На рисунке 4.3 приведено несколько видов образующего элемента для кривой Коха и результаты расчета

значений  $D$ , равных отношению логарифмов расстояний между конечными точками образующего элемента по ломаной и по прямой.

Даже простейшие фракталы могут быть использованы для изучения реальных физических объектов, например, для оценки изрезанности береговых линий рек, озер, морей. В этом случае нет строгих образующих элементов, изрезанность линии побережья меняется случайным образом (стохастический фрактал), а фрактальная размерность определяется из экспериментальной зависимости значений длин ломаных линий  $L$  с разными длинами отрезков  $a$  при аппроксимации границы побережья.

Совершенно другую природу имеет фрактал, который является траекторией броуновского движения частицы. Легко показать, что при смещении частицы с каждым шагом на одинаковое расстояние  $a$  в случайном направлении квадрат смещения за большое число шагов  $n$  может быть вычислен из выражения:  $R_n^2 = na^2$ .

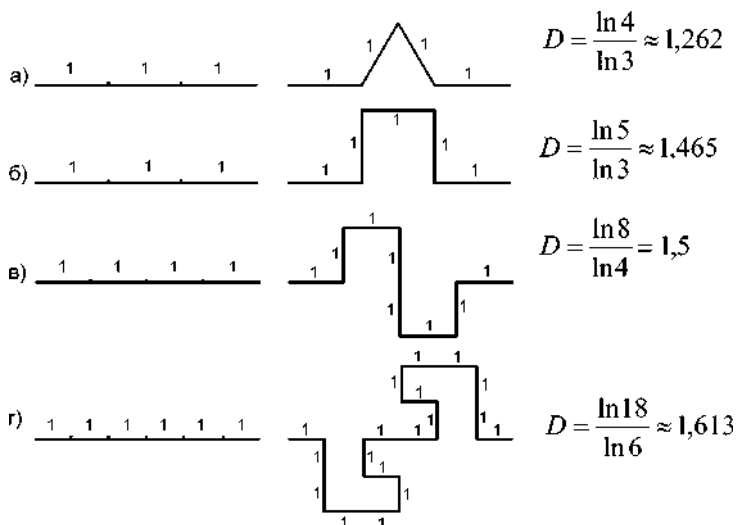


Рис. 4.3

Разные варианты образующих элементов при построении кривых Коха и соответствующие значения фрактальной размерности

Пусть частица за выбранный интервал времени совершила  $n$  актов столкновений из исходной точки на расстояние, которое можно задать вектором  $R_n$ . Если обозначить смещение после каждого элементарного акта столкновения через  $r_i$ , то

$$R_n = \sum_{i=1}^n r_i.$$

При этом справедливо рекуррентное соотношение  $R_n = R_{n-1} + r_n$ . Усредненные значения  $|R_n|$  будем искать через  $R_n^2$ :  $R_n^2 \equiv \langle R_n^2 \rangle = \langle R_n \cdot R_n \rangle = \langle |R_n|^2 \rangle$ . Тогда из рекуррентного соотношения следует, что  $R_n^2 = R_{n-1}^2 + 2R_{n-1}r_n + r_n^2 = R_{n-1}^2 + 2R_{n-1}r_n \cos \gamma_n + r_n^2$ . Угол  $\gamma_n$  с равной вероятностью принимает любое значение от 0 до  $180^\circ$ , поэтому при усреднении второе слагаемое обращается в ноль и  $\langle R_n^2 \rangle = \langle R_{n-1}^2 \rangle + a^2$ .

Используя метод математической индукции, можно получить искомое выражение для усредненного значения квадрата смещения:  $Rn^2 = na^2$ .

Введя полную длину траектории частицы ( $L = na$ ), можно из предыдущей формулы получить выражение  $L = a(R/a)^2$ , из которого следует, что фрактальная размерность траектории броуновского движения в рамках сделанных допущений равна 2.

В настоящее время геометрические фракталы широко используются в машинной графике для получения изображений деревьев, кустов, береговой линии, облаков. Двумерные геометрические фракталы используются для создания объемных текстур.

Фракталы могут иметь значения  $D$  как больше 1, так и меньше 1. Примером такого фрактального множества является «канторова пыль». Построение такого фрактала отличается от построения фрактала Коха тем, что на  $n$ -м шаге осуществляется не добавление, а удаление  $n$  интервалов длиной  $a = (1/3)^n$ .

На рисунке 4.4 приведено несколько положений предфракталов Кантора.

Фрактальную размерность  $D$  в литературе часто называют размерностью Хаусдорфа — Безиковича (по именам ученых, впервые описавших ее). Значение размерности

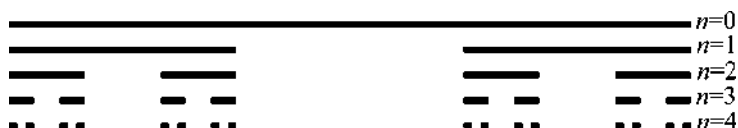


Рис. 4.4

Построение триадного фрактала Кантора геометрическим способом

Хаусдорфа — Безиковича для канторовского множества составляет:  $D = \ln 2 / \ln 3 \approx 0,631$ .

Самая крупная группа фракталов — алгебраические фракталы. Их получают с помощью нелинейных процессов в  $n$ -мерных пространствах, причем наиболее изучены двумерные процессы. При интерпретации нелинейных итерационных процессов как дискретных динамических систем широко используется терминология этих систем: фазовый портрет, аттрактор и т. д.

Если динамика колебательного контура определяется двумя переменными (например, током в контуре и напряжением на конденсаторе), то, отложив эти величины вдоль осей  $X$  и  $Y$ , получим для каждого состояния системы определенную точку на этой координатной плоскости. Такую плоскость называют **фазовой**. Соответственно, если динамическая система определяется  $n$  переменными, то вместо двумерной фазовой плоскости ей можно поставить в соответствие  $n$ -мерное фазовое пространство.

Реакции линейной и нелинейной систем различны. В первом случае постепенно установятся регулярные периодические колебания с той же частотой, что и частота вынуждающего сигнала. На фазовой плоскости такому движению соответствует замкнутая кривая, называемая *аттрактором* (от *англ.* to attract — притягивать). В случае нелинейной системы возникнут сложные непериодические колебания, траектория на фазовой плоскости не замкнется за сколь угодно долгое время. При этом поведение детерминированной системы будет внешне напоминать совершенно случайный процесс — это и есть явление динамического, или детерминированного хаоса. Образ хаоса в фазовом пространстве — хаотический аттрактор — имеет очень сложную фрактальную структуру. В силу

необычности свойств его называют также странным аттрактором.

Стохастические фракталы получаются в том случае, когда в итерационном процессе случайным образом меняются какие-либо параметры. Двумерные стохастические фракталы используются при моделировании природных объектов — несимметричных деревьев, рельефа поверхности и т. д.

Подробное рассмотрение алгебраических и стохастических фракталов выходит за рамки данного учебного пособия. Для более полного изучения рекомендуется воспользоваться списком литературы.

#### **4.3.**

#### **ФРАКТАЛЬНЫЕ АГРЕГАТЫ**

Концепция фракталов находит все большее распространение при изучении реальных объектов с нерегулярной структурой. При этом физический фрактальный объект, в отличие от математического, всегда имеет ограничения по размерам: принципиально невозможно иметь образующий элемент с размерами меньше атома или молекулы. Максимальные размеры ограничены природой протекающих процессов.

При недостаточной локальности интегральных свойств физического объекта, состоящего из фрактальных элементов, образец будет представляться как квазиоднородный. В качестве примера на рисунке 4.5 приведена микрофотография агрегатных фракталов в стекле, полученная с помощью электронного микроскопа в режиме вторичных электронов.

В правом нижнем углу находится масштабная линейка. Видно, что размеры отдельных фрактальных кластеров составляют 5 мкм. Также видно, что в отличие от математических фракталов, реальные объекты не строго регулярны. О соблюдении подобия между отдельными фрактальными элементами и частями фрактала в отдельном элементе и в разном масштабе можно судить только при статическом усреднении.

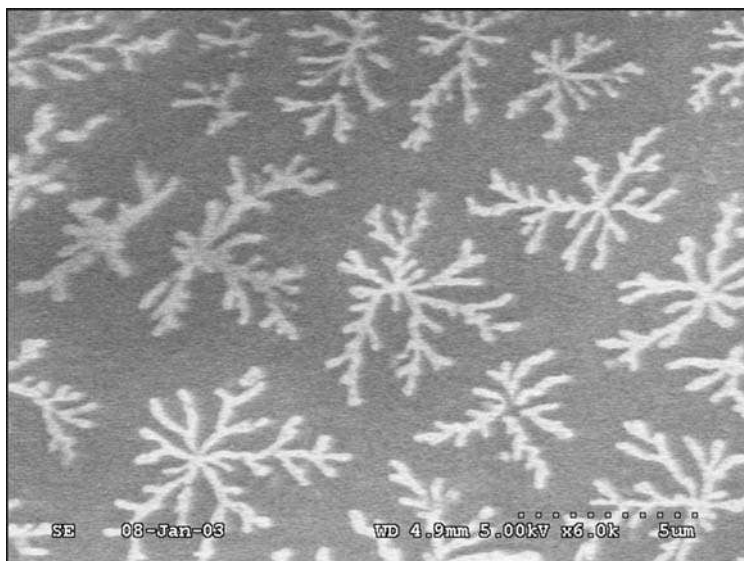


Рис. 4.5

Образование фрактальных агрегатов в стекле

#### 4.4.

#### КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФРАКТАЛОВ

Обратимся теперь к основам количественного описания фрактальных агрегатов. В качестве исходных объектов сначала рассмотрим детерминированные фрактальные агрегаты. Следуя Р. Жюльену, сконструируем простейший фрактальный агрегат путем последовательного соединения идентичных сферических частиц радиуса  $\alpha$ . При этом начальную частицу расположим в начале прямоугольной системы координат, а шесть других частиц заставим присоединяться к ней, двигаясь вдоль положительных и отрицательных направлений трех базисных векторов решетки. На первом этапе (при первой итерации) получим начальный ансамбль из семи частиц. При второй итерации присоединим к шести концам полученного агрегата шесть таких же ансамблей. При третьей итерации к шести концам вновь сформированного агрегата при-

соединим шесть точно таких же агрегатов. Эта процедура может повторяться бесконечно.

Запишем теперь математические соотношения для числа первичных частиц в агрегате и для радиуса такого агрегата в зависимости от числа проведенных итераций. При этом получаем, что после  $p$  итераций в агрегате будет содержаться  $n = 7^p$  первичных частиц, а радиус самого агрегата будет  $r = 3^p \alpha$ . На рисунке 4.6 изображена двумерная эквивалентная схема такого трехмерного агрегата, полученного после четырех итераций ( $p = 4$ ). Этот агрегат, в соответствии с полученными соотношениями, содержит  $N = 7^4 = 2401$  частицу.

Зависимость числа частиц в сфере радиуса  $r$  от значения этого радиуса имеет вид  $n(r) = Ar^D$ , где для величин, не зависящих от числа итераций, приняты  $A = \alpha^{-D}$  и  $D = \ln 7 / \ln 3 = 1,771$ . Для сконструированного трехмерного агрегата число частиц (а следовательно, и масса) зависит не от куба радиуса, что является обычным для сплошных трехмерных объектов, а от радиуса в степени 1,771.

Необходимо обратить особое внимание на полученную величину  $D$ . Она определяет, каким образом распределяется в пространстве масса сформированного агрегата. Для плотно расположенных сфер в трехмерном пространстве  $D = 3$ . Для плоскости, образуемой плотно уложенными сферами,  $D = 2$ , а для сфер, выстроенных в одну линию,  $D = 1$ .

Таким образом, вышеприведенное определение  $D$  совпадает с обычным определением размерности для сплошных структур. Естественным является то обстоятельство, что плотность таких тел не зависит от их размера.

Если предположить, что каждая сфера имеет единичную массу, то для плотности

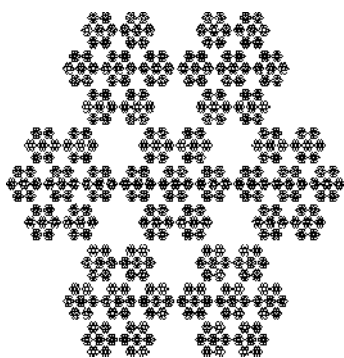


Рис. 4.6  
Квазидвумерная проекция  
трехмерного  
фрактального  
агрегата Жюльена



фрактального агрегата в трехмерном пространстве получим выражение  $\rho(r) = Br^{D-3}$ , где  $B = 3A/4\pi$ .

Этот результат свидетельствует о необычном поведении плотности полученного трехмерного агрегата при изменении его размеров: она не остается постоянной при возрастании размеров, а уменьшается. Для фрактала бесконечных размеров значение плотности стремится к нулю. Это один из основных признаков массового фрактала. Физически это означает, что при рассмотрении все больших и больших частей фрактала учитываются пустоты все больших и больших размеров. Как видно, для фрактала характерно наличие пустот всех размеров: от размеров первичных частиц до размеров фрактальных агрегатов. Это также характерный признак массового фрактала.

Отметим, что  $\rho(r)$  представляет собой распределение плотности вещества вокруг какой-либо одной случайно выбранной частицы, т. е. двухчастичную корреляционную функцию. Эта функция дает для выбранной частицы вероятность найти другую частицу на расстоянии  $r$  от нее. Таким образом, для фрактала корреляционная функция уменьшается с увеличением расстояния по степенному закону  $\rho \approx r^{D-3}$ . Заметим, что скорость такого уменьшения снижается с ростом  $D$ , и при  $D = 3$  величина  $\rho(r)$  теряет зависимость от  $r$ .

Еще одним замечательным свойством рассмотренного фрактала является его самоподобие (самоповторяемость). Поскольку это свойство легче наблюдать на двумерных объектах, рассмотрим фрактальную структуру, построенную на плоскости из дисков (рис. 4.7). В данном случае внутри окружности радиуса  $r = 3^p\alpha$  ( $p = 0; 1; 2...$ ) будет содержаться уже  $n(r) = 5^p$  частиц, а фрактальная размерность будет  $D = \ln 5 / \ln 3 = 1,465$ . Такой агрегат, построенный при очень большом числе итераций так, что отдельные частицы не различимы для невооруженного глаза, представлен в левой части рисунка 4.7.

Центральная часть агрегата (после увеличения в 3 раза) показана правее. Видно, что увеличенная часть очень похожа на весь агрегат. Это происходит потому, что наш глаз не может разрешить пространственное расстояние меньше

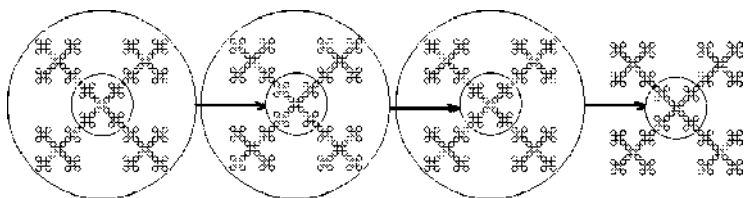


Рис. 4.7

Иллюстрация свойства самоподобия двумерного неупорядоченного агрегата

некоторого значения. В результате создается впечатление, что обе фигуры имеют идентичную структуру, составленную из сфер радиуса  $l$ . На самом деле каждая из таких видимых сфер содержит гораздо большее (в  $3^D$  раз) число частиц, чем имеется в первоначальном агрегате. Таким образом, как отмечалось ранее, в малом фрагменте детерминированного фрактала содержится информация обо всей его структуре.

Рассмотренные выше фрактальные объекты в чисто математическом представлении являются объектами бесконечными, т. е. фрактальные агрегаты имеют бесконечные размеры и сделаны из бесконечно малых первичных частиц. Но на практике всегда имеется два естественных «масштаба обрезания» (нижний и верхний). Нижний масштаб определяется тем, что размеры первичных частиц  $a$  не бесконечно малы, а имеют какую-то конечную величину. Верхний масштаб определяется тем, что размер самого агрегата не является бесконечным, а ограничивается величиной  $L$ . Обычно свойство  $n(r) \sim r^D$  справедливо только в пределах изменения  $r$ , определяемых неравенством  $a < r < L$ . Именно это неравенство и задает различие между математическими фракталами, величина которых бесконечна, и физическими фракталами, величина которых конечна.

Считается, что можно говорить о фрактальном агрегате в том случае, когда размер первичных частиц  $a$  и размер агрегата  $L$  отличаются хотя бы на порядок ( $L/a > 10$ ).

Описанный способ построения фракталов далеко не всегда может быть реализован в естественных процессах агрегации. Маловероятно, чтобы полученные при этом

агрегаты имели точно такую же макроскопическую симметрию, как на рисунках 4.6 и 4.7, поскольку в процессах естественной агрегации всегда присутствует элемент случайности. Вводя такой элемент в построение фракталов, можно получить случайные фракталы. Их основное отличие от детерминированных фракталов будет состоять в том, что для случайных фракталов вышеприведенные правила окажутся справедливыми только после усреднения по всем статистически независимым реализациям объекта. Рисунок 4.5 иллюстрирует свойство самоподобия для случайного двумерного агрегата. Как видно, фрактальные агрегаты не идентичны: они реализуются в разных статистически эквивалентных конфигурациях. Подобным образом зависимость  $n(r)$  не строго линейна в логарифмических координатах. Такая нестрогая линейность получается после усреднения  $n(r)$  по многим агрегатам, состоящим из одинакового количества частиц и построенным по одинаковому правилу.

Необходимо отметить, что имеются обобщения концепции фракталов на случай несамоповторяющихся структур. К последним относится, в частности, самоаффинный фрактал, который представляет собой структуру, инвариантную после одновременного, но количественно разного изменения масштаба вдоль разных направлений пространства. Для полной характеристики свойств самоаффинного фрактала необходимо использовать уже не одну, а большее число экспонент (степенных показателей). Таким образом, для самоаффинного фрактала существует столько фрактальных размерностей, сколько есть независимых направлений в пространстве (в случае трехмерного пространства — три). Дальнейшим обобщением фрактала является мультифрактал, который может характеризоваться бесконечным числом независимых фрактальных размерностей.

Ограничимся рассмотрением «массовой» фрактальной размерности  $D$ , той, которая описывает изменение массы в зависимости от изменения размера и поверхностной фрактальной размерности  $D_s$ . Однако это не единственные параметры, используемые для описания фрактальных

структур. Имеются и другие виды фрактальных размерностей, в частности, размерность распространения, характеризующая свойства связанности в агрегате, и специальная размерность, характеризующая динамические свойства фрактала.

В пористых материалах, какими часто бывают продукты золь-гель синтеза, могут наблюдаться как массовые, так и поверхностные фракталы. Образование массовых фракталов возможно в двух предельных случаях: при малой (близкой к 0) и при большой (близкой к 1) степени пористости. В первом случае массовый фрактал образуется пористой средой, а во втором — «скелетом» пористого материала. Подробнее к этому вопросу вернемся при рассмотрении элементов теории перколяции (разд. 4.7). Здесь же отметим, что при пористости, не соответствующей этим предельным случаям, массовые фракталы не образуются, однако при этом материал может проявлять свойства поверхностного фрактала. В частности, в случае пористой среды для числа пор радиуса  $R$  справедлива скейлинговая (масштабная) зависимость типа  $N(v) \sim v^{-(D_s+1)}$ , где  $v = R/R_{\max}$ ;  $R_{\max}$  — максимальный радиус пор;  $D_s$  — фрактальная размерность поверхностного фрактала. Общая поверхность всех пор с радиусами в пределах от  $R$  до  $R_{\max}$  изменяется в соответствии со степенным законом  $S(v) \sim v^{-(D_s-2)}$ , т. е. при  $R \rightarrow 0$  величина  $S(v) \rightarrow \infty$  при  $2 < D_s < 3$  (условие фрактальности поверхности). Таким образом, размерность поверхностного фрактала изменяется в пределах от 2 до 3. Чем выше  $D_s$ , тем более груба поверхность фрактального объекта. Значение  $D_s = 2$  соответствует фрактальному объекту с гладкой поверхностью, а при  $D_s \rightarrow 3$  — объекту с наиболее шероховатой поверхностью.

Прежде чем перейти к рассмотрению фрактальных агрегатов, возникающих в эксперименте, еще раз вернемся к зависимости  $\rho(r) = Br^{D-d}$ , где  $D$  — массовая фрактальная размерность;  $d$  — размерность пространства, в котором существует фрактал. Отметим, что даже для регулярных (детерминированных) фракталов эта зависимость не соблюдается точно для любых непрерывно изменяющихся значений  $r$ . Иными словами, функция  $\rho(r)$  осциллирует,

а значения  $\rho(r)$  соответствуют приведенной зависимости при переходе на новый уровень масштабирования (значения  $r$ , при которых наблюдается самоподобие).

#### 4.5.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ ФРАКТАЛЫ

Физические объекты со структурой, обладающей фрактальными свойствами, называют **физическими фракталами**. При их изучении важно не только установить характер этих структур, но и понять внутренний механизм, обеспечивающий такое строение.

Большая группа физических фракталов связана с агрегационными явлениями, такими как осаждение, фильтрация, электролиз, флокуляция и агрегация. Такие фракталы называют фрактальными агрегатами, или фрактальными кластерами.

Продукты золь-гель процессов, которые возникают, благодаря агрегационным явлениям, в результате подавления дальнодействующих сил отталкивания между частицами в локальной области, относятся именно к этой группе фракталов.

Взаимное сближение частиц зависит от характера движения каждой из них и в значительной степени может определяться закономерностями броуновского движения. Как было показано, траектория частицы при броуновском движении является фракталом. Это послужило предпосылкой создания компьютерных моделей роста фрактального агрегата. Первая модель диффузионно-лимитируемой агрегации (DLA) была создана Виттенем и Сэндером в 1981 г. Хорошее согласие модели с рядом экспериментов стимулировало развитие компьютерного моделирования роста фрактальных кластеров. Основные модели будут рассмотрены далее, но здесь следует отметить, что модельные представления об образовании фрактальных агрегатов хорошо описывают и другие объекты, не относящиеся к продуктам агрегационных явлений (более того, не являющиеся физическими телами, например: пробой диэлектриков, образование молнии, смешение жидкостей). Природа этих фракталов совсем иная, но из-за близости математических

закономерностей эти физические фракталы традиционно относят к группе фрактальных агрегатов.

Из вышеизложенного следует, что при соблюдении определенных условий продуктами золь-гель технологии могут быть физические объекты, соответствующие фрактальным агрегатам. Это не означает, что любой несплошной физический объект, если он получен в золь-гель процессе, является фракталом. С другой стороны, крайне важно понимать возможности практического получения фрактальных структур и нахождения эффективных технологических приемов управления фрактальной размерностью (как массовой —  $D$ , так и поверхностной —  $D_s$ ). Это позволяет целенаправленно вводить комплекс приемов по созданию новых материалов с уникальными свойствами для приборов нового поколения.

Исследования по установлению закономерностей изменения свойств материалов от значения фрактальной размерности еще находятся на начальной стадии. Но влияние фрактальной размерности (а следовательно, развитости поверхности) на некоторые свойства материалов (адсорбционную способность, каталитическую активность, селективную проницаемость и др.) настолько очевидны, что не требуют доказательств.

При создании нанокомпозитов продуктом золь-гель технологии могут быть и объекты с фрактальной структурой, не относящиеся к группе фрактальных агрегатов. Это так называемые **перколяционные кластеры**. Их возникновение является предметом изучения теории перколяции, которая в русскоязычной литературе часто называется теорией протекания (от *англ.* percolation — протекание, просачивание).

Физическую сущность явления перколяции можно качественно пояснить следующим образом. Представим, что иммобилизованные частицы резко отличаются по физическим свойствам от окружающей матрицы (например, частицы обладают металлической или полупроводниковой проводимостью, а матрица — диэлектрической). После того как концентрация частиц  $x$  превысит некоторое значение  $x_c$ , образуется проводящий (перколяционный) клас-

тер, пронизывающий весь объем физического объекта. Иными словами, существует так называемый порог перколяции  $x_c$ , при котором физические свойства объекта резко изменяются. Установлено, что в неупорядоченных системах (существующих в трехмерном пространстве) со случайным распределением частиц (например, проводящих и диэлектрических) перколяционный кластер имеет фрактальную структуру с размерностью  $D = 2,5$ .

Необходимо еще раз подчеркнуть принципиальные физические различия между фрактальным агрегатом и перколяционным кластером. Фрактальный агрегат начинает образовываться при сколь угодно малых концентрациях частиц, а перколяционный (стягивающий) кластер возникает только при превышении концентрации, соответствующей порогу перколяции.

#### 4.6.

### ОСНОВНЫЕ МОДЕЛИ РОСТА ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССАХ

Начало работ в области компьютерного моделирования роста фрактальных агрегатов относится к 1980–1990 гг. В качестве исходных посылок используются предположения о транспорте частиц к растущим агрегатам и событиях, которые происходят при столкновении первичной частицы, или кластера, с растущим агрегатом. Существующие модели сборки фрактального кластера можно разделить по следующим признакам:

- характер процесса («кластер — частица» или «кластер — кластер»);
- характер движения частиц или кластеров (баллистическое или броуновское движение);
- характер объединения частиц или кластеров (вероятность слияния при соприкосновении).

#### МОДЕЛИ «КЛАСТЕР — ЧАСТИЦА»

Модель DLA (агрегация «кластер — частица», ограниченная диффузией) впервые была создана Томасом Виттенем и Леонардом Сэндером. В этой модели частицы

добавляются одна за другой к одному растущему кластеру. В первоначальной версии агрегационный процесс возникает от неподвижной начальной частицы. Затем агрегат последовательно растет. На каждом шаге движущаяся частица стартует из случайно выбранной точки на большой окружности с центром в зародыше и совершает хаотическое движение в пространстве до встречи с агрегатом. После первого столкновения с агрегатом частица считается жестко приклеенной к нему в месте соударения, затем другая частица стартует с окружности и т. д. Если движущаяся частица диффундирует слишком далеко от агрегата (это типичное расстояние в три раза больше радиуса большого круга), то она выбывает из игры, и стартует другая частица. Обоснованием служит то, что для такой частицы вероятность вновь вернуться на окружность становится равномерно распределенной по длине окружности.

Компьютерный эксперимент по модели DLA был впервые проведен на двумерной квадратной решетке. Затем эти вычисления были развиты для различных решеток более высоких размерностей, и даже исследовался ряд нерешеточных версий. Моделирование проводилось в различных геометриях, в частности, в стрип-геометрии, где агрегаты растут из бесконечной основной плоскости. Ранее предполагалось, что фрактальная размерность не зависит от природы базовой решетки и определяется только размерностью пространства. Вычисленные фрактальные размерности (до  $d = 6$  включительно) приведены в таблице 4.1 (абсолютная ошибка изменяется от 0,05 для  $d = 2$  до 0,1 для  $d = 5$ ; для  $d = 6$  дана лишь грубая оценка).

Однако результаты компьютерного моделирования, проведенного Паулем Мекиным при большом количестве частиц, показали, что виттен-сэндеровские агрегаты являются специальным видом самоаффинных фракталов

Таблица 4.1

**Фрактальная размерность ( $D$ ) виттен-сэндеровской модели как функция размерности пространства ( $d$ )**

$d$	2	3	4	5	6
$D$	1,7	2,5	3,33	4,2	5,3



с фрактальной размерностью, большей в радиальном направлении (среднее направление роста), чем в тангенциальном направлении (перпендикулярное среднему направлению роста), и что фрактальные размерности зависят от типа решетки.



Рис. 4.8  
Виттен-сэндеровский агрегат,  
выросший на квадратной  
решетке

На рисунке 4.8 показан агрегат, полученный в результате компьютерного моделирования, проведенного П. Мекиным на квадратной решетке. Вызванные базовой решеткой эффекты анизотропии четко прослеживаются в результатах моделирования: рост происходит преимущественно вдоль четырех основных направлений решетки.

В применении к агрегационным экспериментам виттен-сэндеровская модель имеет явные недостатки, так как в ней невозможны никакие структурные изменения агрегата в течение процесса. Частица остается жестко фиксированной в точке соприкосновения и не может достичь другой, более выгодной позиции с меньшей общей энергией. Более перспективны расширения виттен-сэндеровской модели, включающие внутренние анизотропные параметры, так же как и возможность частичной реконструкции. Эти исследования позволяют двигаться непрерывно от нерегулярных фрактальных форм к регулярным и периодическим структурам (например, наблюдаемым в снежинках).

#### «КЛАСТЕР — КЛАСТЕРНЫЕ» МОДЕЛИ

**Модель ССА (кластер — кластерная агрегация, ограниченная диффузией).** Эта модель может рассматриваться как расширение виттен-сэндеровской модели, в которой сами кластеры могут двигаться вместе с частицами. В первоначальной версии модель стартовала с набора идентичных сферических частиц, случайно распре-

деленных внутри замкнутого куба. Затем эти частицы начинали диффундировать в пространстве (аналогично случайным блужданиям на решетке для модели Виттена — Сэндера). На границе куба задавались периодические граничные условия. Когда две частицы сталкивались, они необратимым образом соединялись в форме твердого димера, который также мог диффундировать внутри куба, сохраняя свою ориентацию. Этот димер мог соединиться с другим димером или отдельной частицей и т. д. После каждого столкновения два сталкивающихся кластера образуют больший кластер. Процедура может продолжаться до тех пор, пока в кубе не останется лишь один агрегат.

В кластер-кластерной модели можно вводить параметр  $\alpha$ , чтобы описать изменение скорости кластера  $v_i$  в зависимости от числа частиц  $i$ , принадлежащих ему:  $v_i \approx i^\alpha$ .

Для реальных случаев достаточно отрицательных значений  $\alpha$ , когда маленькие кластеры движутся быстрее, чем большие. В предельном случае (бесконечно малая начальная концентрация частиц) все агрегаты являются фракталами, и их фрактальная размерность не зависит от  $\alpha$  в большом диапазоне изменения этой величины. Фрактальная размерность зависит только от размерности пространства, причем она существенно меньше, чем в виттен-сэндеровской модели. Следует отметить, что фрактальная размерность фрактальных агрегатов, полученных золь-гель методами, как правило, меньше, чем значение  $D$ , равное 2,5 по модели Виттена — Сэндера.

Установлено, что фрактальная размерность  $D$  зависит от начальной концентрации частиц: с увеличением концентрации частиц она возрастает. Для моделирования процессов полимеризации предпочтительна кластер — кластерная модель с высокой концентрацией.

**Модель RLCA (кластер — кластерная агрегация, ограниченная химически).** При построении этой модели вводится понятие вероятности соединения, и затем эта вероятность устремляется к нулю. В этом пределе кластеры некоторое время «изучают» все возможные соединения и, в конце концов, «выбирают» одно случайное. Интерес к та-

кой модели вызван тем, что она реализуется в коллоидах, когда электростатическое отталкивание не полностью экранировано. В этом случае фрактальная размерность  $D \sim 2$  (при размерности пространства  $d = 3$ ). Это больше, чем значение  $D \sim 1,78$ , полученное в чисто диффузионном случае с вероятностью соединения, равной единице. Такое изменение фрактальных свойств агрегатов близко к наблюдаемым в экспериментах.

**Кластер — кластерная агрегация с учетом дальнего действующего эффекта притяжения.** В этой модели учитывается дальнедействующее притягивающее взаимодействие путем замены сложной траектории движения на линейную (без параметра соударения). В таблице 4.2 сведены результаты расчета фрактальных размерностей, полученные путем усреднения по многим агрегатам и при экстраполяции к бесконечным размерам.

Таблица 4.2

Фрактальная размерность кластер — кластерной модели

Размерность пространства, $d$	2	3	4	5	6
Броуновская ( $d_0 = 2$ )	1,44	1,78	2,05	2,27	2,6
Баллистическая ( $d_0 = 1$ )	1,51	1,91	2,22	2,47	2,7
Химическая	1,55	2,04	2,32	—	—
Линейная без параметра соударения	1,56	2,06	2,53	2,97	3,46

**Кластер — кластерные модели с расширенной детализацией механизмов роста.** Успехи компьютерного моделирования позволили понять физическую природу возникновения объемов с фрактальной структурой. Рассмотренные модели фактически учитывают только основные параметры процесса роста, которые предопределяют фрактальный характер. Для лучшей согласованности с экспериментом требуется частная конкретизация модельных параметров с расширенной детализацией механизмов роста. Перечислим и прокомментируем наиболее эффективные приемы развития общих моделей.

**Реструктуризация.** Идея заключается в том, что при объединении двух кластеров обобщенная система еще не

становится жесткой: кластеры могут вращаться относительно точки их соприкосновения. Необходимо образование второй, а для полной жесткости — и третьей связи.

**Поляризация.** Если два кластера находятся близко, то они наводят заряды противоположного знака на ближайших друг к другу концах. В результате возникает взаимное электростатическое притяжение, влияющее на диффузионное движение и плотность (фрактальную размерность) конечного агрегата.

**Изменение pH.** Во многих практических случаях, встречающихся в промышленных процессах, агрегация заряженных коллоидов вызывается дополнительным введением противоположно заряженных ионов в коллоидный раствор. Моделирование таких механизмов представляется весьма важным. В первом приближении можно расширить кластер — кластерную модель на случай двух диффундирующих веществ:  $A$  (частицы) и  $B$  (полимеры). В такой модели связи типа  $A$ - $B$  разрешены, а связи типов  $A$ - $A$  и  $B$ - $B$  подавлены. Получены интересные результаты, такие как зависимость фрактальной размерности от отношения концентрации  $A$  к концентрации  $B$ , а также эффект насыщения, когда одно из веществ представлено в избытке.

Предварительные результаты демонстрируют, что в случае длинных полимеров можно получить фрактальную размерность больше, чем в стандартной химической модели (без полимеров).

#### 4.7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ПЕРКОЛЯЦИИ

Первая работа по теории перколяции была опубликована в 1957 г. С. Бродбентом и Дж. Хаммерсли. Теоретический подход был намечен при решении узкой практической задачи описания защитных функций фильтров противогаса. Во время эксплуатации развитая поверхность адсорбента связывает газовые молекулы. При этом блокируются адсорбционные центры и возникают кластеры, которые уже не способны захватывать молекулы газа. Эти

кластеры увеличиваются в размерах, и в некоторый момент времени возникает стягивающий кластер. Другими словами, возникает путь, по которому молекулы газа способны просачиваться.

Эту критическую ситуацию можно охарактеризовать долей блокированных центров.

В настоящее время теория перколяции является главным инструментом в теории неупорядоченных систем. При этом атомно-неупорядоченные твердые тела разделяют на три группы:

- системы, в которых атомы не образуют кристаллической решетки с дальним порядком, но расположение ближайших соседей приблизительно упорядочено (аморфные материалы);
- неупорядоченные сплавы и твердые растворы, в которых узлы образуют упорядоченную решетку, а атомы различных компонентов распределены по узлам случайным образом;
- кристаллы, в решетке которых имеются примесные атомы и точечные дефекты, нарушающие периодичность решетки.

Наноккомпозиты и пористые материалы также являются объектами, изучаемыми в рамках теории перколяции. Часто образование перколяционного стягивающего кластера называют геометрическим фазовым переходом. Смысл этого определения легко проиллюстрировать на примере композита, состоящего из элементарных ячеек двух типов. Пусть ячейки первого типа являются идеальными проводниками, а ячейки второго типа — идеальными диэлектриками. Тогда увеличение доли ячеек первого типа в исходном материале из ячеек второго типа позволяет изменять электрические свойства системы от полностью изоляционных до полностью проводящих. Но этот переход не будет равномерно растянут по всему диапазону изменения концентрации проводящих ячеек. При малых концентрациях проводящих ячеек они изолированы друг от друга и от электродов диэлектрическими ячейками. При некоторой доле  $x_c$ , называемой порогом перколяции, возникает стягивающий кластер, т. е. появляется проводя-

мость. Вблизи порога перколяции  $x_c$  тело разбивается на части, обладающие различными свойствами. Геометрия этих разбиений каждый раз приобретает новые случайные формы, но значения порога перколяции для тел бесконечных размеров строго определены и зависят от симметрии и размерности пространства.

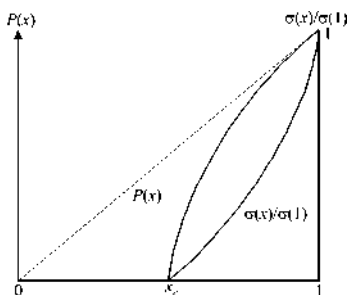
Если обозначить через  $x$  долю проводящих ячеек, входящих только в стягивающий (бесконечный) кластер, в общем количестве ячеек, то зависимость мощности бесконечного кластера  $P$  от  $x$  имеет вид, приведенный на рисунке 4.9. Там же построена приведенная зависимость проводимости бесконечного кластера  $\sigma(x)/\sigma(1)$  от доли проводящих ячеек  $x$ .

Бесконечный стягивающий кластер появляется (по определению) при значении  $x = x_c$  и приобретает максимальное значение 1 при  $x = 1$ .

Легко понять и пределы изменения значений  $\sigma(x)/\sigma(1)$ . Проводимость  $\sigma(x)$  возникает при  $x = x_c$  и не может быть больше, чем проводимость  $\sigma(x)$  системы, состоящей только из проводящих ячеек. Как видно из рисунка 4.10, для значений  $x_c < x < 1$  не все проводящие ячейки, входящие в структуру бесконечного кластера, участвуют в увеличении проводимости: значение  $P(x)$  выше, чем  $\sigma(x)/\sigma(1)$ .

Для объяснения этого факта введем понятия о ячейках, принадлежащих скелету бесконечного кластера, и о ячейках, лежащих на «мертвых концах» (рис. 4.10). Для ячеек, находящихся на «мертвых концах», возможно удаление в бесконечность только в одном направлении. Такие ячейки, входя в состав бесконечного кластера, увеличивают значение  $P(x)$ , но не влияют на значение  $\sigma(x)/\sigma(1)$ .

С материаловедческой точки зрения применение теории перколяции представляет интерес для анализа свойств



**Рис. 4.9**  
Зависимости мощности бесконечного кластера  $P(x)$  и приведенной проводимости бесконечного кластера  $\sigma(x)/\sigma(1)$  от доли проводящих ячеек в системе

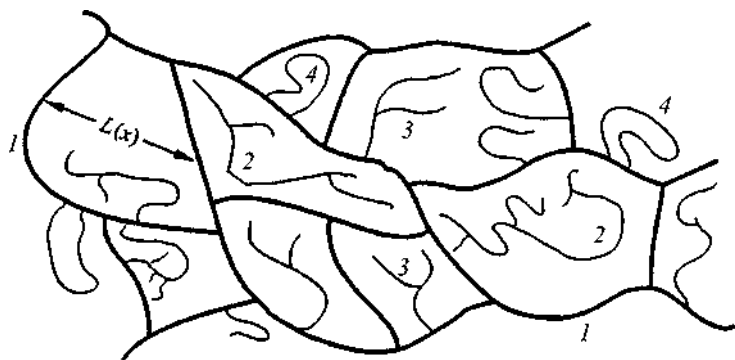


Рис. 4.10

Иллюстрация бесконечного кластера:

1 — скелет бесконечного кластера; 2 — изолированные кластеры; 3 — «мертвые концы»; 4 — петли.

наноккомпозитов, состоящих не только из проводящих и диэлектрических ячеек, но также из компонентов, составляющих пары «проводник — сверхпроводник», «парамагнетик — магнетик», «параэлектрик — сегнетоэлектрик» и др.

С теоретической точки зрения задачи (модели) теории перколяции разбивают на **решеточные** и **непрерывные**. Решеточные задачи, в свою очередь, разделяются на *задачи узлов (site problem)*, *задачи связей (bond problem)* и *смешанные задачи (site-bond-percolation)*.

**Задача узлов** сводится к нахождению порога перколяции на решетке с заданными параметрами (симметрия, размерность пространства). При этом анализируются кластеры, образованные контактирующими узлами-сферами (например, «проводящими» при замещении исходных «непроводящих» сфер).

В **задаче связей** все исходные узлы-сферы, расположенные в заданной решетке, считаются проводящими, но контакт между ними зависит от наличия связей. В этом типе задач блокировка узла в целом осуществляется при разрыве всех связей.

Разработаны принципы геометрии покрывающих решеток, демонстрирующие соотношение между значения-

ми порогов перколяции в задаче связей  $x_c(\text{св})$  и задаче узлов  $x_c(\text{уз})$ , причем  $x_c(\text{св}) \leq x_c(\text{уз})$ .

Для прекращения перколяции необходимо полностью заблокировать определенную долю узлов, разорвав все связи. При этом оставшаяся часть узлов будет иметь некоторые разорванные связи. К настоящему времени найдены значения порогов перколяции для решеток в пространствах различной размерности:  $d = 1, 2, 3$  и т. д., включая  $d = \infty$  (решетки Бете). Решетки в пространствах  $d > 3$  (например,  $d = 6$ ) представляют интерес для оценки перколяционных явлений тензорных физических величин.

В таблице 4.3 приведены значения порогов перколяции и связанных с ними величин для двумерных и трехмерных решеток. Видно, что значения порогов перколяции существенно зависят от симметрии решетки и размерности пространства  $d$ . Однако в задаче связей произведение  $zx_c(\text{св})$ , где  $z$  — координационное число ближайших соседей, практически не зависит от симметрии решетки и определяется размерностью пространства  $d$ . Для задачи узлов такими же свойствами обладает произведение  $fx_c(\text{уз})$ , где  $f$  — доля объема (площади) узла в элементарной ячейке.

Аналитические решения  $x_c$  найдены только для четырех случаев двумерных решеток (в таблице 4.3 обозначены символом «\*»). Алгоритм нахождения  $x_c$  остальных задач включает:

- оценку случайных значений доли  $x_{ci}$ , при которых образуется стягивающий кластер на заданной решетке с известным количеством узлов (например, для  $d = 2$  на квадратной решетке из  $N_i \times N_i$  узлов);
- усреднение  $x_{ci}$  для решетки  $N_i \times N_i$ ;
- нахождение подобных усредненных значений  $x_{ci}$  для решеток с большим числом узлов  $N$ ;
- анализ зависимости усредненных значений  $x_{c(N \times N)}$  от  $N$ :

$$x_{c(N \times N)} = x_{c(\infty)} + \frac{D}{N^v}.$$

Если полученные результаты удовлетворительно описываются приведенной зависимостью (т. е. значения  $D$  и  $v$



Таблица 4.3

Пороги перколяции и связанные с ними величины для двумерных и трехмерных решеток

Размерность, $d$	Тип решетки	Задача узлов			Задача связей		
		$x_c(уз)$	$f$	$I(уз) = f x_c(уз)$	$x_c(св)$	$z$	$I(св) = z x_c(св)$
2	Квадратная	0,59	0,79	0,47	0,50*	4	2
	Треугольная	0,50*	0,91	0,46	0,35*	6	2,1
	«Медовые соты»	0,70	0,61	0,43	0,65*	3	2
	Алмазоподобная	0,43	0,34	0,15	0,39	4	1,56
3	Простая кубическая	0,31	0,52	0,16	0,25	6	1,5
	Объемно-центрированная	0,25	0,68	0,17	0,18	8	1,44
	Гранецентрированная	0,20	0,74	0,15	0,12	12	1,44

положительны), то определение  $x_{c(\infty)}$  не вызывает затруднений.

**Смешанная задача** решается на решетках, в которых варьируются доли проводящих и непроводящих узлов и доли разорванных и целых связей.

Два проводящих узла принадлежат одному и тому же проводящему кластеру, если они соединены связью. Если все узлы проводящие, то такая смешанная задача сводится к задаче связей. Если все связи не разорваны, а узлы в решетке обладают проводящими и непроводящими свойствами, то такая смешанная задача сводится к задаче узлов. В общем виде существует критическая кривая на плоскости в координатах  $x_c(\text{уз})$  и  $x_c(\text{св})$ , разделяющая фазовые состояния системы.

Модель site-bond-перколяции наиболее соответствует образованию геля в разбавленных растворах.

**Перколяционные задачи на случайных узлах.** Переход к решению задач со случайным распределением узлов — существенный шаг в исследовании неоднородных сред. В теории перколяции ограничения на фиксированные положения узлов регулярной решетки снимаются путем рассмотрения изменения перколяционных параметров при взаимодействии узла с узлами не только первой координационной сферы, но и более дальними. Физической основой такой модели может служить эффективное взаимодействие магнитного атома не только с ближайшими соседями, но и с атомами из более удаленных координационных сфер.

Из анализа результатов, сведенных в таблице 4.4, следует, что значения порога перколяции  $x_c(\text{уз})$  при распространении взаимодействия на более удаленные координационные сферы уменьшаются, а произведение  $zx_c(\text{уз})$  стремится к некоторым постоянным значениям  $B_c$ , не зависящим от симметрии решетки.

Заметим, что для решетки ГЦК число возможных расположений взаимодействующих узлов только в первых трех координационных сферах уже равно 42. Значения  $B_c$  стремятся к пределу

$$B_c = \lim_{z \rightarrow \infty} zx_c(\text{уз}).$$

Для простых решеток  $B_{c|d=2} = 2,7 \pm 0,1$ , для объемных  $B_{c|d=3} = 4,1 \pm 0,4$ . Значения  $B_c$  определяют возникновение порога перколяции. Это легко показать в рамках модели охватывающих сфер (окружностей), под которыми понимают перекрывающиеся сферы (окружности). Две сферы (окружности) являются связанными, если центр одной сферы (окружности) находится внутри другой. Тогда при заданной концентрации сфер (окружностей)  $N$  можно найти перколяционный радиус  $r_c$ , при котором достигается порог перколяции. И наоборот: для заданного значения  $r_c$  можно определить необходимые значения концентраций  $N$ :

$$B_{c|d=3} = \frac{4}{3} \pi N r_c^3;$$

$$B_{c|d=2} = \pi N r_c^2.$$

Необходимо учитывать, что физические величины концентраций  $N$  имеют различную размерность для двумерного и трехмерного случаев.

Теория перколяции успешно используется в физике полупроводников. На ее основе развиты представления о переходе «металл — диэлектрик», о поведении компенсированных полупроводников, о механизмах прыжковой проводимости и др.

В континуальных задачах теории перколяции узлы вообще не рассматриваются, а связанными или не связанными считаются некоторые области пространства. Для формирования континуальной задачи вводится непрерывная случайная функция  $V(r)$ . Если сопоставить каждой точке  $r$  случайное число, никак не связанное с соседним случайным числом, получим разрывную функцию «белый шум». Усреднение «белого шума» по сфере радиуса  $r_0$  вокруг данной точки дает непрерывную гауссову случайную функцию. Величина  $r_0$  называется **радиусом корреляции** случайных функций.

Если гауссова функция построена симметрично (среднее по пространству значение  $V = 0$ ), то она характеризуется гауссовым распределением с дисперсией  $\sigma$ :

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[ -\frac{V^2}{2\sigma^2} \right].$$

Таблица 4.4

Параметры теории перколяции при взаимодействии  
между узлами, расположенными в различных  
координационных сферах

Тип решетки; координационные сферы	Число соседей, $z$	Порог протекания, $x_c(y_z)$	Произведение $zx_c(y_z)$
Плоские			
«Медовые соты»; 1	3	0,7	2,1
Квадратная; 1	4	0,59	2,36
Треугольная; 1	6	0,5	3
Квадратная; 1, 2	8	0,41	3,28
Треугольная; 1, 2	12	0,295	3,54
Шестиугольная; 1, 2, 3	12	0,3	3,6
Квадратная; 1, 2, 3	12	0,292	3,5
Треугольная; 1, 2, 3	18	0,225	4,05

Продолжение табл. 4.4

Тип решетки; координационные сферы	Число соседей, $z$	Порог протекания, $x_c$ (уз)	Произведение $zx_c$ (уз)
Объемные			
Алмазоподобная; 1	4	0,425	1,7
ПК; 1	6	0,307	1,84
ОЦК; 1	8	0,243	1,94
ГЦК; 1	12	0,195	2,34
ОЦК; 1, 2	14	0,175	2,45
ПК; 1, 2	18	0,137	2,47
ГЦК; 1, 2	18	0,136	2,45
ПК; 1, 2, 3	26	0,097	2,52
ОЦК; 1, 2, 3	26	0,095	2,47
ГЦК; 1, 2, 3	42	0,061	2,56

При формулировке задачи перколяции удобно разделять пространство на «белое» и «черное». «Белым» пространством удобно считать то, где функция  $V(r)$  меньше некоторого заданного числа  $V'$ . Тогда остальная часть — «черное» пространство.

Рассмотрим, что будет происходить при возрастании значения  $V'$ . Двумерная модель поверхности имеет впадины и вершины. При увеличении уровня «воды» ( $V'$ ) вначале появляются «лужицы», а затем «озера», которые соединяются каналами. Наконец, при некотором значении  $V'$  возникает «водная гладь», по которой можно пересечь пространство «водным путем». Тогда отношение площади зеркала воды к общей площади соответствует порогу перколяции  $x_c$ , а значение  $V'$  (уровень воды) уровню перколяции  $V_c$ .

Для выбранной функции из симметричных соображений на плоскости всегда есть протекание либо по «белому», либо по «черному» пространству. Но появление протекания по «белому» пространству приводит к исчезновению протекания по «черному» пространству, и наоборот. Таким образом,  $x_c = 0,5$ . Аналогично из симметричных соображений  $V_c = 0$ .

В трехмерном пространстве каналы протекания по «белому» и «черному» пространствам могут быть развязаны (подобно развязке дорог через виадук). Если через  $x$  обозначить долю «белого» пространства, а через  $x_c$  — порог перколяции по «белому» пространству ( $x_{c|d=3} = 0,16 \pm 0,01$ ), то одновременное протекание по «белому» и «черному» пространствам будет наблюдаться при  $x_c < x < (1 - x_c)$ .

Основной задачей теории перколяции является исследование поведения системы вблизи порога протекания:  $(x - x_c) \ll 1$ .

Функции, характеризующие перколяционный переход при приближении порога перколяции, изменяются в степенной зависимости от расстояния до порога. Показатели степени носят название **критических индексов**. Важнейшим параметром является *критический индекс радиуса корреляции*  $\nu$ .

Таблица 4.5

**Значения критических индексов вблизи перколяционного перехода для двумерного ( $d = 2$ ) и трехмерного ( $d = 3$ ) пространств**

Функция	Критический индекс	Значение критического индекса	
		$d = 2$	$d = 3$
Мощность бесконечного кластера $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$	$\beta$	5/36	0,417
Радиус корреляции $L =  x - x_c ^{-\nu}$	$\nu$	4/3	0,875
Среднее число узлов в кластере $S(x) \sim  x - x_c ^{-\gamma}$	$\gamma$	43/18	1,795

Зависимость радиуса корреляции от  $x$  вблизи порога протекания по обе его стороны характеризуется симметричной функцией  $L = b|x - x_c|^{-\nu}$ , где  $b$  — длина, по порядку величины близкая к периоду решетки.

Кроме критического индекса радиуса корреляции  $\nu$ , в теории перколяции важны *критический индекс плотности бесконечного кластера*  $\beta$  ( $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$ ) и *критический индекс среднего числа узлов в кластере*  $\gamma$  ( $S(x) \sim |x - x_c|^{-\gamma}$ ) (табл. 4.5).

Значения критических индексов  $\beta$ ,  $\nu$ ,  $\gamma$  универсальны. Они не зависят от симметрии решетки и типа задач и определяются только размерностью пространства. Это свойство характерно для теории фазовых переходов, поэтому перколяционный переход часто называют геометрическим фазовым переходом.

С математической точки зрения перколяционный переход аналогичен фазовому переходу второго рода. При этом доля проводящих (магнитных и др.) узлов (связей)  $x$  играет роль температуры; мощность бесконечного кластера  $P(x)$  аналогична параметру порядка; средний размер кластера  $S(x)$  в случае магнитных переходов аналогичен восприимчивости; корреляционный радиус  $L(x)$  имеет один и тот же смысл в обоих случаях.

Значения критических индексов для двумерных систем получены аналитическим путем, поэтому в таблице 4.5 они представлены в виде дробей. Обратим внимание, что в

точке перколяционного перехода функции  $L(x)$  и  $S(x)$  стремятся к бесконечности, а функция  $P(x)$  обращается в ноль. Другими словами: функции  $L(x)$  и  $S(x)$  имеют симметричный вид относительно точки перколяционного перехода  $x_c$ .

Поясним физический смысл поведения функций  $P(x)$ ,  $L(x)$  и  $S(x)$ . При случайном характере замещения непроводящих узлов (связей) проводящими с ростом доли проводящих узлов (связей) будут возникать одиночные проводящие узлы (связи) и объединяющие их кластеры. При значении  $x_c$  возникает перколяционный кластер, пронизывающий всю систему. Мощность этого бесконечного кластера  $P(x)$  становится отличной от нуля и возрастает вплоть до 1 при  $x \rightarrow 1$  (рис. 4.9). Только вблизи точки перколяционного перехода, где  $(x_c - x) \ll 1$ , наблюдается степенная зависимость:  $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$ . Рост линейных размеров критических (больших) кластеров в диапазоне  $0 < x < x_c$  характеризуется функцией  $L(x)$ . Размер критических кластеров стремится к бесконечности с приближением значений  $x$  к  $x_c$ . При перколяционном переходе возникает один бесконечный кластер  $P(x)$  и остается множество других кластеров меньших размеров. Среднее число узлов в кластере  $S(x)$  имеет подобный вид зависимости от значения  $x$ . При малом удалении от порога перколяции  $(x - x_c) \ll 1$  вид бесконечного кластера изменяется: образуется сеткообразная структура, обусловленная присоединением к бесконечному кластеру частей, ранее представлявших собой самостоятельные ограниченные кластеры.

Первоначальное соединение (только одна связь) между кластерами соответствует «мертвому концу» и не влияет на изменение проводимости (рис. 4.10). В дальнейшем образуется все более плотная сеть, размеры ячеек которой уменьшаются. Внутри ячеек остаются изолированные кластеры. Размеры ячеек сети уменьшаются с дальнейшим ростом  $P(x)$ , корреляционная длина  $L(x)$  и  $S(x)$  также уменьшается. Поскольку размеры конечных (внутриячеечных) кластеров, изолированных от бесконечного кластера, предопределяются размерами ячеек, то функцию  $L(x)$  часто



определяют как функцию, несущую информацию о размерах больших кластеров до точки перколяционного перехода и о размерах ячеек сети после перколяционного перехода. Напомним, что только в окрестности  $x = x_c$  используются степенные зависимости  $L = |x - x_c|^{-v}$  и  $S(x) \sim |x - x_c|^{-g}$ .

Приведенные в таблице 4.5 критические индексы  $\beta$ ,  $v$ ,  $\gamma$  универсальны. Зная их значения, можно оценить критические индексы других физических явлений в неупорядоченных средах. Например, компьютерные расчеты дают выражение для зависимости проводимости  $\sigma(x) = \sigma_0(x - x_c)^t$ , где  $\sigma_0$  — коэффициент, по порядку величины близкий к значению удельной проводимости кристаллической решетки со всеми проводящими узлами ( $x = 1$ ),  $t$  — критический индекс электропроводности ( $t_2 = 1,3$  для размерности пространства  $d = 2$  и  $t_3 = 1,6-1,7$  для  $d = 3$ ).

Найдем зависимость  $\sigma(x)$  из модели одножильной сети (рис. 4.10). Для этого заменим неправильную и неупорядоченную скелетную сеть близкой идеальной решеткой (квадратной для  $d = 2$  и кубической для  $d = 3$ ), при этом период решетки будет равен радиусу корреляции  $L$ . Для трехмерного пространства ( $d = 3$ ) удельная проводимость  $\sigma(x)$  такой идеализированной решетки равна проводимости куба с единичной длиной ребра.

Число параллельно соединенных проволок, проходящих через грань единичного куба, равно  $L^{-2}$ , тогда

$$\sigma(x) \sim L^{-2} \sim (x - x_c)^{2v}.$$

Для двумерных случаев ( $d = 2$ ) аналогичным путем получаем

$$\sigma(x) \sim L^{-1} \sim (x - x_c)^v.$$

Таким образом, для двумерных систем  $t = t_2 = v = 4/3$ ; для трехмерных систем  $t = t_3 = 2v \sim 1,75$  (см. табл. 4.5).

При рассмотрении перколяционных систем часто констатируется, что перколяционный кластер имеет фрактальную структуру. В рамках теории перколяции установлена связь массовой фрактальной размерности  $D$  с универсальными критическими индексами:  $D = d - \beta/v$ .

Например, для двумерного пространства ( $d = 2$ )  $D = 1,90$ , для трехмерного пространства ( $d = 3$ )  $D \approx 2,54$ . Но

при этом надо понимать, что фрактальность сохраняется в интервале корреляционного радиуса  $L(x)$ . Другими словами: в точке перколяционного перехода  $x = x_c$  весь образец является фракталом. С удалением от этой точки размеры  $L(x)$  быстро уменьшаются, и фрактальность сохраняется, только в меньших масштабах.

При экспериментальном определении фрактальной размерности  $D$  необходимы методы с более высокой локальностью, чем текущее значение  $L(x)$ . При больших масштабах сформированный бесконечный кластер может считаться гомогенным и состоящим из ячеек размером  $L(x)$ .

#### 4.8.

#### **РЕАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ФРАКТАЛЬНОЙ И ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРАМИ**

Выше были изложены основы теории фракталов и теории перколяции. Здесь кратко рассмотрим применение этих теоретических положений для практического получения нанокomпозитов с новыми свойствами, а также пределы применимости этих теорий и причины возможных количественных расхождений расчетных и экспериментальных результатов.

Исследование фундаментальных свойств и технического применения нанокomпозитов — одно из бурно развивающихся направлений физики и химии твердого тела. Это обусловлено тем, что нанокomпозиты могут обладать новыми уникальными свойствами, реализация которых в однородных материалах принципиально невозможна. Проиллюстрируем это на примере систем «металл — диэлектрик», в которых металлические ферромагнитные гранулы размером несколько нанометров заключены в диэлектрическую матрицу. Такие материалы представляют большой практический интерес из-за обнаруженного явления гигантского магнитосопротивления. Кроме того, эти нанокomпозиты проявляют другие уникальные свойства — магнитные, электрические, оптические и магнитооптические. На их основе возможна реализация технических устройств, обеспечивающих изменение удельного электрического

сопротивления в широких пределах, высокое поглощение электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне, корреляцию между магниторезистивными и нелинейно-оптическими свойствами и др.

Аномальные физические свойства возникают в композитах, в которых концентрация металлической фазы близка к порогу протекания  $x_c$ . Составы нанокompозитов вблизи перколяционного перехода интересны также для создания суперконденсаторов. Таким образом, теория перколяции является фундаментом для целенаправленного развития технологий неупорядоченных многокомпонентных материалов. Однако очень редко количественные оценки из простейших перколяционных задач совпадают с перколяционными параметрами, наблюдаемыми экспериментально.

В большинстве экспериментов по исследованию перколяционных фазовых переходов в нанокompозитах получаемые значения порога перколяции, как правило, значительно отличаются от результатов расчета по простейшим моделям. Например, проводимость металлополимерных композитов зависит от дисперсности металла, типа связывающего вещества (эпоксидные смолы), скорости процессов отверждения, значений, возникающих при этом внутренних механических напряжений и т. п. При замене связывающего вещества и использовании микродисперсных сферических частиц  $N_i$  в качестве наполнителя значение порога протекания  $x_c$  изменяется от 0,32 до 0,55.

Изменение значений порога протекания  $x_c$  характерно и для гранулированных нанокompозитов типа «металл — диэлектрик» в зависимости от состава металлических гранул и диэлектрической матрицы, а также от структуры (аморфной или нанокристаллической) и других факторов.

Особый интерес представляют системы, в которых перколяционный переход возникает в результате фазового перехода «металл — полупроводник». В этих системах возможно изучение перколяционных процессов на одном и том же физическом образце, при изменении концентрации проводящей фазы путем внешнего воздействия (температура, давление, освещение и т. п.). Безусловно,

наиболее актуальны исследования таких систем вблизи перколяционного перехода. Управление параметрами фазового перехода осуществляется изменением условий синтеза и легирования. Проводилось сравнение воспроизводимости параметров фазового перехода «металл — полупроводник» в пленках диоксида ванадия, полученных методом физического напыления и золь-гель методами из водных и спиртовых растворов. Показано, что наиболее привлекательны золь-гель методы, обеспечивающие более высокую воспроизводимость параметров перколяционных переходов в получаемых материалах.

Систематизируем причины несоответствия расчетных и экспериментальных данных по концентрационным зависимостям значения порога перколяции в нанокompозитах «металл — диэлектрик». Основные выводы носят общий характер и применимы при исследовании других перколяционных систем.

1. Реально изучаемые системы не являются бесконечными. Чем меньше размеры образцов, тем принципиально больше должен быть разброс значений  $x_c$ . Это можно проиллюстрировать на примере двумерной системы. Пусть в ней выполняется условие перколяционного перехода, причем  $(x - x_c) \ll 1$ . Тогда бесконечный кластер в одних местах имеет большую локальную плотность, а в других — малую. Разделяя «бесконечный» образец на «частные» образцы с меньшими размерами, получим набор образцов с наличием стягивающих кластеров (после перколяционного перехода) и с отсутствием стягивающих кластеров (до перколяционного перехода).

2. Соотношение  $\sigma(x)/\sigma(1)$  в реальных образцах не будет равным нулю для значений  $x < x_c$ . Более того, определение закономерностей переноса заряда в диэлектрической фазе позволяет экспериментально оценить положение концентрации перколяционного перехода.

Характеры электропереноса в нанокompозитах до и после перколяционного перехода различны. По знаку температурного коэффициента сопротивления (ТКС) можно судить о принадлежности образца к составам до или после перколяционного перехода.

В реальных экспериментах может происходить перестройка образца в процессе отжига: аморфная структура может становиться кристаллической, могут происходить катастрофические изменения фрактальных структур.

Не будем подробно рассматривать процессы электропереноса в диэлектрической фазе. Только отметим, что базовые теоретические представления о роли локализованных состояний вблизи уровня Ферми в запрещенной зоне (прыжковая проводимость) получены также с помощью теории перколяции. При анализе явления переноса в условиях прыжковой проводимости эта теория позволяет заменить реальную непрерывную среду сеткой случайных гипотетических сопротивлений, предопределяющих величину проводимости (модель Миллера — Абрахамса). При этом гипотетические резисторы связывают локализованные центры, между которыми возможен обмен электронами путем туннелирования. Вероятность перехода тем ниже, чем на большее расстояние удалены друг от друга локализованные центры. В результате, при оценке явления переноса можно пренебрегать всеми удаленными связями, оставляя ближайшие, которые еще образуют протекание. Эта сетка сопротивлений меняет свой вид в области низких температур, так как по закону сохранения энергии различие между энергетическими уровнями локализованных состояний, которые обмениваются электронами, не должно превышать величину, сравнимую со значением тепловой энергии  $kT$ . При повышении температуры размеры ячеек сетки уменьшаются (модель прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка). Механизм прыжковой проводимости реализуется между соседними локализованными центрами.

Прыжковая проводимость с переменной энергией активации (переменной длиной прыжка) зависит от температуры по закону Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right].$$

Этот закон получен в пренебрежении эффектами взаимодействия между электронами.

Учет кулоновского взаимодействия между электронами приводит к выводу о существовании кулоновской цепи в плотности локализованных состояний.

При прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям кулоновской щели зависимость проводимости  $\sigma$  с точностью до числовых коэффициентов  $\sigma_0$  и  $T_\Delta$  имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_\Delta}{T} \right)^{1/2} \right].$$

Экспериментально в гранулированных наноконпозициях наблюдались температурные зависимости обоих видов. Зависимость вида

$$\sigma \sim \exp \left[ - \left( \frac{T_\Delta}{T} \right)^{1/2} \right]$$

наблюдается при более высоких температурах (вплоть до комнатной). Для интерпретации экспериментальных данных также применяют модель неупругого резонансного туннелирования. Согласно этой модели, электроперенос осуществляется по конечному числу каналов со средним значением локализованных состояний.

3. Для определения эффективной проводимости  $\sigma$  в неоднородных средах используют метод эффективной среды. Сравним этот теоретический метод с теорией перколяции. Метод эффективной среды — это самосогласованный метод, заключающийся в том, что выделяется частица с проводимостью  $\sigma_i$ , а окружающие частицы смеси заменяются некоторой эффективной средой с проводимостью  $\sigma_{\text{эф}}$ . Другими словами, предполагается, что эффектами, связанными с конкретным окружением, можно пренебречь.

Для проводимости  $\sigma_i$  сферы, помещенной в однородную среду с проводимостью  $\sigma_{\text{вн}}$ , известна связь между значением напряженности однородного электрического поля вдали от выделенной сферы ( $E_0$ ) и напряженностью внутри сферы ( $E_i$ ):

$$E_i = \frac{3\sigma_{\text{вн}}}{2\sigma_{\text{вн}} + \sigma_i} E_0.$$

В методе эффективной среды  $\sigma_{\text{вн}}$  заменяется на  $\sigma_{\text{эф}}$ , а напряженность внешнего поля  $E_{\text{вн}}$  на  $E_{\text{эф}}$ , где  $E_{\text{эф}} = \sum c_i \sigma_i$  ( $c_i$  — объемная доля частиц смеси, относящихся к  $i$ -й фазе  $\left(\sum_i c_i = 1\right)$ ).

После алгебраических преобразований получаем

$$\sum_i c_i \frac{\sigma_i - \sigma_{\text{эф}}}{2\sigma_{\text{эф}} + \sigma_i} = 0.$$

В частности, при рассмотрении пористого материала как смеси двух фаз с  $\sigma_1 = \sigma$  и  $\sigma_2 = 0$  (пора) получаем зависимость эффективной проводимости  $\sigma_{\text{эф}}$  от доли объема, занятого порами  $(1 - c)$ :

$$\sigma_{\text{эф}} = \sigma \left( \frac{3}{2}c - \frac{1}{2} \right),$$

где  $c$  — объемная доля материала с проводимостью  $\sigma$ .

Из полученного выражения видно, что при отсутствии пор ( $c = 1$ ) значение эффективной проводимости равно значению проводимости «чистого» материала. Найдём значение доли материала  $c$ , при которой появляется проводимость  $\sigma_{\text{эф}}$ . Ее значение становится отличным от нулевого при  $c \geq 1/3$  и с повышением объемной концентрации  $c$  возрастает по линейной зависимости. Эта же задача в континуальной перколяционной модели (в трехмерном пространстве) дает значение  $x_c = 0,16$  и зависимость  $\sigma \sim \sigma_0(x - x_c)^t$ , где  $t = 1,6$ .

Причина расхождения результатов расчета по двум моделям лежит в рамках применимости используемых приближений. Допущения метода эффективной среды неприменимы для составов, близких к перколяционному переходу. Напротив, аппроксимация значения проводимости степенной зависимостью  $(x - x_c)^t$  справедлива для  $(x - x_c) \ll 1$ . Данные компьютерного моделирования свидетельствуют о том, что теорию перколяции следует применять в диапазоне составов  $0,16 \leq x \leq 0,4$ . При  $x > 0,4$  предпочтительнее проводить расчет свойств неоднородных сред в приближении эффективной среды.

4. Вновь вернемся к анализу зависимости мощности бесконечного кластера  $P(x)$  и относительной проводимо-

сти  $\sigma(x)/\sigma(1)$  (рис. 4.9). В точке перколяционного перехода ( $x = x_c$ ) возникает бесконечный кластер и значение  $\sigma(x)/\sigma(1)$  становится отличным от нуля. Выше было показано, что зависимость  $\sigma(x)/\sigma(1)$  вблизи перколяционного перехода растет медленнее, чем  $P(x)$ . Это объясняется тем, что часть проводящих ячеек находится в «мертвых концах» перколяционного кластера и не участвует в электропереносе.

Рассмотрим теперь образование магнитного кластера в диэлектрической матрице. Как будут изменяться магнитные свойства? Ферромагнитная фаза в нанокompозитах локализована в гранулах. В формировании бесконечного магнитного перколяционного кластера участвуют все ячейки, входящие в бесконечный кластер  $P(x)$ . Следовательно, характер изменения магнитных свойств должен соответствовать зависимости  $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$ .

Кроме того, для объединения в магнитный кластер условие контакта между частицами не столь жесткое. Другими словами, если ферромагнитные проводящие наногранулы покрыты тончайшим изолирующим слоем, то магнитный перколяционный переход может быть реализован при концентрациях, меньших, чем те, что требуются для образования проводящего перколяционного кластера.

5. В простейших моделях перколяции предполагается случайный характер распределения фаз. В реальных образцах взаимодействие между частицами может существенно изменять условия образования перколяционного перехода. Модель диффузионно-лимитированной агрегации, модель кластер — кластерной агрегации и другие модели, описывающие золь-гель процессы, будут рассмотрены в следующем разделе. Здесь же отметим, что при образовании агрегатов нарушается не только условие случайного характера распределения частиц, но и их монодисперсность. Более того, перколяционный кластер может быть сформирован из первоначально фрактальных структур, которые могут разрушаться в ходе технологических операций или частично изменять свою фрактальную размерность в зависимости от наличия или отсутствия стабилизации структуры.



С помощью компьютерного моделирования было исследовано влияние распределения металлических наногранул по размерам и влияние силы взаимодействия между гранулами на значение порога перколяции гранулированных композитов «металл — диэлектрик». Рассматривалась модель композита, в которой гранулы металла имели два характерных размера:  $l$  и  $L$ , с условием  $L > l$ . При этом распределение гранул большого размера  $L$  вокруг гранул среднего размера  $L_0$  описывалось либо нормальным распределением, либо ступенчатой функцией с заданной полушириной, либо  $\delta$ -функцией. Была также рассмотрена модель с притяжением между гранулами и механизмом захвата гранулы  $l$  уже сложившимся кластером с характерной величиной радиуса захвата  $R$ . С увеличением отношения  $L_0/l$  и  $R$  значение порога перколяции  $x_c$  существенно возрастало как для двумерного, так и для трехмерного случаев. Особенно резко оно возрастало для трехмерного случая (до значений  $x_c \approx 0,64$  при  $L_0/l \geq 6$ ).

Аналогичный характер изменения порога перколяции был выявлен при моделировании процессов образования и эволюции фрактальных агрегатов в ходе формирования нанокompозитов золь-гель методом.

Полученные результаты в принципе были предсказуемы из классических положений теории перколяции. Рассмотрим инварианту Шера — Заллена  $zx_c$  (табл. 4.4), где  $z$  — эффективное координационное число, или среднее число «хороших» электрических контактов между частицами. Для больших частиц значение  $z$  уменьшается, поэтому следует ожидать повышения значения  $x_c$ .

Отметим, что в золь-гель методе для системы «металл — диэлектрик» желательно рассматривать как минимум три фазы: металлическую, диэлектрическую и поры.

6. В реальных нанокompозитах необходимо учитывать физико-химическую природу взаимодействующих фаз: взаимную растворимость веществ, особенности микро- и наносегрегации, особенности образования оксидных прослоек по поверхностям металлических гранул и т. п.

Таким образом, нанокompозиты с элементами фрактальной и перколяционной структур представляют большой

научно-практический интерес. В области перколяционного перехода во многих наноконпозиционных системах обнаружены уникальные свойства. Явление фрактальности тесно связано с природой образования продуктов золь-гель технологии и должно существовать вблизи перколяционного перехода. При удалении составов наноконпозитов от порога протекания размеры фрактальных областей резко уменьшаются в соответствии с уменьшением величины корреляционного радиуса.

При анализе конкретной системы необходима корректировка общих моделей перколяции. Эти модели универсальны, применимы ко многим областям науки и техники и поэтому не претендуют на детализировку конкретно решаемой технологической задачи.

В образцах ограниченных размеров образование стягивающего перколяционного кластера может происходить при некотором разбросе значений концентраций фаз исходных компонентов. Целесообразно использовать известные и разрабатывать новые экспериментальные методики определения значения порога перколяции для каждой исследуемой системы.

В заключение отметим, что рассмотренные элементы теории перколяции для композиционных систем относятся лишь к ее небольшому разделу. Современная теория перколяции включает новые разделы, такие как динамическая перколяция, саморазвивающиеся графы, векторная перколяция.

При рассмотрении золь-гель процессов в самоорганизующихся средах необходимо обращаться к динамическим перколяционным моделям. В данное издание из-за его ограниченного объема динамические модели не включены.

Физическая сущность динамических перколяционных моделей заключается в том, что в некоторых средах (жидкостях, неидеальной плазме и т. п.) образованию устойчивых кластеров препятствует участие субъединиц в неупорядоченном движении. Перколяционные структуры могут быть обнаружены, если проводить измерения за времена, меньшие времени перестройки кластера.

## ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. В чем принципиальные отличия физических фракталов от математических?
2. На примере регулярного фрактала Жульена объясните, почему плотность массового фрактала стремится к 0 при увеличении его размеров.
3. Сравните процессы формирования наноструктурированных слоев и покрытий золь-гель методом и методом гидропиролиза. В каком случае структурные элементы имеют меньший размер? Означает ли это различие уровней фрактализации?
4. У какой из двух фигур Серпинского выше «пористость» (рис. 4.11)? Каковы значения фрактальной и топологической размерностей? В чем отличие понятий топологической размерности  $D_T$  и размерности пространства  $d$ , в котором существует фрактал?
5. Докажите путем геометрических построений, что топологическая размерность салфетки Серпинского равна 1. Для достижения этой цели в исходном треугольнике нарисуйте генератор фрактала, отвечающий фрактальной размерности  $D = \ln 3 / \ln 2$ , и постройте несколько предфракталов.
6. Для упрощенных моделей фрактальных пористых тел иногда применяют губку Мергера (рис. 4.12). Губка строится по принципу последовательного удаления объемных

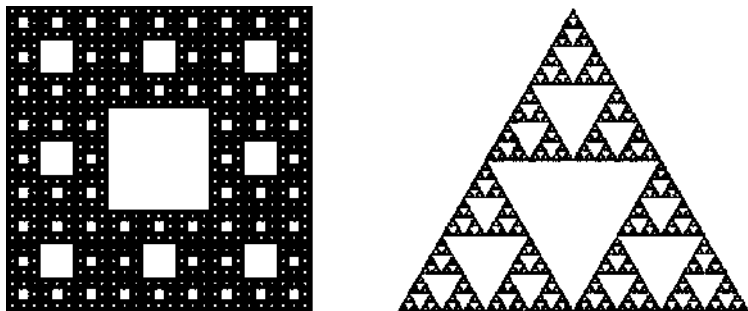


Рис. 4.11  
Фигуры Серпинского

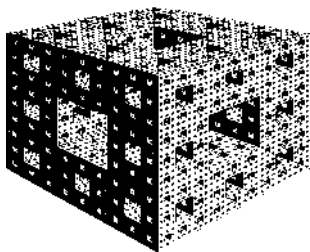


Рис. 4.12  
Губка Мергера

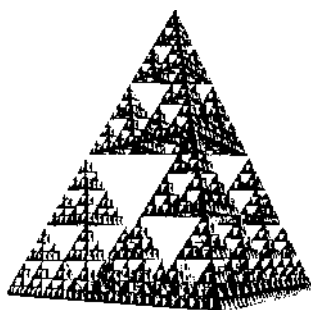


Рис. 4.13  
Трехмерная  
салфетка Серпинского

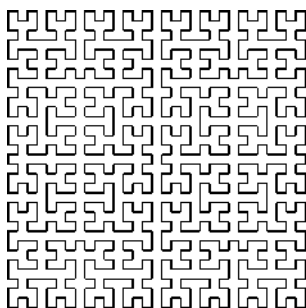


Рис. 4.14  
Кривая Гильберта

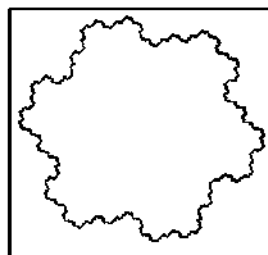
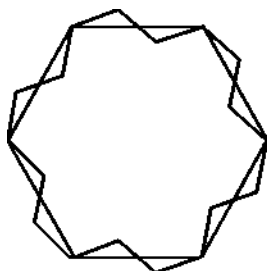
крестов. Иными словами, исходный куб разбивается на 27 одинаковых кубиков с длиной ребра, равной  $1/3$ . Затем удаляют 7 кубиков (один центральный и 6 из центра каждой грани), противоположные грани исходного куба соединяются сквозным центральным отверстием квадратной формы. В результате из 27 остается 20 маленьких кубиков. Далее процедура повторяется с каждым оставшимся кубиком. Такая итерационная процедура продолжается до бесконечности. В результате этих операций и образуется идеально самоподобный объект — губка Менгера. Какова фрактальная размерность губки Мергера?

7. Может ли фрактальная размерность принимать целочисленное значение? Докажите, что фрактальная размерность трехмерной салфетки Серпинского равна 2 (рис. 4.13).
8. На рисунке 4.14 приведена кривая Гильберта. Приведите первые три предфрактала. Докажите, что фракталь-

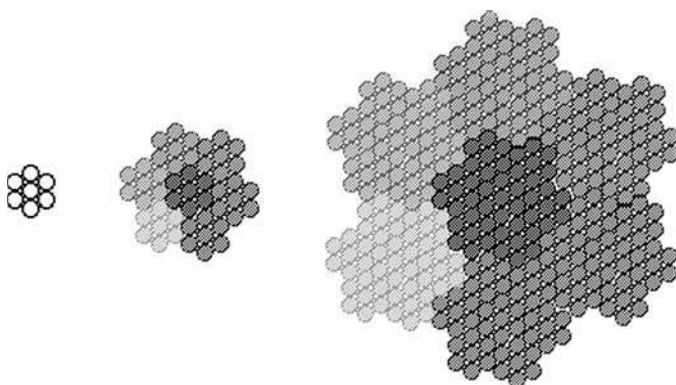
ная размерность Хаусдорфа — Безиковича для этой кривой равна 2. Иными словами, асимптотически самоподобная кривая Гильберта способна проходить сколь угодно близко от любой точки единичного квадрата. Какие технические применения Вы можете предложить?

9. Каковы отличия перколяционного и фрактального кластеров?
10. Изучение природы каких явлений и в каких объектах является предметом теории перколяции? Почему образование перколяционного стягивающего кластера в неупорядоченных системах называют геометрическим фазовым переходом? Ответ аргументируйте с использованием понятия о критических индексах.
11. В чем существенное отличие понятий «порог протекания» и «уровень протекания»? Подкрепите ответ конкретными примерами.
12. Дайте классификацию задач теории протекания. В чем особенности задачи узлов, задачи связей и смешанных задач? К какому классу объектов принадлежат продукты золь-гель технологии?
13. Укажите основные причины, из-за которых могут изменяться пороговые значения концентраций для образования перколяционных кластеров в реальных нанокompозитах.
14. В каких пределах значений пористости следует использовать приближение метода эффективной среды для расчета проводимости? Почему это приближение «не работает» вблизи порога возникновения перколяционного кластера?
15. Каким критерием теории перколяции можно оценить размеры фрактальных областей в нанокompозитах?
16. Предложите план экспериментов по влиянию физических воздействий и химических добавок на образование и эволюцию фрактальных кластеров и структуру нанокompозитов.
17. Рассмотрите перспективы применения нанокompозитов с фрактальной структурой для целей катализа, сенсорики и создания суперконденсаторов.
18. Что является движущей силой при переходе массового фрактала в поверхностный фрактал? Может ли фрак-

**Рис. 4.15**  
Кривая периметра  
острова Госпера



**Рис. 4.16**  
Остров Госпера



**Рис. 4.17**  
Сечение фрактального оптического волокна

тальная структура полностью исчезнуть при термических отжигах в процессе перехода типа «мокрый гель — ксерогель»?

Ответ аргументируйте с позиций уменьшения поверхностной энергии.

19. Рассмотрите построение кривой периметра острова Госпера (частный случай кривой Коха, рисунок 4.15). Какова

размерность Хаусдорфа — Безиковича для этого регулярного фрактала?

Проанализируйте алгоритм построения острова Госпера и сравните с построением кривой периметра острова Госпера (рис. 4.16).

На рисунке 4.17 представлено сечение фрактального оптического волокна.

В чем технические достоинства такого кабеля для волоконно-оптических линий связи?

20. Для сравнения изменения свойств фрактальных объектов необходимо использовать понятие мультифрактальности. Рассмотрите неоднородный фрактальный объект — салфетку Серпинского. Допустим, что в методе случайных итераций на долю каждого из трех остающихся треугольников при последующей итерации приходится различная плотность точек. Пусть соотношение между этими плотностями не изменяется при последующих итерациях.

Изобразите три первых предфрактала.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 4

1. *Мандельброт, Б.* Фрактальная геометрия природы. — М. : Ин-т компьютер. исслед., РХД, 2002.
2. *Пригожин, И. Р.* Конец определенности. Время, Хаос и Новые Законы Природы. — М. ; Ижевск : РХД, 2001.
3. *Божокин, С. В., Паршин, Д. А.* Фракталы и мультифракталы. — Ижевск : РХД, 2001. — 128 с.
4. *Шредер, М.* Фракталы, хаос, степенные законы. — М. ; Ижевск : РХД, 2001.
5. *Смирнов, Б. М.* Физика фрактальных кластеров. — М. : Наука, 1991.
6. *Федер, Е.* Фракталы. — М. : Мир, 1991.
7. *Климонтович, Ю. Л.* Статистическая теория открытых систем. — М. : Янус-К, 1999. — Т. 1.
8. *Пайтген, Х.-Щ., Рихтер, П. Х.* Красота фракталов / пер. с англ. — М. : Мир, 1993.
9. *Де Жен, П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. — М. : Мир, 1982.
10. *Шкловский, Б. И., Эфрос, А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. — М. : Наука. — 1979.
11. *Эфрос, А. Л.* Физика и геометрия беспорядка. — М. : Наука, 1982.

12. *Морозов, А. Д.* Введение в теорию фракталов. — Нижний Новгород : Изд-во Нижегородского университета, 1999.
13. *Таланов, В. М., Ерейская, Г. П., Юзюк, Ю. И.* Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. — М. : Академия Естествознания, 2009.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ

1. <http://www.asuper.nm.ru> Фрактальные системы. Основы теории систем.
2. <http://www.fractalpicture.ucoz.ru> Фракталы Др. Снейка.
3. <http://www.ghcube.com/fractals/> Фракталы и теория хаоса
4. <http://www.faqs.org/faqs/fractal-faq/>



### **5.1. МЕТОД МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

**С**реди методов определения фрактальной размерности объектов, получаемых по золь-гель технологии, наиболее распространены методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, а также нейтронного и оптического излучений. Выбор вида излучения предопределяется размерами фрактальных агрегатов. Для фрактальных кластеров, возникающих в золь-гель процессах, наиболее информативные результаты дает рентгеновское излучение. Поэтому рассмотрим подробнее метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (метод МУРР).

Эффект рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами может быть обусловлен несколькими причинами, и прежде всего наличием в теле (не только в кристаллическом, но и в аморфном) малых по линейным размерам областей, где электронная плотность отличается от средней [1]. Используя этот эффект в частном случае распада твердых растворов, можно установить размер кристаллитов преципитата (около  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см) и даже размер тех областей в пересыщенном твердом растворе, которые еще не обособились и не выпали из раствора, но уже отличаются по концентрационной неоднородности (неоднородность электронной плотности) от остальной части твердого раствора.

Поскольку интенсивность малоуглового рассеяния определяется квадратом величины локального отклонения в электронной плотности, эффекты малоуглового рассеяния обнаруживаются и при наличии в телах субмикropористости, когда размер пор лежит в пределах 5–200 нм, а также когда тела содержат мелкодисперсные включения коллоидных размеров или крупные ( $10^{-6}$  см) молекулы.

Подробное рассмотрение теоретических вопросов диагностики фрактальных систем выходит за рамки данного учебного пособия. Однако исключительная важность информации о параметрах многоуровневых фрактальных структур обуславливает необходимость хотя бы аннотационно рассмотреть сущность анализа многоуровневой структуры нанокомпозитов.

С целью изучения общих дифракционных соотношений для гетерогенных структур в качестве исходных моделей гомогенных решетчатых структур рассматривают приближения совершенной кристаллической структуры (рис. 5.1А), неидеальной паракристаллической структуры (рис. 5.1Б), паракристаллической структуры общего типа (рис. 5.1В) и совершенно разупорядоченной аморфной системы (рис. 5.1Г) [2].

Под идеальной паракристаллической структурой в рентгеновской дифрактометрии понимают ячейки, встроенные в ряды и колонки двумерной решетки и образующие параллелограммы, но в отличие от кристаллической решетки, имеющие разную форму и размеры [3]. Такая модель может быть использована для описания рассеяния слабо разупорядоченными структурами [4].

Базисные вектора решетки могут изменяться как по величине, так и по направлению. Ячейки представляют

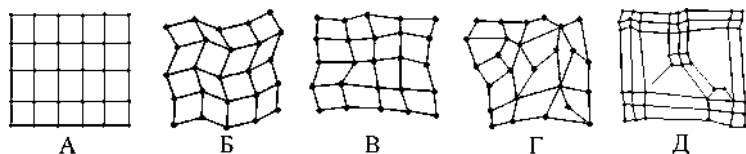


Рис. 5.1  
Двумерные модели решеток

собой искаженные параллелограммы, упорядоченные в ряды и колонки. На рисунке 5.1 представлены также двумерные модели аморфной решетки (рис. 5.1Г) и модель структуры, содержащей кластеры (рис. 5.1Д). Последняя модель может быть использована для описания рассеяния двухуровневыми структурами.

В случае рассеяния рентгеновского излучения существенно разупорядоченными структурами, применяется модель паракристаллической решетки общего типа (рис. 5.1В).

С полным выводом дифракционных соотношений можно ознакомиться в монографии [2]. Не будем повторять сложные вычисления, а остановимся на физической сущности базовых процессов. Как видно из рисунка 5.1Д, двумерная модель структуры, содержащей кластеры, является негомогенной. В таком случае можно рассматривать структуру более высокого уровня, которая формируется в виде сверхрешетки и представляет собой квазипериодическое распределение центров микрообластей.

Структурно-чувствительной частью функции рассеяния вещества является функция

$$I(b) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \exp[-2\pi i(bx_{ik})],$$

физический смысл которой достаточно прозрачен.

Эта функция соответствует эффективному количеству электронов, рассеивающих рентгеновское излучение при определенном значении волнового вектора  $b$  с абсолютной величиной  $U = |b| = 2\sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  — половина угла рассеяния;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $x_{ik}$  — межэлектронный вектор;  $N$  — общее количество электронов в облучаемом объеме.

В бесконечных решеточных моделях распределение точечных центров задается выражением

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \delta(x - x_m),$$

где  $\delta(x - x_m)$  — дельта-функция, фиксирующая центр  $m$  в положении  $x = x_m$ .

На значение функции  $I(b)$  будут влиять различные искажения, учитываемые приведенными модельными ре-

шетками. В кристаллической решетке есть два источника искажения, связанные с возможным наличием в узлах рассеивающего центра другого сорта (это приводит к появлению непрерывного фона при всех углах рассеяния) и с независимым смещением  $\delta(x)$  рассеивающих центров из положений узлов кристаллической решетки (это дает уширение всех максимумов  $I(b)$  за исключением центрального пика).

В гомогенных структурах паракристаллического типа необходимо учитывать дополнительные искажения. Для идеальной паракристаллической решетки статистика расстояний, определяющих вероятность того, что положение узла  $P$ , удаленного от начала координат на  $P_1, P_2, P_3$  усредненных периодов  $q_1, q_2, q_3$ , равна  $H_p(x)$ . Величина  $H_p(x)$  в трехмерном пространстве определяется на основании трех независимых статистик ребер. В паракристаллической решетке общего типа их количество возрастает до 13. Искажения этого рода приводят к постепенному сглаживанию пиков функции  $I(b)$  при возрастании величины  $l$ .

Учитывая статистику расстояний бесконечной точечной структуры, функции формы агрегатов частиц, статистику смещений, можно записать следующее выражение для функции интенсивности:

$$I(b) = N_c(\vartheta) \left[ |f_c|^2(b) - |D_c|^2 |f_c|^2(b) \right] + \frac{1}{\vartheta_c} |D_c|^2 |f_c|^2(b) Z_c(b) \cap |S|^2(b), \quad (5.1)$$

где

$$|f_c|^2(b) = N_r(\vartheta) \left[ |f_r|^2(b) - |D_r|^2 |f_r|^2(b) \right] + \frac{1}{\vartheta_r} |D_r|^2 |f_r|^2(b) Z_r(b) \cap |S_c|^2(b), \quad (5.2)$$

где  $\vartheta_r$  и  $\vartheta_c$  — объемы первичной частицы  $r$  и кластера  $c$ , соответственно;  $N_r(\vartheta)$  и  $N_c(\vartheta)$  — числа частиц  $r$  и кластеров  $c$ , соответственно, в объеме  $\vartheta$ ;  $S_c(b)$  и  $S(b)$  — амплитуды формы кластера и объема образца, соответственно;  $Z_r(b)$  и  $Z_c(b)$  — факторы статистики расстояний частиц  $r$

и кластеров  $c$ , соответственно;  $f_r(b)$  и  $f_c(b)$  — форм-факторы частицы в узле  $r$  и кластера в узле  $c$  соответственно;  $D_r(b)$  и  $D_c(b)$  — амплитуды смещений первичных частиц в кластере  $r$  и центров кластеров  $c$  соответственно;  $\cup$  — символ операции свертки.

Общие дифракционные соотношения применимы к описанию структур различной упорядоченности (кристаллов слабоупорядоченных материалов, кристаллизующихся с большими нарушениями структуры; аморфных материалов или твердых тел с беспорядочно расположенными включениями низкого структурного уровня) [2].

Дифракционные соотношения справедливы для описания широко- и малоугловой дифракции. Широкоугловая дифракция является основой традиционного рентгеновского фазового анализа (РФА).

Классический РФА, обеспечивающий определение типа и параметров кристаллической решетки, основан на извлечении информации из угловых закономерностей расположения дифракционных максимумов (рефлексов) широкоугловой дифракции. В методе малоуглового (от нескольких минут до нескольких градусов) рассеяния информация содержится в угловом характере изменения интенсивности рассеянного излучения по мере удаления от направления первичного пучка.

Каждое слагаемое в выражениях (5.1) и (5.2) дает определенный вклад в картину рассеяния на малых углах.

Для рассмотрения особенностей изменения интенсивности рассеяния в области малых углов и извлечения информации о нанонеоднородностях структуры воспользуемся рисунком 5.1*б*. Допустим, что на первом (нижнем) уровне ячейки размерами порядка десятых долей нанометра образуют паракристаллическую решетку, в узлах которой содержатся атомы, молекулы или фрагменты макромолекул. Второй структурный уровень сформирован в пространстве «кусочками» первичной паракристаллической решетки. Пусть размеры соответствующих элементов составляют от десяти до ста нанометров. Такие агрегаты образуют паракристаллическую решетку, простирающуюся уже на весь облучаемый объем образца.

Из соотношения (5.2) следует, что выражение для интенсивности рассеяния каким-либо «кирпичиком» сверхрешетки, содержащим  $N_r$  ячеек,  $f_c^2(b)$ , имеет вид

$$f_c^2(b) = N_r \left[ |f_0|^2 - |f_0|^2 \right] + \frac{1}{9_r} |f_0|^2 w_0(b) \cap |S_0|^2(b) + \frac{1}{9_r^2} |f_0|^2(b) |S_c|^2(b). \quad (5.3)$$

Вклад первого слагаемого уравнения (5.3)  $I_1(b)$  в интенсивность рассеяния  $I(b)$  равен  $I_1(b) = N_r \Delta^2 N_0$ , где  $N_0$  — число электронов в одной ячейке. Этот вклад практически не зависит от угла рассеяния в области малых углов. Вклад второго слагаемого  $I_2(b)$  при уменьшении угла  $\theta$  определяется соотношением

$$\lim_{b \rightarrow 0} I_2(b) = \Delta^2 N_r N_0^2.$$

В целом два первых слагаемых обуславливают возникновение интенсивности рассеяния, пропорциональной среднему квадрату флуктуации числа электронов в объеме паракристаллита, т. е. структурного элемента сверхрешетки.

Третья компонента в уравнении (5.3) соответствует объемному рассеянию, которое определяется размерами паракристаллита и его формой. Это соотношение описывает монотонное уменьшение интенсивности рассеяния  $I_3(b)$  по мере увеличения волнового вектора (угла рассеяния). Если протяженность паракристаллита составляет в среднем  $r$  периодов, то функция  $I_3(b)$  простирается в область обратного пространства на величину в  $r$  раз меньше, чем два первых слагаемых в выражении (5.3).

Область значений волнового вектора, в которой наблюдается изменение интенсивности  $I(b)$  от вклада третьего слагаемого, обычно называют **областью Гинье**.

Из вышесказанного следует, что есть возможность выделить в соотношении (5.1) различные вклады.

Методы малоуглового рассеяния прочно вошли в практику научных исследований и нашли отражение в современной учебно-методической литературе по материаловедению [5].

Экспериментальное наблюдение рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (в направлениях, близких к первичному пучку) лучше всего осуществлять, применяя узкие пучки монохроматизированного излучения и регистрируя интенсивность рассеянного излучения в вакуумной камере (во избежание маскировки эффектов рассеяния рентгеновских лучей воздухом). Применяют также наблюдение разностного эффекта рассеяния — в присутствии и в отсутствии образца. Чтобы учесть влияние конечных размеров сечения пучка (щелей), используют расчетные коллимационные поправки. Малоугловое рентгеновское рассеяние применяется для определения фрактальной размерности в тех случаях, когда фрактальные свойства проявляются в масштабах, не превышающих 1 мкм. Коллимированный луч рентгеновского излучения взаимодействует со структурой исследуемого объекта, в результате чего происходит рассеяние интенсивности проходящего луча на угол  $\theta$ . В случае упорядоченных кристаллических объектов в результате взаимодействия появляются дифракционные пики, следующие из закона Брэгга:

$$\frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) = q,$$

где  $d$  — расстояние между атомными плоскостями кристалла;  $\lambda$  — длина волны используемого излучения;  $q$  — величина вектора рассеяния.

На рисунке 5.2 схематически показана кривая МУРР, которая наблюдается для ансамбля трехмерных агрегатов [5].

Стрелкой отмечен широкий максимум, характерный для рассеяния рентгеновского излучения на аморфных материалах. В левой части рисунка показано малоугловое рассеяние на трехмерных агрегатах.

При значениях  $q = 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$  (предельная область) рассеяние от большинства неупорядоченных объектов примерно одинаково и не имеет каких-либо особенностей. В этой области интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату молекулярной длины объекта. Таким образом, молекулярная масса является важной характеристикой, определяющей вид кривой интенсивности рассеяния.

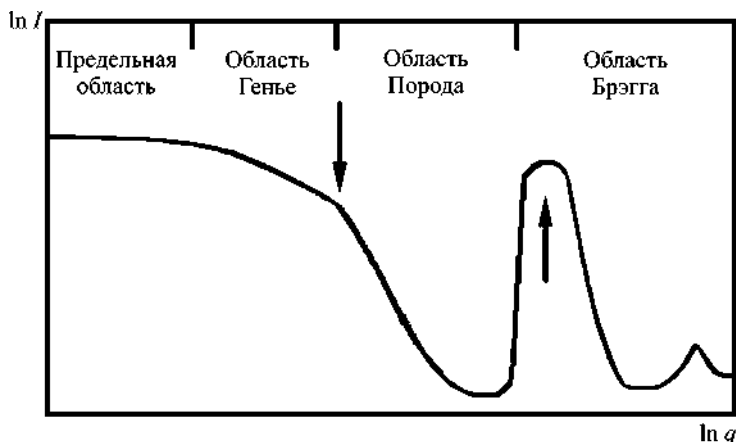


Рис. 5.2  
Кривая малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

В области Гинье ( $0 < qR < 1$ ) наблюдается снижение рассеяния. Ход кривой может быть установлен прямыми измерениями размера ( $R$ ) объекта, который рассеивает излучение по закону Гинье:

$$I(q) = \exp\left(-\frac{R^2 q^2}{3}\right).$$

В области Порода ( $1 \ll qR$ ), если исследуется смесь масс фрактальных агрегатов, образованных из первичных частиц радиусом  $a$ , интенсивность рассеяния претерпевает излом при  $q = L/a$ . В этой области кривая рассеяния является типично степенной и соответствует выражению  $I \sim R^D$ .

Если значение вектора рассеяния лежит в интервале  $R^{-1} \ll q \ll a^{-1}$ , то интенсивность малоуглового рассеяния определяется формулой  $I(q) = I_0 q^{-D}$ , где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка. При построении зависимости  $I(q)$  в логарифмических координатах по углу наклона прямой можно определить фрактальную размерность:

$$D = \frac{\ln I_0 - \ln I(q)}{\ln q}.$$

Интенсивность рассеяния в области предельно малых углов позволяет оценить значение концентрации мономеров и среднечисловой степени полимеризации. Область



Гинье позволяет оценить радиус инерции (радиус Гинье); область Порода — фрактальную размерность; область Брэгга — характер упорядоченности на расстояниях, сопоставимых с длинами химических связей.

В области Гинье зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла рассеяния  $\theta$  (вектора рассеяния  $q$ ) имеет вид  $\ln I = A - B\theta^2 R_0^2$ , где  $A$ ,  $B$  — константы;  $R_0$  — радиус инерции областей неоднородности (радиус Гинье) [1]. Зависимость  $\ln I(\varphi^2)$  в области достаточно малых углов рассеяния должна иметь линейный участок, по наклону которого можно определить радиус инерции частиц. Напомним, что этот радиус связан с геометрическим радиусом частиц и их формой: для сферических частиц  $R_0^2 = 3/5 R^2$ ; для цилиндрических частиц  $R_0^2 = r^2/2 + h^2/12$ , где  $r$  — радиус цилиндра;  $h$  — высота цилиндра.

Для оценки параметров фрактальной структуры используются данные об изменении интенсивности в области Порода. В частности, фрактальная размерность определяется из наклона кривой интенсивности  $\beta$  в координатах « $\log(I)$ - $\log(q)$ » в области Порода. Если абсолютная величина  $\beta$  находится в пределах 1–3, то фрактальные агрегаты принадлежат к типу массовых фракталов с фрактальной размерностью  $D = |\beta|$ . Если абсолютная величина  $\beta$  находится в пределах 3–4, то можно говорить о поверхностном фрактале с фрактальной размерностью  $D_S = 6 - |\beta|$ .

Для больших значений  $q$  ( $q > a^{-1}$ ) характерен брэгговский режим, характер рассеяния в котором определяется взаимным расположением частиц.

Заметим, что фрактальная размерность агрегата может быть оценена только в режиме Порода, пределы которого ограничены двумя масштабами обрезания фрактального агрегата. При анализе кривой рассеяния в этом режиме очень успешным бывает использование модельных расчетов функции рассеяния для теоретических моделей фрактальных структур. Сопоставление теоретической и экспериментальной кривых интенсивности во всем интервале углов рассеяния позволяет оценить реалистичность выбранной модели фрактального агрегата. В то же время,

установление особенностей фрактальной структуры агрегатов само по себе не имело бы никакой ценности, если не было бы возможным, используя эти характеристики, установить механизмы явлений, приводящих к реализации наблюдаемой конфигурации фрактального агрегата, и причины, обуславливающие появление комплекса свойств, соответствующего этой структуре.

## 5.2.

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ**

Золь-гель процесс получения нанокompозита состоит из трех этапов [6]:

- 1) формирование фрагментов золя;
- 2) формирование химической структуры геля на основе частиц золя;
- 3) формирование структуры высушенного ксерогеля (нанокompозита).

На первом этапе происходит объединение первичных фрагментов в агрегаты фрактальной природы, развитие которых может происходить вплоть до гелеобразования. При гелеобразовании в условиях спинодального распада фрактальные структуры являются составляющими перколяционного кластера. С помощью метода МУРР можно наблюдать развитие такой фрактальной структуры, производя мгновенные съемки картины рассеяния на различных этапах.

На рисунке 5.3 изображена серия кривых рассеяния  $I(q)$ , полученных Шефером и Кифером еще в 1980-х гг. [6]. Они исследовали формирование фрактальных структур в процессе так называемого двухстадийного кислотно-кислотного золь-гель синтеза. При таком процессе гидролиз прекурсора (в данном случае — ТЭОС) осуществляется в две стадии: сначала при недостатке воды, а потом при ее избытке, в данном случае — при 5 молях воды на 1 моль ТЭОС. Съемки производились в режиме приведенного времени:  $\Delta = (t_{gel} - t)/(t_{gel} - t_0)$ , где  $t_{gel}$  — время начала гелеобразования;  $t_0$  — время начала реакции гидролиза ТЭОС;

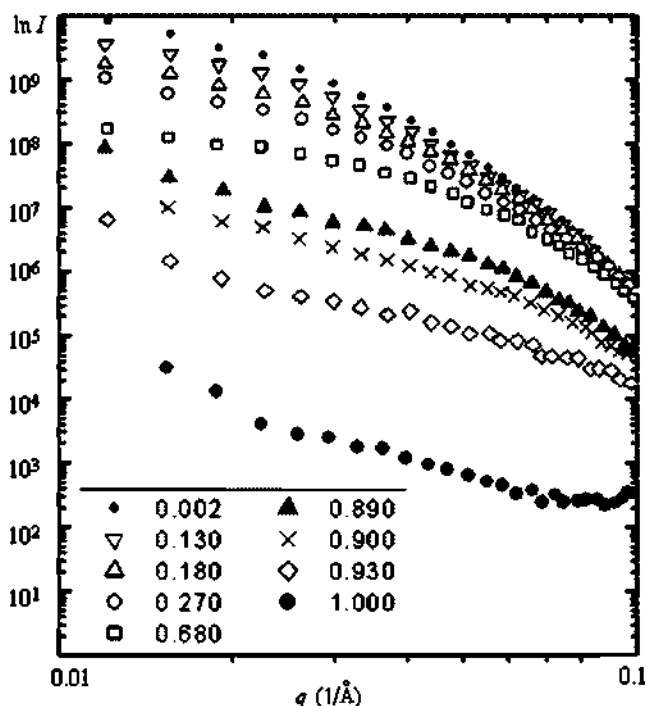


Рис. 5.3

Эволюция профилей рассеяния при двухстадийном кислотном гидролизе ТЭОС в зависимости от приведенного времени гелеобразования  $\Delta$

$t$  — текущее время. Сопоставление кривых (рис. 5.3) со схематическим изображением режимов рассеяния на обобщенной кривой (рис. 5.2) позволяет отметить, что на начальных этапах реакции кривые рассеяния соответствуют области Гинье (малоугловая часть кривых) и области Порода (широкоугловая часть кривых). В процессе развития реакции область Порода на кривых постепенно сдвигается в область малых значений волнового вектора. При этом область Гинье сдвигается в область очень малых значений волнового вектора, недоступных для наблюдения [7]–[9]. Оба отмеченных факта отражают постепенное увеличение размеров фрактальных агрегатов в процессе золь-гель синтеза. В особенности заметна эта тенденция при больших

значениях приведенного времени вблизи точки гелеобразования ( $\Delta = 1$ ). Очевидно, что в данном случае полимеризационный процесс протекает в основном за счет объединения фиксированного числа уже сформированных фрагментов фрактальной структуры.

Как видно из рисунка 5.3, непосредственно перед гелеобразованием использование коротковолнового излучения (рентгеновские лучи или нейтроны) уже не обеспечивает получения структурной информации ни в области Гинье, ни в области Порода. Исследования методами упругого рассеяния света позволили наблюдать фрактальную структуру силикатных гелей на пространственных масштабах в интервале 34–440 нм. Как оказалось, на данном масштабном уровне формируются слаборазветвленные фрактальные агрегаты типа массовых фракталов с фрактальной размерностью 1,6–1,7.

Наиболее важными с практической точки зрения являются особенности фрактальной структуры золь-гель систем на третьем (последнем) этапе золь-гель синтеза, т. е. на этапе окончательного формирования ксерогеля. Было показано [10], что в сформированных золь-гель наноконпозициях могут наблюдаться нефрактальные структуры, массовые фракталы либо поверхностные фракталы. На рисунке 5.4 приведена картина рассеяния рентгеновских лучей в силикофосфатном ксерогеле [9]. Эта кривая удобно вписывается в рамки схематического представления картины рассеяния золь-гель системами (рис. 5.2). Она охватывает интервал волновых векторов от 0,022 до 41 нм<sup>-1</sup>, что соответствует диапазону характеристических расстояний ( $l = 2\pi/q$ ) от 0,15 до 250 нм. Как видно, область Гинье является недоступной для данного эксперимента.

В то же время область Порода распространяется на интервал волновых векторов, превышающий две декады. В данном интервале имеется два прямолинейных участка. Участок, расположенный в области больших значений волновых векторов (интервал расстояний от 3 до 9 нм), описывает поверхностный фрактал с почти гладкой поверхностью (фрактальная размерность близка к 2). Малоугловой участок (на масштабах от 14 до 224 нм) соот-

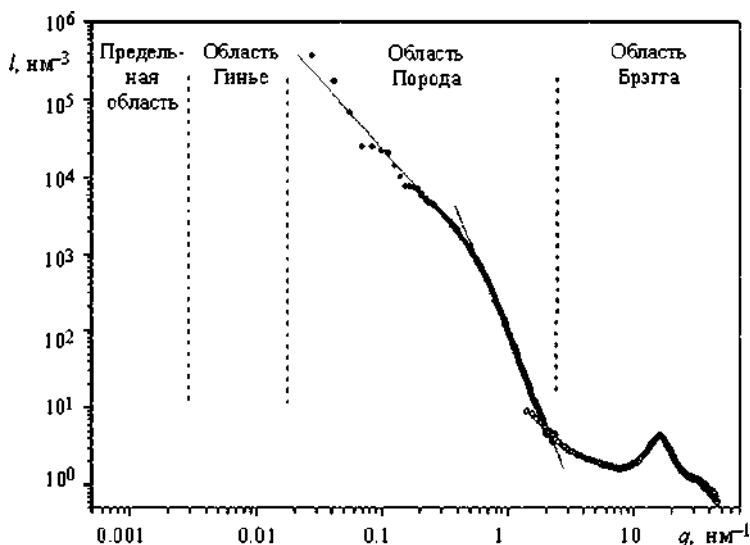


Рис. 5.4  
Обобщенная кривая рассеяния рентгеновских  
лучей для силикофосфатного ксерогеля

ветствует массовому фракталу с фрактальной размерностью 1,83. При этом частички поверхностного фрактала являются, судя по всему, структурообразующими элементами крупномасштабного массового фрактала.

Широкий дифракционный максимум на широкоугловом участке кривой (рис. 5.4) с достаточной вероятностью отражает наличие в рассматриваемом ксерогеле размытого спектра преимущественных межатомных расстояний, типичного для аморфных тел полимерной и неорганической природы. На этом основании рассеяние данного типа можно квалифицировать как относящееся к области Брэгга.

На рисунке 5.5 приведены кривые рассеяния в области Порода [11], отражающие практически весь диапазон фрактальных структур, встречающийся в золь-гель материалах (*A* — двухстадийный кислотный гидролиз; *B* — двухстадийный основной гидролиз; *B* — одностадийный основной гидролиз при мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 1$ ;  $\Gamma$  — одностадийный основной гидролиз при  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 2$ ;

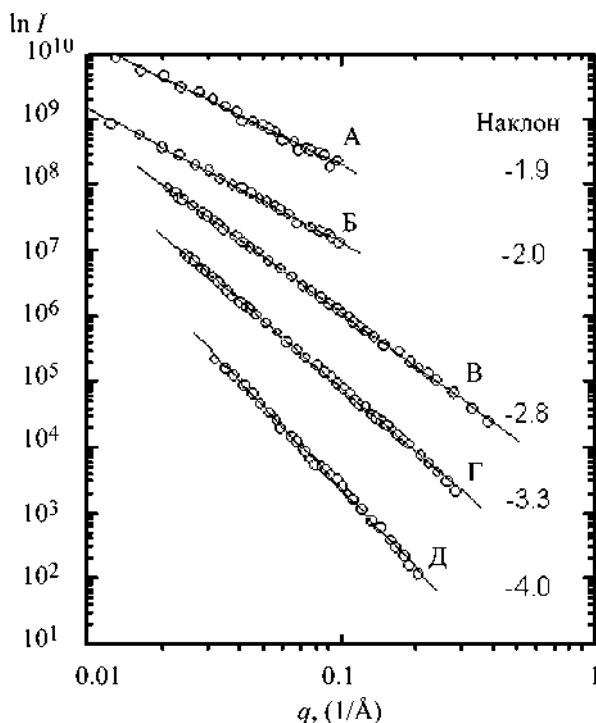


Рис. 5.5

Области Порода для различных силикатных золь-гель систем на основе ТЭОС

Д — водный раствор аэросила). Условия получения образцов указаны на кривых: одностадийный и двухстадийный основной (при  $\text{pH} > 7$ ) и кислотный (при  $\text{pH} < 7$ ) типы гидролиза. Наклоны кривых указаны в правой части рисунка 5.5.

Три первые кривые сверху (наклоны 1,9; 2,0; 2,8) свидетельствуют о формировании массовых фракталов с фрактальной размерностью  $D$ , равной 1,9; 2,0 и 2,8 соответственно. Компактность фрактального агрегата возрастает в указанном ряду. Две нижние кривые (наклоны 3,3 и 4,0) соответствуют поверхностным фракталам с поверхностной фрактальной размерностью  $D_s$ , равной 2,7 и 2,0 соответственно. При этом поверхностный фрактал с раз-

мерностью 2,7 свидетельствует об образовании частиц коллоидных размеров с грубой поверхностью, а величина фрактальной размерности аэросила свидетельствует о гладкой поверхности частиц данного коллоида.

### 5.3.

#### ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ С МНОГОУРОВНЕВОЙ ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

В предыдущем разделе на примере силикофосфатных ксерогелей было показано, что продукты золь-гель синтеза могут представлять собой сложные многоуровневые наноккомпозиты, которые структурируются в виде сложных иерархически организованных систем. При этом на низшем масштабном уровне формируются фрактальные частицы, которые, в свою очередь, являются «кирпичиками» для «строительства» агрегатов более высокого уровня. Диагностика таких систем намного сложнее диагностики простейших объектов, так как требует оценки количества структурных уровней, а также определения фрактальной размерности, размера агрегатов и степени агрегации на каждом уровне. Для выполнения этой задачи данные малоуглового рассеяния можно анализировать с помощью унифицированной аппроксимации. Один из таких методов предложен Г. Бьюкейджем [12]–[16].

**Уравнение Бьюкейджа**, описывающее супрамолекулярную структуру с произвольным числом взаимосвязанных структурных уровней, может быть представлено в виде

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{gi}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g(i+1)}^2 / 3) \times \left\{ \left[ \operatorname{erf}(q R_{gi} / 6^{0.5}) \right]^3 / q \right\} ,$$

где  $G_i$  — множитель перед выражением Гинье для уровня  $i$ ;  $B_i$  — множитель перед выражением Порода для того же уровня  $i$ . Множитель  $B$  определяется согласно режиму, в котором показателю  $P_i$  для поверхностного фрактала подчиняется соотношению  $3 < P_i < 4$ , а для массового фрактала  $1 < P_i < 3$ .

Особенности данного метода легче понять, используя конкретный пример одной из недавних работ [16], где результаты обработки сравнивались с данными электронной микроскопии, полученными на тех же образцах (рис. 5.6 и 5.7) [15]. На рисунке 5.6 показана картина рассеяния фрактального и коммерчески доступного аэросила 200 (производство фирмы Degussa) с удельной внутренней поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . На рисунке 5.7 представлена кривая рассеяния нефрактального порошка кремнезема Si-B 32 с удельной внутренней поверхностью  $32 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Как видно из рисунка 5.6, кривая рассеяния аэросила 200 имеет три прямолинейных участка, которые можно предварительно ассоциировать с наличием трехуровневой фрактальной структуры. В отличие от нее, кривая рассеяния порошка кремнезема Si-B 32 (рис. 5.7) не позволяет сделать вывод о реализации трехуровневой структуры в этом образце. Однако скейлинговое поведение обеих кривых, без сомнения, наблюдается на минимальном и максимальном структурных уровнях. Вопрос в том, как интерпретировать характер рассеяния образцом кремнезема Si-B 32 в промежуточном интервале волнового вектора. Именно поэтому интересно рассмотреть (используя метод унифицированных функций) кривые рассеяния не только для аэросила 200, но и для образца Si-B 32.

Как видно из рисунков 5.6 и 5.7, экспериментальные данные рассеяния (кружки на рисунках 5.6 и 5.7) хорошо описываются подгонкой глобальными унифицированными функциями Бьюкейджа (сплошные кривые на рисунках 5.6 и 5.7). Локальные режимы рассеяния Порода и Гинье идентифицируются путем анализа.

В частности, при больших значениях  $q$  ( $0,03\text{--}0,1 \text{ нм}^{-1}$ ) спад интенсивности рассеяния соответствует степенному закону Порода (штриховая линия, режим Порода I):

$$I(q) = Bq^{-4},$$

где  $B = 2\pi N_p \Delta\rho^2 S$ ;  $S$  — средняя площадь поверхности частицы;  $N_p$  — числовая плотность первичных частиц в измеренном рассеивающем объеме;  $\Delta\rho$  — разность электронных плотностей между наночастицей оксида и окружающей



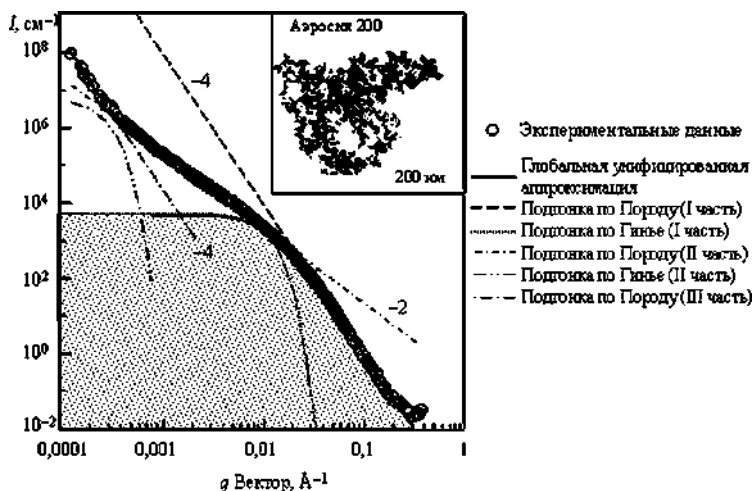


Рис. 5.6

Малоугловые кривые рассеяния фрактального аэросила 200

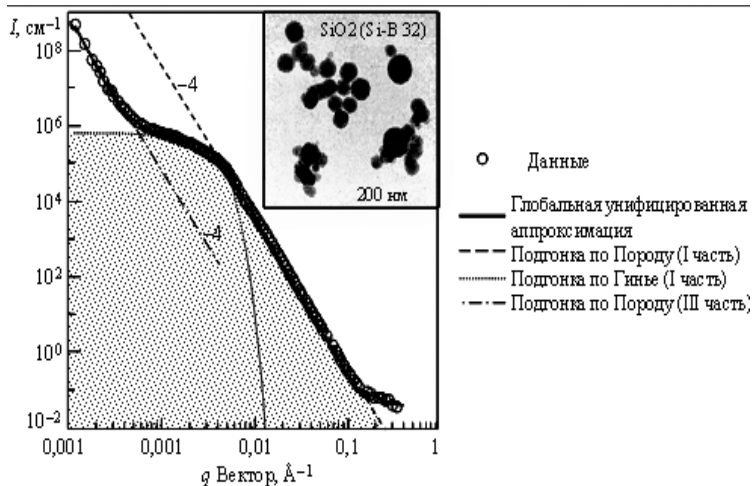


Рис. 5.7

Малоугловые кривые рассеяния неагломерированного кремнезема Si-B 32

средой. Этот степенной закон выполняется для наночастиц с гладкой (нефрактальной) поверхностью. При меньшей величине  $q$  ( $\sim 0,001 \text{ нм}^{-1}$ ) в соответствии со схемой (см. рис. 5.2) первый режим Порода сопровождается спадом интенсивности по закону Гинье (пунктир — режим Гинье I):

$$I(q) = G_i \exp(-q^2 R_{gi}^2/3),$$

где  $G_i = N_{pi} \Delta \rho^2 V_i$ ;  $N_{pi}$  — числовая плотность;  $V_i$  — объем первичной частицы в первом ( $i = I$ ) режиме Гинье.

Интенсивность рассеяния первым структурным уровнем, теоретически рассчитанная в соответствии с используемым методом аппроксимации, представлена заштрихованной площадью под экспериментальной кривой рассеяния.

Аппроксимирующая кривая для интенсивности рассеяния на втором скейлинговом участке изображена на рисунке 5.6 (штрихпунктирная линия с наклоном — 2). Это соответствует агрегации первичных частиц с образованием разветвленного массово-фрактального агрегата. Уровень рассеяния Гинье ( $q \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ ), описывающий размер фрактальных агрегатов второго структурного уровня для аэросила, изображен на рисунке 5.7 штрих-двучечной кривой. Отметим, что рассеяние для данного структурного уровня отсутствует на кривой интенсивности неагрегированного порошка (рис. 5.7).

Скейлинговый режим рассеяния наблюдается при минимальных величинах волнового вектора как для агрегированных (рис. 5.6), так и для неагрегированных (рис. 5.7) наночастиц. Соответствующие аппроксимирующие прямые для рассеяния третьим структурным уровнем изображены штриховыми линиями с разной длиной штрихов. Наклон этих прямых, как и для первого структурного уровня, равен  $-4$ . Однако эта часть картины рассеяния не находит продолжения в виде рассеяния Гинье из-за недостаточного разрешения рентгеновской камеры.

Аппроксимация данных рассеяния унифицированными функциями позволяет рассчитать ряд важных параметров, определяемых при подгонке к экспериментальным точкам (см. табл. 5.1), в их числе:

Таблица 5.1

Структурные параметры, полученные подгонкой  
(в приближении Бьюкейджа) данных малоуглового рассеяния  
для Аэросила 200 и кремнезема (Si-B 32)

Образец	$i$	$P$	$D_f$	$R_g$ , нм	$d_s$ , нм	$d_{V/S}$ , нм	$G_i$ , см <sup>-1</sup>	$B_i$ , см <sup>-1</sup> ·Å <sup>-P</sup>	$z_{2:1}$	$z_{Rg}$
Аэросил 200	I	4	—	18,8	48,3	15,2	5250	9·10 <sup>-5</sup>	2650	3740
	II	2	2	1150	2970	2,0	13,9·10 <sup>6</sup>	0,25		
Si-B 32	I	4	—	—	—	59	8·10 <sup>5</sup>	9,8·10 <sup>-5</sup>	—	—

- $P$  — угол наклона прямой в области Порода;
- $D$  — фрактальная размерность;
- $R_g$  — радиус инерции на данном уровне Гинье ( $R_{gi}$ );
- $G_i$  — множитель перед выражением Гинье для уровня  $i$ ;
- $B_i$  — множитель перед выражением Порода для того же уровня  $i$  (об этих характеристиках уже говорилось выше).

В качестве размеров наночастиц и наноагрегатов принимаются две независимые характеристики:  $d_s = 2R_s$  и  $d_{V/S}$ , где  $R_s$  — геометрический радиус сферического агрегата, который находится из соотношения  $R_s = (5/3)^{1/2}R_g$ . Для определения  $d_{V/S}$  используется отношение экспериментально определяемых величин: объема частицы ( $V$ ) к ее поверхности ( $S$ ):  $d_{V/S} = 6Q/(\pi B)$ . При этом для установления объема  $V$  используется интегральная характеристика  $Q$ , называемая инвариантом Порода и вычисляемая согласно выражению

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 N_p (\Delta\rho)^2 V.$$

Для нахождения величины  $S$  используется значение постоянной  $B = 2\pi N_p (\Delta\rho)^2 S$  (для случая, удовлетворяющего закону Порода,  $I(q) = Bq^{-4}$ ).

Произведя соответствующие подстановки и вычисления, получим  $d_{V/S} = 6V/S$ . Поскольку для двухуровневой системы будет выполняться соотношение  $G_2 = zG_1$ , то степень агрегации первичных частиц в массово-фрактальном агрегате для такой системы можно вычислить из

отношения  $z_{2:1} = G_2/G_1$ . При этом найденное соотношение не связано с какими-либо предположениями о структуре агрегата за исключением того, что частицы, описываемые  $G_1$ , агрегируют, формируя структуру, описываемую  $G_2$ . Вторая возможность определения степени агрегации связана с размером агрегата и значением скейлингового показателя (фрактальной размерности):  $z_{Rg} = (R_{g,2}^2/R_{g,1}^2)^{Df/2}$ .

Как видно из рисунков 5.6, 5.7 и таблицы 5.1, в Аэросиле 200 формируется двухуровневая фрактальная структура. В ее рамках первичные наночастицы с гладкой поверхностью и размерами порядка десятков нанометров агрегируют в слабоветвленные (и, вероятно, жесткие) массово-фрактальные агрегаты микронных размеров. Последние агломерируются в частицы еще больших размеров, обладающие также гладкой поверхностью. Такая морфология определяет комплекс специфических свойств Аэросила 200. Морфология кремнеземных частиц Si-B 32 совершенно иная: на первом структурном уровне наблюдаются наночастицы с гладкой поверхностью и размером до 100 нм. Однако, в отличие от Аэросила 200, в образце Si-B 32 эти частицы не образуют агрегатов промежуточного размера. Вместо этого они агломерируются в системы слабосвязанных частиц микронных размеров. Механические свойства систем наночастиц со столь различной морфологией существенно отличаются [17]–[28].

Как оказалось, перспективность модифицирования эластомеров наноагрегатами, структурированными по типу массового фрактала, заключается в их необычайно высокой эластичности в сочетании с достаточно высокой жесткостью. Подобные качества фрактальных наполнителей обещают в ближайшем будущем революционные изменения в ряде важнейших производств, например, в производстве автомобильных шин [17]–[28].

На рисунке 5.8 представлены широкоугольные и малоугольные кривые рассеяния для силикофосфатных нанокомпозитов, полученных из золь при разных условиях синтеза (варьирование концентрациями воды, ортофосфорной кислоты, соляной кислоты и порядком смешивания исходных компонентов показано в таблице 5.2).

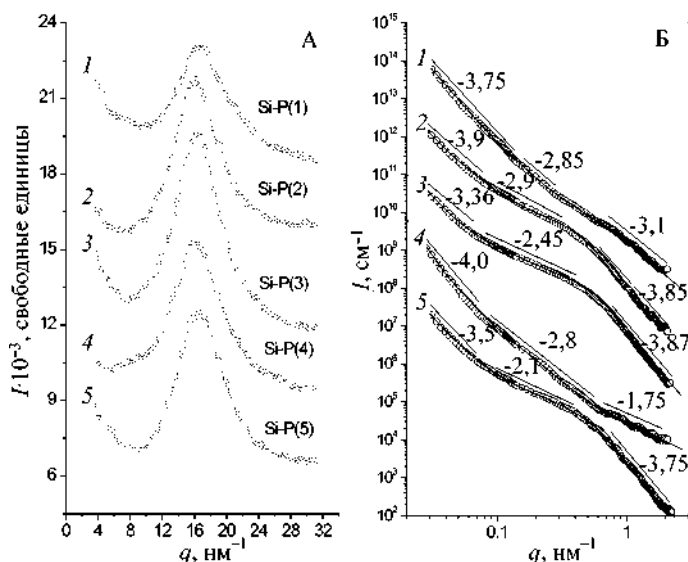


Рис. 5.8

Кривые широкоугольного рентгеновского рассеяния в  $I$ - $q$ -масштабе (А) и кривые малоуглового рассеяния, нормализованные в абсолютных единицах в  $(\log I - \log q)$ -масштабе (Б) для силикофосфатных ксерогелей разного состава

Таблица 5.2

Составы зольей, использованных для синтеза силикофосфатных ксерогелей

№ п/п	Маркировка	Мольные соотношения компонентов и последовательность их введения в спиртовой раствор тетраэтоксисилана при постоянном мольном соотношении: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:4$	Феноменологические наблюдения	
			Время гелеобразования, сутки	Внешний вид ксерогеля
1	Si-P(1)	$\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 0,01:0,8:6,0$	6	Коричневые крупные гранулы
2	Si-P(2)	$\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 6,0:0,01:0,8$	6	Прозрачные влажные гранулы
3	Si-P(3)	$\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 0,01:0,4:8,0$	8	Светло-коричневые сухие не крупные гранулы

Продолжение табл. 5.2

№ п/п	Маркировка	Мольные соотношения компонентов и последовательность их введения в спиртовой раствор тетраэтоксисилана при постоянном мольном соотношении: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:4$	Феноменологические наблюдения	
			Время гелеобразования, сутки	Внешний вид ксерогеля
4	Si-P(4)	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,01:2,0:1,5$	5	Прозрачные коричневатые крупные гранулы
5	Si-P(5)	$\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 8,0:0,01:0,4$	8	Белые прозрачные влажные гранулы

Аппроксимация малоугловых кривых рассеяния и расчет основных фрактальных характеристик выполнялся по методике Бьюкейджа [2], [9].

Из рисунка 5.8а отчетливо видно, что, несмотря на существенное различие составов и условий синтеза, все исследованные ксерогели идентичны по своей молекулярной структуре и представляют собой аморфные вещества.

Как видно из рисунка 5.8б, на всех кривых выделены прямолинейные участки. Когда наклон кривых ( $P$ ) находится в диапазоне  $1 < |P| < 3$ , можно констатировать наличие массового фрактала с фрактальной размерностью  $D = |P|$ . Наклон кривых, соответствующий диапазону значений  $3 > |P| > 4$ , свидетельствует о формировании поверхностного фрактала с фрактальной размерностью  $D_s = 6 - |P|$ . Значения  $P$  написаны над линиями прямолинейных участков кривых рассеяния (рис. 5.8б). Расчетные значения  $R_g$  (средний радиус инерции фрактального агрегата первичных частиц), полученные из вышеприведенного уравнения Бьюкейджа, сведены в таблицу 5.3.

Фрактальный тип и фрактальная агрегация существенно зависят от состава зольей и условий их синтеза. Использование методики Бьюкейджа для построения кривой аппроксимации по экспериментальным данным позволило выделить больше линейных участков (фрактальных режимов) на кривых рассеяния. В рамках настоящего учебного пособия нет возможности рассмотреть все множество дан-

Таблица 5.3

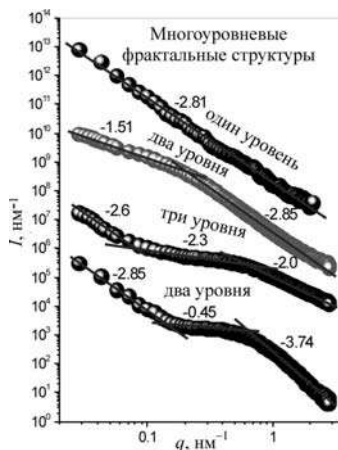
**Фрактальные характеристики силикофосфатных  
наноккомпозитов**

№ п/п	Марки- ровка	Режим I			Режим II		Режим III	
		$D$	$D_s$	$R_g, \text{\AA}$	$D$	$R_g, \text{\AA}$	$D_s$	$R_g, \text{\AA}$
2	Si-P(2)	—	2,15	47	2,90	310	2,10	1800
3	Si-P(3)	—	2,13	37	2,45	135	2,64	1000
4	Si-P(4)	1,75	—	42	2,80	270	2,00	1300
5	Si-P(5)	—	2,25	37	2,10	180	2,49	1200

\* Номера образцов соответствуют номерам и составам золь-гель систем в таблице 5.2.

ных, которые получены для силикофосфатных (в том числе гибридных органо-неорганических силикатных) наноккомпозитов [2], [9], [29], [30]. Четыре характерных варианта строения наноккомпозитов с фрактальной структурой, которые были экспериментально обнаружены в трех десятках ксерогелей, приведены на рисунке 5.9 [30].

Как видно из рисунка 5.9, в силикофосфатных ксерогелях выявлены различные варианты фрактальной агрегации (простая одноуровневая, двухуровневая, трехуровневая), а также случай нефрактального поведения ( $P = -0,45$ ). При этом фракталы в различных масштабах могут иметь как массовый, так и поверхностный характер.



**Рис. 5.9**  
Кривые малоуглового  
рассеяния, иллюстрирующие  
особенности фрактального  
поведения силикофосфатных  
ксерогелей

#### 5.4. МЕТОДИКИ НАНОДИАГНОСТИКИ ЭВОЛЮЦИИ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Ранее были приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о возможном многоуровневом фрактальном строении нанокompозитов — продуктов золь-гель технологии. Эти результаты не противоречат общим положениям теории фракталов и теории перколяции. Согласно перколяционным представлениям в области составов  $x_c < x < (1 - x_c)$  могут одновременно существовать условия протекания по «белому» и по «черному» кластерам (для трехмерного пространства). Экспериментально наблюдаемые значения порога перколяции  $x_c$  могут заметно превышать теоретические значения. Для простейшего случая двухкомпонентной системы в трехмерном пространстве при  $x_c \leq 0,5$  можно представить образование двух идеализированных бесконечных перколяционных кластеров с почти одинаковой массовой фрактальной размерностью  $D = 2,5$ .

При отклонении состава  $x$  от значения  $x_c$  даже в идеализированной системе можно предсказать уменьшение размеров фрактальных областей одного компонента по сравнению с размерами фракталов второго компонента, что должно отразиться на экспериментально наблюдаемых зависимостях МУРР от волнового вектора (появятся два участка с наклонами, отвечающими разным значениям массовой фрактальной размерности). В многокомпонентных системах картина может быть еще более разнообразна.

Механизм образования многоуровневых фракталов можно представить и совершенно по-другому. Воспользуемся моделями роста фрактальных агрегатов. На начальном этапе роста в объеме, условно разбитом на ячейки с диффузионно-лимитированными размерами, образуются фрактальные агрегаты (модель). По мере роста фрактальных агрегатов окружающий их объем истощается частицами DLA дисперсной фазы, и начинается значительно более медленная стадия кластер — кластерной агрегации, благодаря возможности сближения образовавшихся фрак-



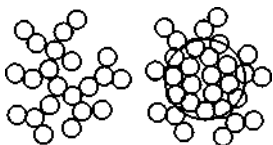
тальных кластеров друг с другом. За это время строение первоначальных фрактальных агрегатов может претерпевать коренную эволюционную перестройку.

Движущей силой этой эволюции является уменьшение свободной энергии за счет минимизации поверхности при уплотнении отдельных фрактальных кластеров. Этот процесс требует определенной энергии активации, так как должен сопровождаться вытеснением (массопереносом) дисперсионной среды и продуктов химических реакций (вещества, расположенного между ветвями фрактала). Удаление дисперсионной среды из объема фрактального агрегата может происходить медленно (в процессе старения) или быстро (в процессе термообработки).

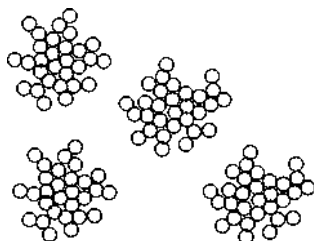
Механизм уплотнения центральной части фрактальных кластеров можно проиллюстрировать схемой эквивалентного перехода массового фрактала в поверхностный фрактальный агрегат (рис. 5.10).

При этом в области больших значений волнового вектора  $q$  появляется участок с наклоном, превышающим 3. В области меньших значений  $q$  наклон будет связан с фрактальной размерностью нерелаксировавших малых кластеров или суммарного кластера, сложенного из совокупности исходных субъединиц.

Наконец, такие модельные представления могут объяснить появление в зависимости интенсивности МУРР от волнового вектора  $q$  участка, на котором не будет наблюдаться фрактальных структур (рис. 5.11).



**Рис. 5.10**  
Схематическое изображение  
перехода массового  
фрактального агрегата  
в поверхностный



**Рис. 5.11**  
Схема, поясняющая отсутствие  
фрактальности в среднем  
диапазоне  $q$

Как видно, возникает диапазон значений расстояния, при которых перестают выполняться условия, необходимые для одновременного рассеяния рентгеновских лучей совокупностью рассеивающих центров.

Другими словами, при малых значениях длины волны рентгеновского излучения  $\lambda$  (т. е. при больших значениях волнового вектора  $q$ ) существует большое количество пар равноудаленных центров рассеяния излучения (физический смысл парной корреляционной функции). При возрастании  $\lambda$  и, соответственно, расстояния от любого центра, внутри составляющих фракталов нет идентичных рассеивающих центров до тех пор, пока это расстояние не станет равным расстоянию между исходными фракталами малого размера или не превысит его. Но переход от массового фрактала к поверхностному может и не происходить при недостаточной энергии активации этого процесса.

Таким образом, использование метода МУРР не позволяют однозначно интерпретировать процесс образования фрактальных структур. Более того, существует опасность получения артефактов при аппроксимации принципиально спадающей зависимости интенсивности МУРР от волнового вектора кусочно-линейными функциями.

При увеличении степеней свободы можно любую функцию аппроксимировать возрастающим числом линейных участков.

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей представляется развитие новых методик нанодиагностики эволюции фрактальных структур [31]. Применительно к таким структурам активная метрика должна проводиться по аналитическим откликам, отражающим свойства системы и существенно зависящим от фрактальной размерности исследуемого объекта [32], [33].

Аналитический отклик в виде временных изменений электрофизических свойств при адсорбции восстанавливающих газов на структуры системы « $\text{SnO}_2\text{--SiO}_2$ », представляющие собой перколяционные сети с развитой фрактальностью, положен в основу газочувствительных методик анализа эволюции фрактальных структур [34].

Экспериментально установлено, что изменение аналитического отклика (сопротивления) в образцах с фрактальной сетчатой структурой носит более сложный характер, чем предсказывается упрощенной термодинамической моделью. Например, сопротивление, вместо того, чтобы уменьшаться при воздействии восстанавливающего газа, в первые моменты возрастает, достигая максимального значения, а затем убывает. В ряде случаев наблюдается сильное изменение электрофизических характеристик при циклических измерениях.

Для объяснения изменения значения интенсивности аналитического отклика (вплоть до смены полярности сигнала) была предложена модель, основанная на определяющей роли количества адсорбционных центров на поверхности зерен. При недостаточной плотности адсорбционных центров или больших размерах зерен равновесие между поверхностью и объемом зерна не устанавливается. Это приводит к тому, что при соадсорбции молекул газа-восстановителя и кислорода аналитический отклик может иметь противоположный знак.

Для фрактальных перколяционных структур характерны высокая неоднородность энергетического рельефа поверхности и различие геометрических параметров локальных областей. Временная зависимость интегрального аналитического отклика будет определяться вкладом этих областей в изменение электрофизических свойств образца в целом, т. е. кинетикой процессов адсорбции и десорбции, а также соотношением между поверхностями областей, обеспечивающих возрастание и уменьшение электрического сопротивления при адсорбции молекул газа-восстановителя.

Эволюция фрактальных структур сопровождается изменением характера аналитического отклика в виде изменения электрического сопротивления при соадсорбции кислорода и газа-восстановителя. Этот эффект лежит в основе методики диагностики эволюции фрактальных структур металлооксидных систем *n*-типа проводимости.

Переход от режимов измерения электрического сопротивления на постоянном токе к спектроскопии импеданса

обеспечивает дополнительные возможности при анализе эволюции фрактальных структур, полученных по золь-гель технологии.

Особый интерес при анализе таких структур представляет информация об образовании нановыделений жидкой фазы в наноструктурах при возникновении во фрактальных агрегатах перекрестных химических связей. Такие методики разработаны на основе метода внутреннего трения.

Внутреннее трение (ВТ) в твердых телах — это свойство необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную твердому телу в процессе его деформирования. Свойство ВТ в газах и жидкостях называют **вязкостью**. ВТ в твердых телах связано с неупругостью и пластической деформацией.

В качестве методов измерения ВТ используют информацию о затухании свободных колебаний (продольных, поперечных, крутильных, изгибных). Известны также методы, основанные на изучении резонансной кривой для вынужденных колебаний и относительного рассеяния за один период колебаний [35].

Поясним физическую сущность наблюдаемого опытным путем затухания свободных изгибных колебаний пластины на примере термоупругого эффекта. При изгибе равномерно нагретой тонкой пластинки из материала, расширяющегося при нагреве, растянутые участки образца охлаждаются, а сжатые — нагреваются. Таким образом, деформирование вызовет нарушение теплового равновесия. Выравнивание температуры сопровождается необратимым переходом упругой энергии в тепловую и является одной из причин затухания колебаний. Такой процесс восстановления нарушенного равновесия называют релаксацией. Если в твердом теле одновременно протекает несколько релаксационных процессов с различным временем релаксации  $\tau_i$ , то совокупность всех времен релаксации образует релаксационный спектр. При этом, изменяя частоту вынужденных колебаний, можно выделить последовательность резонансных пиков ВТ, имеющих место при реализации условия  $\omega\tau_i = 1$ , где  $\omega$  — циклическая частота внешнего воздействия.

В простейших случаях зависимость времени релаксации  $\tau_i$  от температуры  $T$  можно описать законом Аррениуса:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp\left(\frac{E}{kT}\right),$$

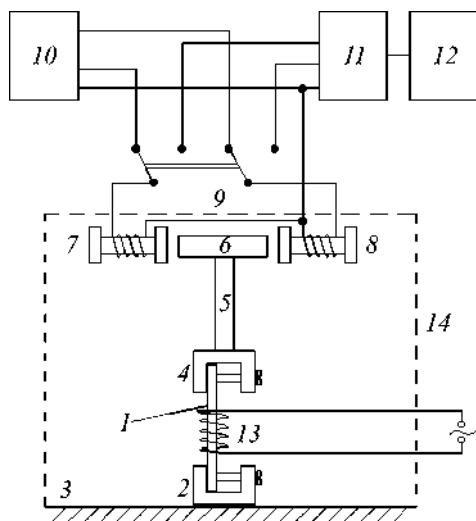
где  $E$  — энергия активации;  $k$  — константа Больцмана;  $\tau_{0i}$  — размерный коэффициент. Из этого выражения следует, что при правильном выборе циклической частоты  $\omega$  можно создать условия резонанса для того или иного релаксационного процесса путем изменения температуры.

Многообразие конструкций установок и устройств для ввода акустических колебаний в твердое тело обусловлено большим диапазоном применяемых частот (от инфразвука до гиперзвука).

Рассмотрим возможность использования метода ВТ для анализа процессов перераспределения примесей и образования нановыделений легкоплавкой фазы на границах зерен и в порах. В качестве примера приведем результаты анализа формирования нановыделений теллура в слоях поликристаллического диоксида олова [36]. Для этой цели был применен метод ВТ, основанный на возбуждении и затухании изгибных низкочастотных колебаний. Сущность метода заключается в измерении температурной зависимости ВТ по методике обращенного маятника. Схема установки приведена на рисунке 5.12.

Испытуемый образец 1 прикреплен одним концом с помощью цанги 2 к основанию 3. К другому концу образца 1 прикреплена цанга 4 с маятником 5, в верхней части которого установлено кольцо 6 из ферромагнитного материала. Вблизи кольца 6 симметрично расположены катушки 7 и 8, которые с помощью переключателя 9 подключены либо к генератору низкой частоты 10, либо к амплитудному дискриминатору 11, соединенному выходом с электронным счетчиком 12. В первом случае катушки 7 и 8 используются в качестве возбудителя механических колебаний маятника 5 за счет взаимодействия магнитного поля катушек с ферромагнитным кольцом 6, во втором случае — в качестве датчика перемещений кольца 6. Вбли-

**Рис. 5.12**  
 Схема установки  
 для измерения  
 температурной  
 зависимости ВТ

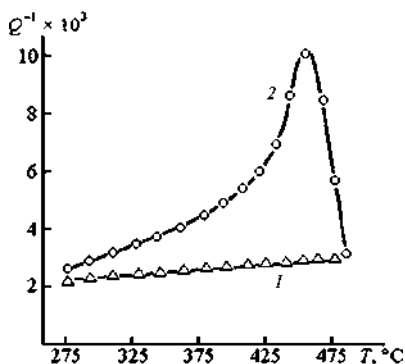


зи образца 1 расположен нагреватель 13. Элементы 1, 2, 4–8 и 13 помещены в герметичный контейнер 14, из которого откачан воздух для снижения демпфирования колебаний маятника 5.

Количественную оценку ВТ проводят по числу зарегистрированных периодов затухающих колебаний  $N$ : чем выше  $N$ , тем выше добротность колебательного контура  $Q$ , тем ниже внутреннее трение ( $Q^{-1}$ ). Температурная зависимость ВТ строится по значениям  $Q^{-1}$ , рассчитанным при разных значениях температуры.

Было установлено, что в образцах  $\text{SnO}_2$ , легированных теллуром, в отличие от образцов  $\text{SnO}_2$ , полученных из чистого олова, в процессе высокотемпературного окисления появляется пик ВТ при температурах, близких к температуре плавления теллура. При этом интенсивность пика с увеличением времени отжига от 6 до 30 ч возрастает в 12 раз [36].

Эти результаты могут быть обусловлены изменением распределения теллура в поликристаллических образцах. Отсутствие пика ВТ (см. рис. 5.13) при малом времени обработки свидетельствует о наличии связей теллура, характерных для  $\text{SnTe}$  (температура плавления  $805^\circ\text{C}$ ). При уве-



**Рис. 5.13**  
Температурная зависимость ВТ в поликристаллических пленках диоксида олова, легированного теллуром, на керамических подложках:  
1 — до отжига; 2 — после отжига (30 ч, 450 °C).

личении времени отжига теллур диффундирует к поверхности зерен, где выделяется в виде преципитатов второй фазы.

На рисунке 5.13 также приведена температурная зависимость ВТ для образца, подвергнутого отжигу в течение 30 ч. В ходе дальнейших исследований было обнаружено, что при увеличении времени отжига максимум пика ВТ смещается в область более низких температур, а интенсивность пика уменьшается. Это объясняется уменьшением размеров выделений теллура.

В рамках метода ВТ предложена новая методика анализа эволюции нанокompозитов с первоначальной фрактальной структурой [37]. В ходе эволюции таких нанокompозитов продолжают протекать структурообразующие процессы, и освобождающиеся молекулы спиртов и воды могут оказаться капсулированными внутри материала в виде нанофазы.

Техническая сложность реализации предложенной методики заключается не только в необходимости регистрации образования локальных нанофаз в наноразмерных слоях, но и в том, что при нормальных условиях в этих гетерогенных наносистемах не происходит фазового перехода типа «твердое тело — жидкость». Для регистрации этого перехода было предложено производить не нагревание, а охлаждение образца.

Для проведения запланированных экспериментов установка была модернизирована, что обеспечило возмож-

ность снятия температурных зависимостей внутреннего трения не только при нагревании, но и при охлаждении образца. С этой целью к кварцевому контейнеру был приварен стакан, в который заливался жидкий азот.

Методом ВТ анализировались образцы, в которых по данным ДТА и РФА были завершены процесс удаления растворителей и процесс кристаллизации. Образцы вырезались в форме прямоугольников с характерными размерами ( $12 \times 4 \text{ мм}^2$ ) и помещались в соответствии со схемой (рис. 5.12) в вакуумную камеру. В установке образец подвергался охлаждению до температуры порядка  $-100^\circ\text{C}$  с последующим ступенчатым нагревом и измерением ВТ. Полученные результаты для нанокомпозитов типа « $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ » приведены на рисунках 5.14 и 5.15 [34].

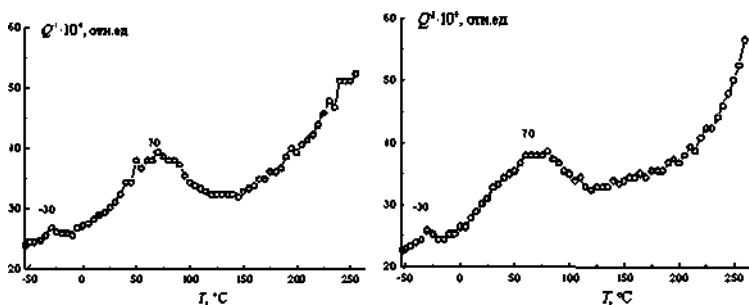


Рис. 5.14

Температурные зависимости внутреннего трения образцов, сформированных на стеклянных подложках при двух последовательно проведенных операциях измерения

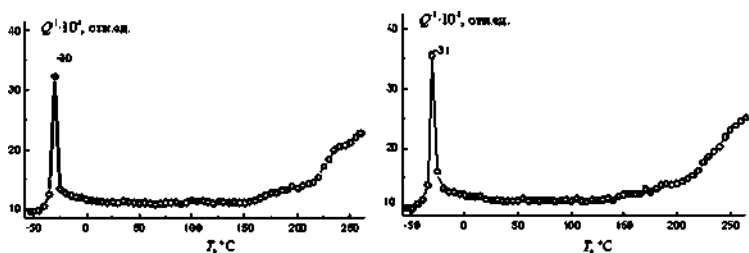


Рис. 5.15

Температурные зависимости внутреннего трения образцов, сформированных на сапфировых подложках при двух последовательно проведенных операциях измерения



При этом на рисунке 5.14 приведены температурные зависимости ВТ образцов, сформированных на стеклянных подложках, при двух последовательно проведенных операциях измерения, а рисунок 5.15 иллюстрирует зависимость ВТ образцов, сформированных на ситалловых подложках. Как видно из рисунков, во всех случаях наблюдается низкотемпературный пик ВТ, причем температура фазового перехода включений в материале пленки значительно ниже температуры фазового перехода воды. Это обусловлено тем, что нанофаза представляет собой водно-спиртовой раствор. Видно, что положение пиков не меняется при проведении последовательных экспериментов по измерению зависимостей ВТ. Это свидетельствует о том, что метрика обеспечивает анализ капсулированных нанофаз.

Из сравнения характера зависимостей для пленочных структур, сформированных на разных подложках, можно сделать вывод, что в образцах, полученных на стеклянных подложках, в отличие от образцов на ситалловых подложках, наблюдаются потери механической энергии в диапазоне температур 40–100°C (размытый пик ВТ). Это связано с особенностями релаксации адгезионных связей пленки со стеклянной подложкой.

Таким образом, разработанная методика позволяет эффективно контролировать наличие и состав капсулированных нанофаз в наноструктурированных тонких пленках, полученных по золь-гель технологии. Эта методика может быть положена в основу нового подхода к диагностике золь-гель процессов для контроля захвата водно-спиртовых растворов, образования клатратных соединений (соединений включения), а также фазовых переходов в нановыделениях [38].

Метод ВТ обеспечивает возможность контролировать образование нанофаз и в области повышенных температур. Более того, серия последовательных измерений при повышенных температурах позволяет получать информацию о временной кинетике возрастания концентрации нанофаз (по увеличению интенсивности пика внутреннего трения).

Рассмотрим результаты исследования методом ВТ структуры и состава стекловидных боросиликатных пле-

нок, полученных из золей, а также изменение свойств таких пленок в процессе термической обработки [39].

Золи для нанесения пленок готовились на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде в присутствии борной кислоты. Использовались золи со следующим молярным соотношением компонентов:

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_3\text{BO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = \\ = 10 : 0,6 : 2 : 0,1 : 21 : 34.$$

Концентрация  $\text{H}_3\text{BO}_3$  выбиралась из расчета получения стекловидной боросиликатной пленки состава  $40\text{B}_2\text{O}_3 \times \times 60\text{SiO}_2$  мас.%. Для увеличения толщины формируемых пленок в качестве органических модификаторов в золь-гель системы вводились высокомолекулярные добавки, имеющие активные функциональные группы: полиэтиленгликоль 300 (ПЭГ) с молярной массой  $M = 300$  г/моль, полигидроксилолигоуретанмочевина (ПОУМ) с  $M = 4200$  г/моль и четырехлучевой гиперразветвленный полимер (ГРП) с  $M = 5100$  г/моль. Концентрация вводимых добавок варьировалась и в итоге составила: для ПЭГ — 0,55 г/100 мл золя; для ПОУМ — 1,1 и 2,0 г/100 мл золя; для ГРП — 0,55 и 1,1 г/100 мл золя.

Для каждого образца проводилось несколько экспериментов. В первом эксперименте для всех образцов были характерны пики ВТ в интервале 110–135°C, которые в дальнейшем отсутствовали (см. рис. 5.16). Это объясняется выгоранием остаточных органических соединений, которые присутствуют в пленках.

Вторая характерная группа пиков на температурной зависимости ВТ находится в интервале температур 220–300°C (рис. 5.16). Обнаруженный эффект можно объяснить протеканием процессов стеклообразования с формированием боратного стекла. Это коррелирует с представлениями о том, что в структуре пленки во время ее формирования образуются нанобласти, обогащенные  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В процессе температурного измерения ВТ происходит дальнейшее взаимодействие борной кислоты и образование боратного стекла с кремнеземной сеткой неорганического полимера.

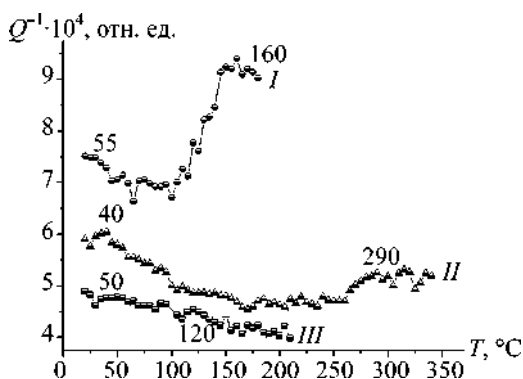


Рис. 5.16

Кривые ВТ для стекловидных боросиликатных пленок. Цифрами I–III обозначены номера последовательно проведенных термических обработок

В результате последовательных термообработок содержание  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в нановключениях уменьшается, вследствие чего температура стеклования снижается. Бор может встраиваться в кремнеземную сетку, в результате чего образуется боросиликатное стекло с более высокой температурой стеклования, чем чисто боратное. Это согласуется с тем, что в серии измерений наблюдается сдвиг пиков ВТ в область более высоких температур.

Таким образом, разработанная методика обеспечивает получение дополнительной информации о закономерностях химического взаимодействия между нанофазами в нанокompозитах в ходе последовательных термообработок.

## ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Почему МУРР наиболее часто используется при исследовании фрактальности золь-гель материалов?
2. Какую информацию можно получить из кривой малоуглового рассеяния в области Гинье?
3. Как изменяется наклон кривой МУРР при переходе от массового фрактала к поверхностному фракталу в области Порода?

4. Изобразите в координатах  $\ln I = f(\ln q)$  (где  $I$  — интенсивность рентгеновского излучения,  $q$  — волновой вектор), характер кривых МУРР для массовых фракталов с фрактальной размерностью 2,5 и 2,8, а также для поверхностных фракталов с фрактальной размерностью 2,0 и 2,5.
5. Как связано значение фрактальной поверхностной размерности с шероховатостью поверхности?
6. Какие требования предъявляются к протяженности области Порода для повышения точности определения значения фрактальной размерности?
7. Какова природа образования многоуровневых фрактальных структур в золь-гель процессах?
8. В чем сущность методики Бьюкейджа, обеспечивающей анализ многоуровневых фрактальных структур?
9. Проанализируйте кривые, изображенные на рисунке 5.8. Что можно сказать об изменении размеров фрактальных кластеров и их фрактальности при изменении условий золь-гель синтеза?
10. Изобразите качественное фрактальное строение силикофосфатных нанокомпозитов для случаев, приведенных на рисунке 5.9.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 5

1. Пинес, Б. Я. Лекции по структурному анализу. — 3-е изд. — Харьков : Изд-во Харьковск. гос. ун-та, 1957.
2. Шпак, А. П. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры / А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова [и др.]. — Киев : Академперіодика, 2004.
3. Hosemann, R., Bagchi, S. N. Direct analysis of diffraction by matter. — Amsterdam : North Holland P. C., 1962.
4. Мошников, В. А., Шилова, О. А. Золь-гель технология наноструктурированных материалов // Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. — М. : Физматлит, 2006. — С. 205–249.
5. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 2000.
6. Schaefer, D. W. Fractal geometry of silica condensation polymers / D. W. Schaefer, K. D. Keefer // Phys. Rev. Lett. — 1984. — V. 53. — N 14. — P. 1383–1386.
7. Ролдугин, В. И. Свойства фрактальных дисперсных систем // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 4. — С. 1027–1054.

8. *Шилов, В. В.* Современные представления о фрактальной структуре нанокompозитов, получаемых золь-гель методом / В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. П. Гомза // *Химические нанотехнологии и функциональные наноматериалы*. СПб. : РЕСТЭК, 2003. — С. 18–20.
9. *Шилова, О. А.* Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии / О. А. Шилова, В. В. Шилов // *Сборник научных трудов под ред. акад. А. П. Шпака*. Киев : Академперіодика, 2003. — Т. 1, вып. 1. — С. 9–18.
10. *Афанасьев, В. П.* Газочувствительные нанокристаллические пленки диоксида олова / В. П. Афанасьев, В. В. Голубков, С. В. Майоров [и др.] // *Материалы II Межд. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники»*, С-Петербург, 3–5 июля 2000 / СПб. : ФТИ РАН, 2000. — С. 55–57.
11. *Fractals in physics* / Eds. L. Pietronero and E. Tosatti. — Amsterdam : North Holland P. C., 1986. — P. 39–45.
12. *Beaucage, G.* Approximation leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering // *J. Appl. Cryst.* — 1995. — V. 28. — P. 717–728.
13. *Beaucage, G.* Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension // *J. Appl. Cryst.* — 1996. — V. 29. — P. 134–146.
14. *Hyeon-Lee, J.* Aero-sol-gel synthesis of nanostructured silica powders / J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis // *Chem. Mater.* — 1997. — V. 10. — N 11. — P. 2400–2403.
15. *Hyeon-Lee, J.* Fractal analysis of flame-synthesized nanostructured silica and titania powders using small-angle X-ray scattering / J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis [et.] // *Langmuir*. — 1998. — V. 14. — N 20. — P. 5751–5756.
16. *Kammler, H. K.* Structure of flame-made silica nanoparticles by ultra-small-angle X-ray scattering / H. K. Kammler, G. Beaucage, R. Mueller // *Langmuir*. — 2004. — V. 20. — N 5. — P. 1915.
17. *Beaucage, G.* "Nano-springs" for elastomer reinforcement / G. Beaucage, S. E. Pratsinis, J. E. Mark [et.] // *Sixth foresight conference on molecular nanotechnology / Foresight Materials on the Web*: <http://www.foresight.org/Conference/MNT7/Abstracts/Beaucage/index.html>.
18. *Suh, Y. J.* Origins of the elastic behavior of nanoparticle chain aggregates: Measurements using nanostructure manipulation device / Y. J. Suh, S. K. Friedlander // *J. Appl. Phys.* — 2003. — V. 93. — N 6. — P. 3515–3523.
19. *Noever, D. A.* Nanoporous silica thermal insulation for space shuttle cryogenic tanks: A case study // *Sixth foresight conference on molecular nanotechnology / Foresight Materials on the Web*: <http://www.foresight.org/Conference/MNT7/Abstracts/Beaucage/index.html>.
20. *Friedlander, S. K.* Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates / S. K. Friedlander, H. D. Jang, K. H. Ryu // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 72. — N 2. — P. 173–175.
21. *Suh, Y. J.* Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates (NCA): Effects of substrate on NCA stretching and first observations by

- a high-speed camera / Y. J. Suh, M. Ullmann, S. K. Friedlander [et.] // J. Chem. Phys. B. — 2001. — V. 105. — N 47. — P. 11796–11799.
22. *Friedlander, S. K.* Elastic properties and morphology of titania nanoparticle chain aggregates / S. K. Friedlander, M. Ullmann, H. D. Jang [et.] // J. Aerosol Sci. — 1998. — V. 29, Suppl. 1. — P. 35–36.
23. *Park, K. Y.* Nanoparticle microreactor: Application to synthesis of titania by thermal decomposition of titanium tetrapropoxide / K. Y. Park, M. Ullmann, S. K. Friedlander // J. Nanoparticle Research. — 2001. — V. 3. — N 4. — P. 309–319.
24. *Friedlander, S. K.* Elasticity of nanoparticle chain aggregates: Implications for polymer fillers and surface coatings / S. K. Friedlander, K. Ogawa, M. Ullmann // Powder Technology. — 2001. — V. 118. — N 1–2. — P. 90–96.
25. *Friedlander, S. K.* Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates: A hypothesis for polymer-filler behavior / S. K. Friedlander, K. Ogawa, M. Ullmann // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. — 2000. — V. 38. — N 20. — P. 2658–2665.
26. *Ogawa, K.* All Elastic properties of nanoparticle chain aggregates of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  generated by laser ablation / K. Ogawa, Vogt T., M. Ullmann [et.] // J. Appl. Phys. — 2000. — V. 87. — N 1. — P. 63–73.
27. *Ullmann, M.* Nanoparticle formation by laser ablation / M. Ullmann, S. K. Friedlander, A. Schmidt-Ott // J. Nanoparticle Research. — 2002. — V. 4. — N 6. — P. 499–509.
28. *Friedlander, S. K.* Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates // J. Nanoparticle Research. — 1999. — V. 1. — N 1. — P. 9–15.
29. *Шилова, О. А.* Силикатные и гибридные наноконпозиционные материалы, формируемые методом золь-гель технологии : автореф. дис. докт. хим. наук / ИХС РАН. — СПб., 2005.
30. *Шилов, В. В.* Органо-неорганические золь-гель наноконпози-ты с управляемыми характеристиками: синтез, фрактальная агрегация, протонная проводимость и применения в полимерных топливных элементах / В. В. Шилов, О. А. Шилова // Авторефераты IV международной конференции. — СПб-Ст. Петергоф: 2004 / СПб. : СПбГУ, 2004. — С. 47–48.
31. *Мошников, В. А.* Локальные энергетические воздействия в исследовании и получении полупроводниковых твердых растворов : автореф. дис. докт. физ.-мат. наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». — СПб., 1997.
32. *Мамыкин, А. И.* Исследование структуры поверхности пористого кремния методом ядерного магнитного резонанса / А. И. Мамыкин, В. А. Мошников, А. Ю. Ильин [и др.] // ФТП. — 1995. — Т. 29. — № 10. — С. 1874–1877.
33. *Мамыкин, А. И.* Магниторезонансная спектроскопия пористых квантово-размерных структур / А. И. Мамыкин, А. Ю. Ильин, В. А. Мошников // ФТП. — 1998. — Т. 32. — № 3. — С. 356–358.
34. *Максимов, А. И.* Газочувствительные полупроводниковые наноконпози-ты на основе диоксида олова, сформированные ме-

- тодами золь-гель технологии : автореф. дис. канд. физ.-мат. наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». — СПб., 2005.
35. *Постников, В. С.* Внутреннее трение в металлах. — М. : Металлургия, 1974.
  36. *Мошников, В. А.* Методика исследований субмикровыделений в поликристаллических материалах методом внутреннего трения / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Н. П. Ярославцев // ФТП. — 1997. — Т. 31. — № 7. — С. 841–843.
  37. *Ильин, А. С.* Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель технологии / А. С. Ильин, А. И. Максимов, В. А. Мошников [и др.] // ФТП. — 2005. — Т. 39. — № 3. — С. 300–304.
  38. *Ильин, А. С.* Новые подходы к нанодиагностике протекания золь-гель процессов, основанные на методе внутреннего трения / А. С. Ильин, А. И. Максимов, В. А. Мошников [и др.] // Мат-лы 9 междунар. научн.-техн. конф. «Материалы 2003» / М. : ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2003. — С. 298–302.
  39. *Смирнова, И. В.* Исследование методом внутреннего трения состава и структуры стекловидных боросиликатных пленок, полученных из золь / И. В. Смирнова, В. А. Мошников, О. А. Шилова // Нано- и микросистемная техника. — 2005. — № 7. — С. 28–31.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ОКСИДНЫХ И ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МИКРО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА. СВОЙСТВА

### 6.1.

#### ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ И ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

**История проблемы.** Тонкие (от долей микрона до нескольких микрон) покрытия, или, как их часто называют, **тонкие пленки**, были среди первых объектов, полученных золь-гель методом. Идея получения тонких стекловидных пленок с различными коэффициентами преломления на поверхности оптических деталей путем нанесения из пленкообразующих растворов принадлежала организатору и первому директору Института химии силикатов (ИХС РАН) академику И. В. Гребенщикову и была развита его учениками и коллегами из Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) [1]. Автором одной из первых отечественных монографий (1971) по применению таких покрытий является Н. В. Суйковская, ученица И. В. Гребенщикова [2]. Чуть раньше в США был опубликован обзор Х. Шредера [3], также систематизировавший информацию об особенностях получения тонких пленок, прежде всего для целей оптики. В настоящее время применение просветляющих покрытий, получаемых из зольей, остается актуальным и реализуется в промышленном масштабе.

В конце 1960-х гг. в Советском Союзе появляется новое направление использования тонких стекловидных пленок,



получаемых из зольей, — планарная технология микроэлектроники. **Пленкообразующие** золи получали на основе ТЭОС, модифицированного неорганическими соединениями (подробно реакция гидролитической поликонденсации алкоксисоединений, лежащая в основе появления пленкообразующих свойств, рассматривалась в разд. 3).

Первое авторское свидетельство на способ получения пленкообразующих зольей для целей микроэлектроники (приоритет от 1968 г.) принадлежит коллективу сотрудников ИХС РАН, НПО «Авангард» (Ленинград) и Радиозавода им. Х. Пегельмана (Таллин). В 1972 г. вышла монография этих же авторов [4]. На протяжении последующих двух десятилетий сотрудники ИХС РАН, НПО «Авангард» и кафедры диэлектриков и полупроводников ЛЭТИ\* получили еще несколько авторских свидетельств СССР, подтверждающих их авторские права на способы получения тонкослойных покрытий из зольей на основе ТЭОС, содержащих гетероатомы металлов и неметаллов. Однако все они не подлежали опубликованию в открытой печати. Позднее это направление было подхвачено и развито сотрудниками предприятий Зеленоградского центра электронной промышленности [5]: на их растворные композиции были получены авторские свидетельства СССР и патенты ряда стран Восточной Европы. В Зеленограде были организованы производство и продажа «растворных композиций» на основе тетраэтоксисилана и тетраэтоксигермана  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Помимо неорганических соединений, для введения легирующих элементов (допантов) в эти растворные композиции использовались специально синтезированные элементорганические вещества. Например, для формирования высоколегированных боросиликатных покрытий в золь на основе тетраэтоксисилана вводились производные карборанов.

В 1970-е гг. в США, Великобритании, Германии и Японии появились патенты на способы получения тонкослойных покрытий из растворов на основе алкоксидов крем-

---

\* Ныне — кафедра микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ».

ния  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и металлов —  $\text{M}(\text{OR})_x$ , где М — металл; R — органический радикал, обычно  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  или  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ . В англоязычной литературе покрытия, получаемые центрифугированием из зольей, называют spin-on-glass пленки. Начиная с 1970 г., в США фирма Emulsitone стала производить пленкообразующие растворы — «эмульситоны». Информация об их составах не разглашалась, да и сейчас не разглашается. В настоящее время в США производство подобных продуктов для микроэлектроники и других отраслей продолжает успешно развиваться: помимо фирмы Emulsitone этим занимается еще и фирма Deset. Они распространяют свою продукцию по всему миру.

Начиная с середины 1980-х гг., появляются пионерские работы немецкого исследователя Шмидта [6], посвященные разработке органо-неорганических покрытий, т. е. материалов, в неорганическую структуру которых внедрены наноразмерные органические фрагменты. Такие материалы обладают достоинствами как неорганических (керамических или стекловидных), так и органических полимерных материалов. Известный американский исследователь Д. Маккензи назвал эти материалы **новым поколением материалов**, получаемых по золь-гель технологии, а золь-гель процессы, лежащие в основе их синтеза, технологическими **процессами второго поколения**. В настоящее время золь-гель синтез гибридных многокомпонентных материалов, в том числе покрытий, развивается быстрыми темпами.

Весь цикл получения тонких пленок золь-гель методом условно можно разделить на три этапа:

- 1) синтез пленкообразующих зольей;
- 2) нанесение пленок на подложки;
- 3) термообработка пленок.

Рассмотрим каждый из этих этапов подробнее.

**Синтез пленкообразующих зольей.** Для нанесения пленок на поверхность полупроводниковых материалов используют золи, получаемые в результате гидролиза алкоксидов металлов и кремния в присутствии солей металлов и нелетучих минеральных кислот. В результате процес-

сов гидролиза и поликонденсации образуются полимолекулы, или полисольватированные группы. Структура золь-гелей формируется в результате взаимодействия частиц твердой фазы. При этом для золь-гелей (в том числе пленкообразующих) характерно нарастание вязкости (см. разд. 3.1). Для получения пленок обычно используют золи со значениями вязкости  $\sim 1,5\text{--}10$  сПз.

Природа и количество модифицирующей примеси существенно влияют на процессы структурообразования в золях на основе ТЭОС. В зависимости от них изменяется скорость протекания реакций, а также структура сетки образующегося неорганического полимера. Систематические исследования по оптимизации условий гидролитической поликонденсации ТЭОС в присутствии нескольких неорганических компонентов (солей или кислот) начаты в середине прошлого века в ИХС РАН А. И. Борисенко с сотрудниками [4], [7], а затем продолжены и развиты О. А. Шиловой с соавторами [8]–[12].

В качестве модифицирующих примесей используют различные неорганические соединения, в составе которых содержится необходимый допант — например, неорганические водо- и спирторастворимые соли и кислоты:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Введение модифицирующих компонентов позволяет получать силикатные, титанатные, станнатные и другие пленки, содержащие необходимые химические элементы (допанты). Эти элементы придают пленкам полезные свойства, позволяющие использовать их в качестве источников диффузии каких-либо элементов (например, В, Р, Sb) в полупроводниковые материалы или как каталитические, геттерные, пассивирующие, изолирующие слои в полупроводниковых приборах и интегральных схемах.

Химический состав модифицированных пленок принято представлять аналогично составу стекол — в массовых или мольных процентах в пересчете на оксиды, которые образуются после термообработки пленок. Например, для силикатных пленок химический состав, по которому можно определить содержание допанта, может быть представлен следующим образом:  $n\text{M}_x\text{O}_y \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ , где М — до-

пант;  $M_xO_y$  — оксид этого элемента (допанта). Пример расчета состава легированной пленки приведен в приложении 1: «Лабораторный практикум по синтезу материалов золь-гель методом» (Лабораторная работа 1).

Рассмотрим более подробно синтез и формирование пленок.

**Технологические особенности получения многокомпонентных силикатных и гибридных пленкообразующих золей.** К свойствам золей, а также формируемых с их помощью пленок, в технологии микроэлектроники предъявляют особые требования. Золи должны представлять собой однородные, подвижные жидкости, без осадка и расслоения. При этом необходимо, чтобы они обладали пленкообразующей способностью, т. е. чтобы из них можно было формировать пленки, отвечающие следующим требованиям:

- равномерность по толщине;
- целостность, или сплошность (отсутствие разрывов и трещин);
- однородность по структуре (отсутствие расслоений и кристаллических включений);
- прозрачность в видимой области спектра;
- возможность удаления в селективных травителях или методами ионно-плазменного травления без нарушения нижележащих слоев.

Процессы структурирования в золе должны пройти настолько глубоко, чтобы золь приобрел пленкообразующие свойства и как можно дольше сохранял их, не переходя в гель.

Поскольку пленкообразующие золи являются саморазвивающимися, самоорганизующимися системами, срок их «жизни» ограничен и исчисляется промежутком времени от момента их приготовления до перехода в гель. Кинетику процессов структурообразования в золях чаще всего исследуют по показателям вязкости. В планарной технологии микроэлектроники обычно используют золи, динамическая вязкость которых колеблется в пределах 1,5–10 сПз.

Кинетика гелеобразования зависит от соотношения стартовых компонентов золя: прекурсора пленкообра-

зования; органических растворителей; кислотного катализатора и воды, а также от природы и концентрации модифицирующих компонентов. Например, состав пленкообразующего золя может быть следующий: ТЭОС  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  — прекурсор пленкообразования; простые спирты (этанол  $\text{EtOH}$  и бутанол  $\text{BuOH}$ ) — органические растворители; неорганическая кислота  $\text{HCl}$  — кислотный катализатор;  $\text{H}_2\text{O}$  и модифицирующая примесь — борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Быстрый переход в гель характерен для зольей с большим содержанием воды и ТЭОС. Неорганические компоненты, — соли — как правило, уменьшают время жизни пленкообразующих растворов. Для нанесения пленок предпочтительны «долгоживущие» стабильные золи. Поэтому чаще всего концентрация прекурсора — тетраэтоксисилана, тетраэтоксигермана, изопропоксиды титана, бутоксида титана — варьируется в пределах 5–20 мас. %.

**Пленкообразующие свойства зольей.** Получение зольей с высоким содержанием модифицирующих компонентов связано с существенными трудностями. Прежде всего, чтобы ввести модифицирующую добавку в золь, надо добиться ее полного растворения в гомогенной среде золя. В ряде случаев неорганические добавки (соли и кислоты) предварительно растворяют в воде или органических растворителях. При использовании малорастворимых соединений (например, борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) возникает проблема излишнего разбавления зольей, следствием чего является чрезмерное уменьшение толщины формируемых покрытий. Поэтому подбирают растворители, наиболее хорошо растворяющие данное вещество, или вводят специальные добавки, улучшающие его растворимость.

Например, в борсодержащие золи на основе ТЭОС вводят небольшое (~ 1 мас. %) количество глицерина  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHON}-\text{CH}_2\text{OH}$ , который растворяет борную кислоту существенно лучше, чем спирт или вода, а в таллийсодержащие золи добавляют воду в качестве хорошего растворителя ацетата таллия  $\text{CH}_3\text{COOTl}$ . Кроме того, нередко введение большого (обычно > 20 мас. %) количества модифицирующего компонента может приводить к ухудшению состояния поверхности пленок — появлению неоднородной струк-

туры, кристаллов, областей фазового расслоения и т. п. (рис. 6.1А, В). Было обнаружено, что добавки растворителей с бóльшим молекулярным весом, чем у этанола (например, бутанола-1 или глицерина) препятствуют нежелательным процессам расслоения и кристаллизации, происходящим в тонком слое золя во время нанесения (рис. 6.1Б). Особенно это важно для золь с высокой концентрацией модифицирующих добавок (более 20–30 мас.% в пересчете на оксиды, образующиеся в процессе термообработки в силикатной пленке).

По-видимому, присутствие в золях растворителей с большим молекулярным весом и, соответственно, более низким давлением паров замедляет процесс испарения во время нанесения слоев, и тем самым препятствует пересыщению растворов борной кислотой и выпадению ее в виде кристаллов до того, как произошло осаждение кремнийорганических олигомеров, образующихся в результате гидролитической поликонденсации ТЭОС.

Особенностью пленок, которые нанесены из золь на основе ТЭОС, содержащих модифицирующие неорганические соединения, является то, что после удаления растворителей на подложке формируется тонкий слой ксерогеля, представляющий собой полисилоксановую матрицу с равномерно распределенными в ней молекулами (или агрегатами молекул) модифицирующих примесей.

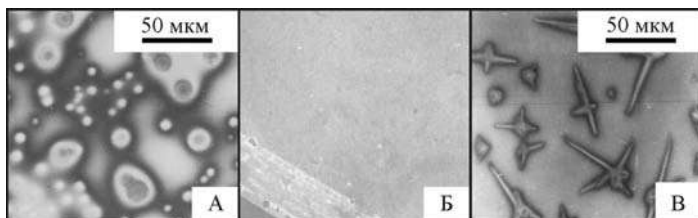
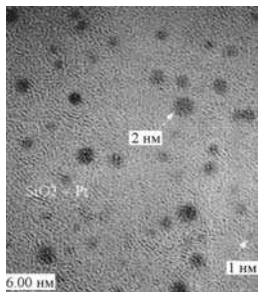


Рис. 6.1

Боросиликатные и таллийсиликатные пленки, нанесенные на пластины полированного монокристаллического кремния, с высокой концентрацией допанта — 40 мас.%  $B_2O_3$  (А, Б) и 30 мас.%  $Tl_2O$  (В). Гетерогенная по структуре пленка получена из золя, не содержащего глицерин (А), однородная пленка — из золя, содержащего глицерин и бутанол-1 (Б). На рисунке (Б) виден край кремниевой пластины и буртик, образующийся при формировании пленки во время центрифугирования

Равномерность распределения примесных неорганических веществ подтверждается методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. На рисунке 6.2 представлено изображение платиносодержащей пленки состава  $10\text{PtO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$  мас.%, нанесенной на полупроводниковую структуру, верхним слоем которой является поликристаллический диоксид олова. Толщина пленки  $\sim 50$  нм, мелкие темные вкрапления размером  $\sim 0,5$ – $2,0$  нм статистически распределены по всей ее поверхности, плотность их распределения составляет  $\sim 7 \cdot 10^{11}$  частиц/ $\text{см}^2$ . Методом рентгеновского спектрального анализа (РСА) с использованием зонда размером 8 нм эти вкрапления были идентифицированы как частицы платины, а матрицы — как  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 6.2**  
Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения наноразмерной силикатной пленки, допированной Pt

**Нанесение пленок.** В технологиях микроэлектроники пленки обычно формируются методом центрифугирования со скоростью вращения столика центрифуги 2000–10 000 об/мин. Режимы нанесения влияют на толщину и равномерность пленок: чем выше скорость центрифугирования, тем тоньше получаемые покрытия.

Для нанесения пленок можно использовать стандартное оборудование, обычно используемое для нанесения фоторезиста (см. Приложение 1, «Лабораторный практикум по синтезу материалов золь-гель методом» (Лабораторная работа 2)).

Помимо скорости вращения, на состояние поверхности пленок существенно влияют температура и влажность среды. Из рисунка 6.3 видна эволюция морфологии поверхности высоколегированных борсодержащих пленок по мере изменения температуры и влажности окружающего воздуха. Чем ниже температура и выше влажность (рис. 6.3В, Е), тем труднее получить слой, однородный по структуре, тем больше размер образующихся областей не-



Рис. 6.3

Изображения состояния поверхности боросиликатных пленок, полученных из зольей одного и того же состава  $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  мас.%, но при разной температуре ( $T$ ) и относительной влажности ( $\phi$ ) окружающего воздуха:  $T = 25\text{--}30^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 40\text{--}50\%$  (А, Г);  $T \sim 20^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 55\text{--}60\%$  (Б, Д);  $T = 15\text{--}20^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 60\text{--}70\%$  (В, Е). Изображения получены при разных увеличениях: на микроуровне (А, Б, В) и на макроуровне (Г, Д, Е), с использованием оптического (Г, Д, Е), электронного просвечивающего (А, Б) и электронного сканирующего микроскопов (В).

однородности и кристаллических включений. При последующей термообработке вплоть до  $1200^\circ\text{C}$  характер и размер этих неоднородностей не изменяется.

**Экспресс-методы оценки свойств пленок.** Чтобы осуществлять пооперационный контроль в условиях производства, необходимо располагать экспресс-методами оценки свойств формируемых пленок. Одним из них, безусловно, является визуальный контроль: невооруженным глазом и с помощью оптической микроскопии. Руководствуясь основными требованиями к свойствам пленок (см. начало раздела), можно оценить их пригодность для дальнейшего использования, а также приблизительно определить их толщину (по интерференционной окраске).



Таблица 6.1

**Данные эллипсометрии для оловосодержащих силикатных пленок, нанесенных на полированные пластины монокристаллического кремния**

Возраст золей, в сутках	Толщина, $D$ , нм		Показатель преломления, $N$	
	Номера параллельных партий			
	1	2	1	2
1	198 $R_D = 28$	160 $R_D = 33$	1,48 $R_N = 0,03$	1,46 $R_N = 0,05$
5	188 $R_D = 4$	181 $R_D = 4$	1,46 $R_N = 0,02$	1,46 $R_N = 0,01$
10	186 $R_D = 5$	194 $R_D = 5$	1,46 $R_N = 0,02$	1,46 $R_N = 0,02$
15	194 $R_D = 8$	213 $R_D = 6$	1,46 $R_N = 0,01$	1,45 $R_N = 0,01$
19	205 $R_D = 3$	218 $R_D = 8$	1,46 $R_N = 0,02$	1,45 $R_N = 0,02$
30	Неравно- мерная по толщине	177	Неравно- мерная по толщине	1,5 $R_N = 0,75$
37	Неравно- мерная по толщине	Неравно- мерная по толщине	Неравно- мерная по толщине	Неравно- мерная по толщине

*Примечание:*  $D$  — среднее значение толщины пленок в партии из 20 пластин;  $N$  — среднее значение показателя преломления пленок в партии из 20 пластин; размах значений для каждого параметра рассчитывался как разность между минимальным и максимальным значением этих величин ( $R_D = D_{\max} - D_{\min}$ ,  $R_N = N_{\max} - N_{\min}$ ).

Однако этого не всегда бывает достаточно, например, чтобы выработать четкие рекомендации по сроку годности золей. Вязкость золей, измеренная с помощью реовискзиметра, может использоваться как критерий устойчивости и пленкообразования золей. Однако этот параметр не всегда удобен и эффективен.

Прецизионным экспресс-методом, позволяющим определять срок годности золей, т. е. период времени, когда из золя формируются однородные равномерные пленки, является эллипсометрия. В таблице 6.1 приведены значения толщины и показателя преломления пленок, нанесенных из оловосодержащих золей, в составе которых есть 10 мас. %  $\text{SnO}_2$  (в пересчете на оксид).

Анализируя разброс значений толщины и показателя преломления для оловосодержащих силикатных пленок, можно с высокой точностью определить временной период, когда следует использовать золи (табл. 6.1). Как видно из этих данных, хорошей воспроизводимости свойств оловосодержащих силикатных пленок можно ожидать в течение 5–19 суток. Исследования показали, что для зольей, содержащих разные допанты (Pt, Sn, В и др.) длительность начального периода, в течение которого отмечена нестабильность свойств зольей, может меняться от 2–3 до 10 суток.

Таким образом, пленкообразующие золи должны быть «созревшими», т. е. в них должны завершиться процессы гидролиза и поликонденсации прекурсора пленкообразования (например, ТЭОС), в результате которых золи приобретают необходимую структуру и, соответственно, вязкость, что позволяет использовать их для получения целостных, однородных по толщине пленок. С другой стороны, золи не должны быть слишком «старыми», вязкими, вот-вот готовыми перейти в гель. Такие золи не обеспечат воспроизводимого получения однородных по структуре и толщине прозрачных пленок.

**Термообработка пленок.** Основными факторами, определяющими режим термообработки и свойства пленок, являются температура, длительность и газовая среда. С помощью электронного микроскопа были определены показатели пористости недопированных и допированных Pt или Sn силикатных пленок, нанесенных на пластины монокристаллического кремния, а затем отожженных при 250–550°C в течение 15–180 мин (см. табл. 6.2).

Как видно из таблицы 6.2, кремнеземные пленки, не содержащие допантов, после обжига при 250–450°C имеют развитую мелкопористую структуру (общая пористость ~ 50%, размер пор ~ 3–5 нм). Термообработка при температуре выше 450°C делает их практически беспористыми. Увеличение длительности термообработки способствует уменьшению общей пористости.

Эта тенденция особенно выражена для недопированных кремнеземных пленок.

Таблица 6.2

**Параметры пористости наноразмерных кремнеземных пленок, недопированных и допированных Pt или Sn, термообработанных при разной температуре в среде сухого кислорода**

Состав пленок		Температура термообработки, °C			Параметры пористости	
Допант	Содержание допанта, в пересчете на оксид, мас. %	250	450	550	Размер пор, нм	Общая пористость, %
—	0				3–5	~ 50
					3–5	< 50
					3–5	< 1
Pt	10PtO <sub>2</sub>				3	1–5
					3	1–5
					3	1–5
	20PtO <sub>2</sub>				~ 3	~ 10
					3–5	~ 5
					3–20	~ 20
Sn	10SnO <sub>2</sub>				3	< 5
					3	< 5
					3	< 5
	60SnO <sub>2</sub>				20–30	80–85
					30–60	~ 50
					30–70	25–30

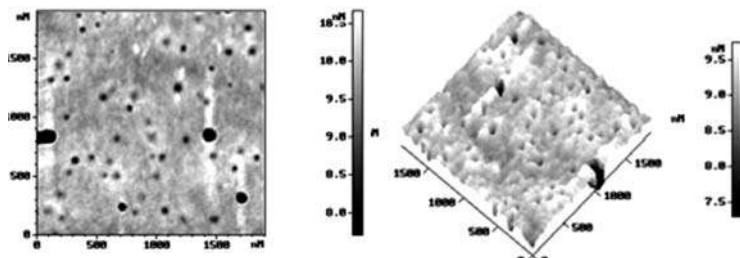
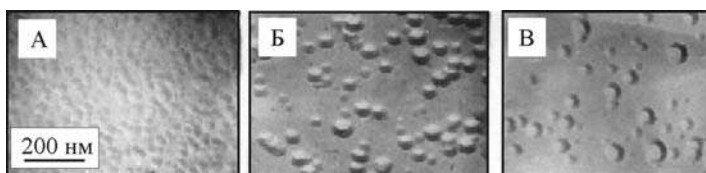
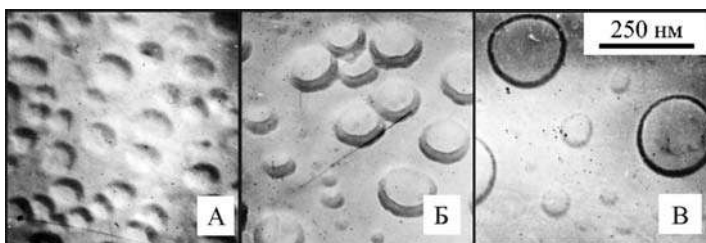


Рис. 6.4

Топография поверхности недопированной кремнеземной пленки, термообработанной при 450°C в среде азота (2D и 3D АСМ-изображения)

**Рис. 6.5**

Электронно-микроскопическое изображение силикатных пленок, допированных Sn (60 мас.% SnO по синтезу), термообработанных при разных температурах в атмосфере кислорода в течение 60 мин: А — 250°C; Б — 450°C; В — 550°C ( $\times 52\,000$ )

**Рис. 6.6**

Электронно-микроскопическое изображение ( $\times 78\,000$ ) силикатных пленок, допированных Mn (10 мас.% MnO по синтезу), термообработанных в атмосфере кислорода при разных температурах и длительности: А — 250°C (15 мин); Б — 450°C (30 мин); В — 450°C (60 мин)

Термообработка в инертной среде ( $N_2$ , Ar) стимулирует процесс образования более пористых пленок с более крупными (30–100 нм) порами (рис. 6.4).

Показатели пористости пленок, содержащих сравнительно небольшие количества Pt и Sn (10 мас.% оксидов легирующей примеси), остаются неизменными, независимо от температуры термической обработки.

Для пленок, содержащих 20 мас.%  $PtO_2$ , отмечается рост размера пор от 3 до 20 нм, и повышение общей пористости от 5 до 20%. Наиболее сильно тенденция к увеличению размера пор при повышении температуры отжига (от 20 до 50 нм) выражена для высоколегированных оловосодержащих пленок (рис. 6.5), однако общая пористость таких пленок при этом несколько уменьшается.

Влияние температуры и длительности термообработки на размер пор обнаружено для силикатных пленок, допированных Mn (рис. 6.6).

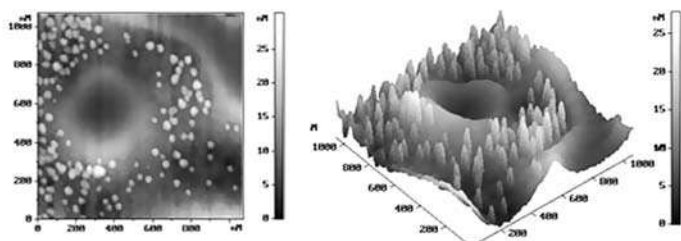


Рис. 6.7

Топография поверхности кремнеземной пленки, допированной Mn (10 мас.% MnO по синтезу) и термообработанной при 450°C в среде азота (2D и 3D АСМ-изображения)

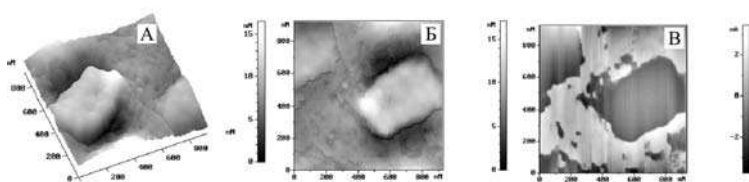


Рис. 6.8

Морфология поверхности кремнеземной пленки, сформированной из кремнезоля, модифицированного  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (10 мас.%  $\text{PtO}_2$  по синтезу), и термообработанной при 450°C в среде азота. Изображения получены с помощью сканирующего зондового микроскопа с использованием топографического (А, В) и фазового контраста (В)

Увеличение выдержки от 30 до 60 мин также вызывает увеличение размера пор при понижении общей пористости покрытий. По-видимому, наличие модифицирующей неорганической добавки в золе способствует образованию пор в получаемых силикатных пленках, т. е. допант в данном случае, как и в стеклах, является разрыхлителем структуры неорганического полимера.

Эти результаты совпадают с данными, полученными методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 6.7) [13], [14]. В пленке, допированной Mn и термообработанной в азоте при 450°C, формируются два типа структур: мелкие включения размером ~ 50 нм и крупные, в виде «кратеров» диаметром ~ 500 нм (рис. 6.7).

Результаты исследования, проведенного в режиме фазового контраста, позволяют заключить, что Mn не образует отдельных включений, а встраивается в кремний-

кислородную сетку. С помощью селективных травителей, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что в составе мелких включений марганец находится в виде  $Mn^{2+}$ , а в составе крупных включений в виде  $Mn^{4+}$ .

При этом степень связности кремнийкислородной структуры, определенная из  $O1s$  спектров по относительному содержанию сигнала от мостикового кислорода в связях  $Si-O-Si$ , меньше, чем в нелегированной пленке:  $\sim 33\%$  и  $\sim 58\%$  соответственно. Термообработка допированных пленок на воздухе, по данным РФЭС, приводит к существенному обеднению поверхности пленки марганцем. При этом степень связности кремнийкислородной структуры возрастает до  $\sim 66\%$ . АСМ-исследования, проведенные в режиме фазового контраста, показали, что в пленке образуются включения другой фазы.

Характерные особенности строения поверхности пленки, допированной Pt и термообработанной в инертной среде, можно видеть из рисунка 6.8: в пленке формируются включения второй фазы размером  $\sim 500$  нм, которые обладают более мелкой субструктурой (рис. 6.8А). Согласно данным РФЭС, степень связности кремнийкислородного каркаса очень низка и составляет  $\sim 18\%$ , а соединения платины находятся в разных степенях окисления, включая нульвалентное состояние ( $Pt^0$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ ). Термическая обработка на воздухе при той же температуре ( $450^\circ C$ ) приводит к увеличению связности кремнийкислородного каркаса до  $36\%$ , но только в поверхностном слое пленки толщиной до  $\sim 80$  Å.

**Гибридные органо-неорганические пленки.** Рассмотрим примеры синтеза органо-неорганических пленок, полученных из золь с небольшими добавками органических олигомеров (полимеров сравнительно низкой молекулярной массы  $\sim 2000-5000$ ), молекулы которых встраиваются в структуру пленок и/или формируют их специфическую структуру.

В качестве органического модификатора использован **полиол** — многоатомный спирт разветвленного строения, имеющий молекулярную массу 4200 и 6 активных концевых

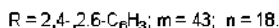
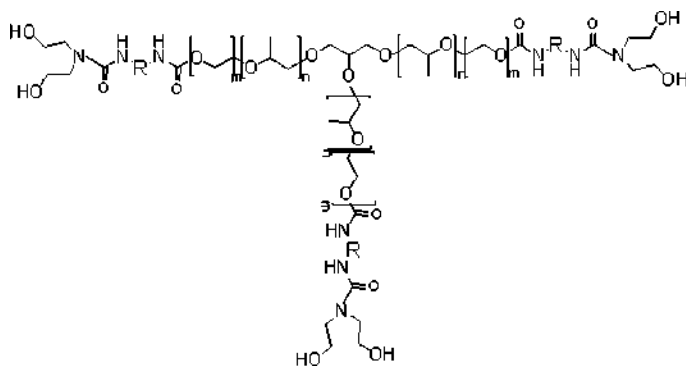


Рис. 6.9

Гипотетическое изображение углеводородного скелета молекулы органического модификатора — олигоуретанмочевины (водо-спирторастворимого олигомера разветвленного строения)

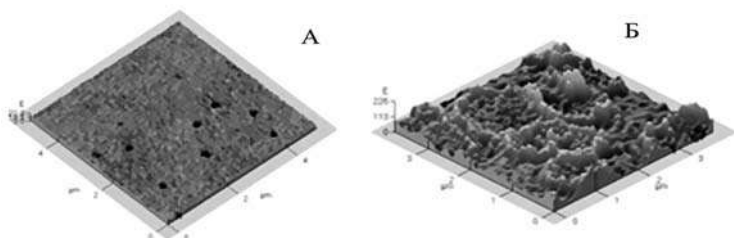


Рис. 6.10

АСМ-изображение тонкой боросиликатной (А) и гибридной (Б) пленок, полученных из золей с одинаковым содержанием борной кислоты ( $40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  в мас. % в пересчете на оксиды в силикатной пленке)

вых функциональных ОН-групп (рис. 6.9). Он вводился в золь в чрезвычайно малых количествах (0,1–1,1) г/100 мл золя. Тем не менее, его влияние на состояние поверхности пленок весьма существенно (рис. 6.10).

На рисунке 6.10 приведены АСМ-изображения поверхности боросиликатной и органо-неорганической пленок, нанесенных на кремниевые полированные пластины из золя одинакового состава без добавки и с добавкой органического олигомера разветвленного строения. Видно, что чисто силикатная пленка обладает чрезвычайно гладкой

поверхностью (высота рельефа не более 20 Å), но пронизана глубокими единичными порами. Введение олигомера существенно увеличивает развитость и рельеф поверхности.

Возможность формировать пленки с более развитой поверхностью может быть полезна при их использовании в качестве каталитических слоев для газовых сенсоров. При этом наблюдаемая шероховатость органо-неорганических пленок находится в пределах 20–40 нм, что вполне допустимо для применения в микроэлектронике, и не мешает фотолитографическим процессам.

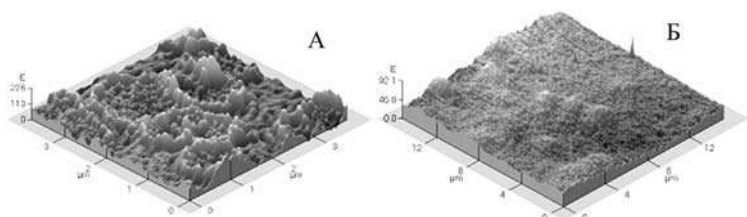
Как видно из рисунка 6.10Б, введение олигомера приводит к формированию специфической структуры, характерной для фазового расслоения полимерных систем. Однако такое малое количество добавки вряд ли могло вызвать микрофазовое расслоение в структуре пленки. Известно, что для органо-неорганических материалов, получаемых по золь-гель технологии, характерна гетерофазная структура, но расслоение обычно происходит на наноуровне. Здесь скорее можно говорить о темплатном эффекте воздействия олигомера на структуру слоя, который подробно рассматривался в разделе 3.4.

Очень важна в практическом отношении способность олигомерных полиолов (особенно разветвленного и гиперразветвленного строения) увеличивать толщину формируемых пленок в 1,5–2 раза, не ухудшая их прозрачности и однородности и предотвращая появление трещин [9], [10].

Особенно это ценно, когда пленка используется в качестве источника диффузии какого-либо допанта, например, как в рассматриваемом случае, при диффузии бора [11]. Такой источник меньше обедняется диффузантом в процессе длительной (несколько часов) высокотемпературной (~ 950–1200°C) термообработки.

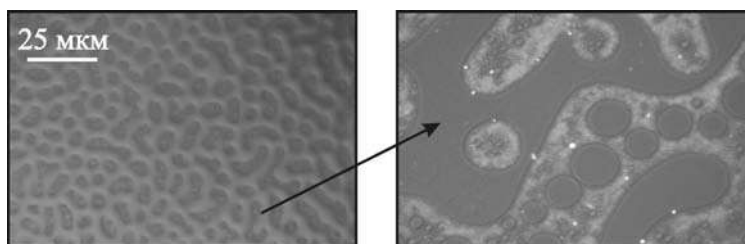
Весьма показательным для понимания структуры органо-неорганических композитов является тот факт, что специфическая структура (рис. 6.10Б, 6.11А) остается неразрушенной после термообработки пленок при 450°C. Это говорит о том, что сформировавшийся гибридный нанокompозит имеет температуру разложения выше, чем начальная температура разложения органического модификатора



**Рис. 6.11**

Состояние гибридной пленки, полученной из золя на основе ТЭОС, борной кислоты и 1 мас.% олигомера разветвленного строения, после термообработки:

А — при 450°C; Б — при 800°C.

**Рис. 6.12**

Оптическое изображение эпоксиликатной пленки со структурой типа semi-IPN в разных масштабах

(в данном случае — полигидроксилолигоуретанмочевины — ПОУМ, деструкция которого по данным дифференциально термического анализа начинается при ~ 300°C и завершается при 440–450°C).

Термообработка при более высокой температуре (800°C, 15 мин, воздух) сглаживает специфический рельеф поверхности пленок, модифицированных ПОУМ (рис. 6.11Б).

Анализ состояния поверхности пленок, АСМ-изображения которых представлены на рисунке 6.11, показывает, что воздействие высокой температуры (800°C) приводит к разрушению органических фрагментов в их структуре и сглаживанию рельефа.

В зависимости от природы и количества вводимого в золи органического вещества, можно получать структуры разной морфологии. Например, на основе сетчатых полимеров (эпоксидных смол), можно получать гибридные ма-

териалы и пленки со структурой по типу взаимопроникающих и полувзаимопроникающих сеток (в англоязычной литературе IPN — interpenetrative networks и semi-IPN-структуры (рис. 6.12).

#### **ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

**Электронная техника.** Технология получения наноразмерных пленок из золей проста, экологична, высокопроизводительна, не требует длительной высокотемпературной обработки и большого расхода реагентов. При ее реализации в планарных процессах микроэлектроники необходимо использовать реактивы высшего качества. Образующиеся поверхностные слои применяются как маскирующие, изолирующие, планаризирующие и геттерные покрытия. Золь-гель технология позволяет формировать такие слои в более мягких условиях. Например, успешно функционирующие защитные, изолирующие, планаризирующие и геттерные слои полностью формируются уже при температуре 250–450°C [4], [5].

Наибольшее распространение в планарных технологиях микроэлектроники тонкие стекловидные пленки получили в качестве источников диффузانتов [4], [9], [15]. Их наносят на поверхность полупроводниковых материалов при обычной температуре. В ходе дальнейшей термообработки при 800–1200°C происходит диффузия атомов легирующих примесей в полупроводник. Золь-гель технология легирования не столь прецизионна, как вакуумные и ионные технологии легирования, однако имеет ряд существенных преимуществ, благодаря которым она заняла достойное место в полупроводниковой промышленности. Так, в отличие от диффузии из жидкого источника, золь-гель технология позволяет проводить диффузию из наноразмерного поверхностного слоя с заданной концентрацией допанта, что минимально искажает кристаллическую решетку полупроводника. Поэтому именно такой способ легирования предпочтителен при изготовлении малощумящих транзисторов. Важным достоинством золь-гель метода легирования полупроводниковых материалов

диффузией из наноразмерных пленок является возможность вводить сначала в эти пленки, а затем и в полупроводниковые материалы допанты, которые трудно или невозможно вводить другими методами (легирование в процессе выращивания, ионная имплантация или диффузия из других источников).

Например, наноразмерные пленки могут использоваться как источники диффузии в кремний редкоземельных элементов, введение которых другими известными способами связано с существенными трудностями [7], [11]. При этом в монокристаллическом кремнии образуются кластеры, которые могут быть стоками радиационных дефектов, появляющихся при радиоактивном облучении полупроводниковых приборов. Это позволяет избежать деградации параметров полупроводниковых приборов при воздействии проникающей радиации.

Применение золь-гель метода для получения наноразмерных пленок на поверхности различных материалов в планарных технологиях микроэлектроники остается перспективным и в начале XXI в. Для обеспечения высокой воспроизводимости параметров полупроводниковых структур следует учитывать особенности формирования пленок и особенности механизмов диффузии, а также внедрять в производство новые приемы нанесения и термообработки пленок, использовать новое специальное оборудование. Так, применение новых типов центрифуг повышает точность регулирования температуры, влажности и состава газовой среды и, как следствие, способствует образованию более равномерных и однородных пленок.

Совершенствование процесса диффузии из источников, нанесенных непосредственно на поверхность полупроводника, может идти также по пути уменьшения критичности пленок к условиям нанесения за счет оптимизации составов пленкообразующих зольей [9]. Кроме того, актуальна проблема увеличения толщины пленок [10], [11]. Особенно это важно при необходимости проведения длительных диффузионных отжигов, например, при формировании в полупроводниковом материале глубоких разделительных областей (стоп-слоев).

Разработаны некоторые приемы, позволяющие увеличивать вплоть до 10–15 мкм толщину пленок, формируемых из золей, не ухудшая при этом состояния их поверхности. Однако в основном это связано с применением специально разработанного оборудования для нанесения таких пленок и режимов их термообработки. В ряде случаев пленки наносят на подложки в несколько этапов, что приводит к многослойным покрытиям. Этот прием, безусловно, является вынужденным, так как не только увеличивает трудоемкость, длительность и стоимость операций, но также способствует внесению дополнительных дефектов и загрязнений в структуру слоев.

В последнее время предложены новые «химические» приемы увеличения толщины пленок без растрескивания при термообработке. Используются специальные добавки, модифицирующие как поверхностное натяжение жидкости, находящейся в порах, так и размер самих пор, благодаря чему действие капиллярных сил при термообработке слоев существенно ослабевает. Оригинальным решением проблемы является формирование на поверхности полупроводникового материала специального промежуточного слоя, имеющего коэффициент термического расширения почти такой же, как у пленки. В настоящее время появился новый способ увеличения толщины пленки, потребовавший разработки нового класса материалов — гибридных органо-неорганических. Это достигается введением в золи на основе алкоксидов металлов и кремния алкилпроизводных алкоксисиланов и органических соединений [10].

Наиболее широко диффузию допантов из пленок, нанесенных из золей, осуществляют в монокристаллический кремний. Описаны также успешные опыты по использованию пленок для легирования монокристаллического германия и ряда полупроводниковых материалов типа  $A^{III}B^V$  (арсенид галлия, фосфид индия и др.).

Очень перспективно использование наноразмерных пленок, получаемых из золей, в качестве каталитических слоев, в том числе в газовых сенсорах [8], [9], [15]–[17]. Например, силикатные пленки, допированные Pt и Pd,

можно использовать в качестве каталитических слоев в адсорбционных металлооксидных газовых сенсорах на  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$  и др. Такие каталитические слои позволяют в 2–3 раза увеличить чувствительность сенсоров и снизить их рабочую температуру. Комбинация каталитических слоев на одном чипе позволяет обеспечить селективность к определенному газу, уменьшить вредное влияние влаги окружающей среды.

Например, сенсоры с платиносодержащими и с палладийсодержащими катализаторами не пригодны для селективного определения  $\text{NO}_x$  в смеси его с  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и другими газами, поскольку чувствительны и к окислительным, и к восстановительным газам. В то же время марганецсодержащие пленки не чувствительны к восстановительным газам, но реагируют на оксиды азота. Однако как платино-палладиевые, так и марганецсодержащие катализаторы проявляют практически одинаковую чувствительность к влажности. Основываясь на этом факте, было опробовано конструктивно-технологическое решение, заключающееся в построении структуры газового микросенсора в виде дифференциальной пары сенсоров с двумя разными по составу каталитическими пленками (рис. 6.13) [9], [15].

Оказалось, что в этом случае можно нивелировать вредное влияние влажности окружающей среды, сохранив при этом высокую чувствительность к углекислому газу.

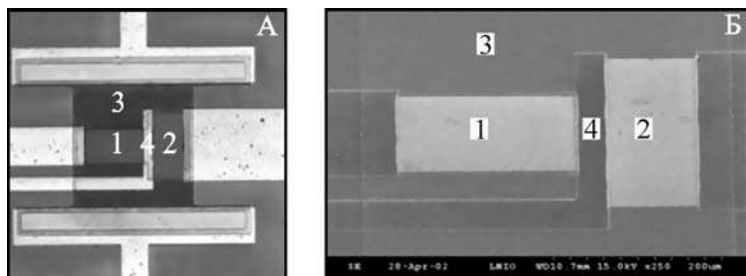
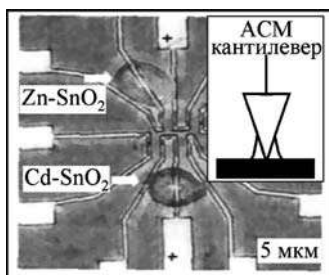


Рис. 6.13

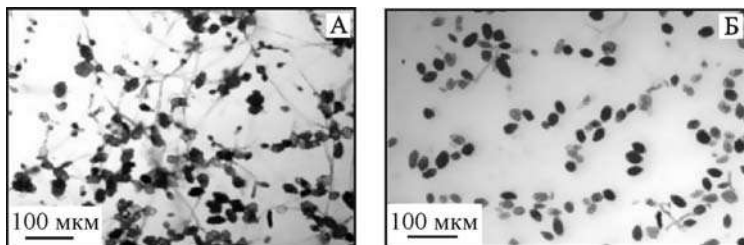
Оптическое (А) и электронно-микроскопическое (Б) изображения участка поверхности первичного чувствительного элемента сенсора, содержащего два  $\text{SnO}_2$ -резистора, интегрированных в одну схему

При переходе от микроэлектроники к наноэлектронике сохраняется возможность использования золь-гель технологии для получения активных функциональных элементов полупроводниковых приборов [18], [19]. Например, известен прием использования золей в качестве чернил (sol-gel ink) для формирования активных функциональных областей биохимического сенсора. В качестве пера в этом случае использован кантилевер АСМ (рис. 6.14) [20].

**Биотехнологии.** «Мягкие» условия золь-гель синтеза позволяют капсулировать в гибридной органо-неорганической матрице биологически активные компоненты (ферменты, белки, биоциды) и медицинские препараты. Например, вводя в эпоксидно-силоксановую матрицу небольшие добавки нанодисперсного алмаза детонационного синтеза, удается формировать защитные пленки, тормозящие рост бактерий и плесневых грибов. Такие пленки успешно опробованы в качестве покрытий, защищающих каменные поверхности от агрессивных плесневых грибов, споры которых обитают в атмосфере больших городов



**Рис. 6.14**  
Мезопористые оксиды металлов, нанесенные с помощью кантилевера АСМ на поверхность изолятора и металлизацию



**Рис. 6.15**

Оптические изображения поверхности стеклянной пластины без защитного покрытия (А) и с защитным эпоксидно-силоксановым покрытием (Б), содержащим «мягкий» биоцид — наноалмаз детонационного синтеза, ингибирующий развитие микромицетов плесневого гриба *Ulocladium chartarum* — агрессивного биодеструктора

(см. рис. 6.15) [21]. Как видно из рисунка 6.15Б, благодаря наличию защитного покрытия, микромицеты не проросли, не раскинули грибницу, развитие которой отчетливо просматривается на рисунке 6.15А.

В данном учебном пособии описаны лишь некоторые применения пленок, получаемых золь-гель методом. Помимо микро- и нанoeлектроники, биологии и медицины, тонкослойные наноструктурированные пленки успешно используются в оптике, электротехнике, энергетике и многих других областях.

## **6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**

Одно из направлений исследований в области золь-гель технологии, развиваемых в ИХС РАН, связано с синтезом композиционных стеклокерамических материалов из гетерогенных золь-гель систем — суспензий, приготовляемых смешиванием золей и дисперсных наполнителей [22]–[26]. Интерес к таким системам обусловлен возможностью формирования на их основе стеклокерамических покрытий на стеклянных и металлических поверхностях. Покрытия, получаемые из гетерогенных систем, выгодно отличаются от покрытий, получаемых по традиционной технологии эмалирования, разнообразием составов, однородностью структуры и улучшенными механическими свойствами.

Это вызвано тем, что частицы наполнителя равномерно распределяются между тончайшими прослойками стекловидной фазы. Именно наличие такой матрицы обеспечивает прочность сцепления между частицами наполнителя и гибкость самого покрытия. Природа наполнителя влияет на электрические характеристики покрытия. При этом стеклокерамические покрытия, получаемые из гетерогенных золь-гель систем или суспензий (золь + высокодисперсный наполнитель), в отличие от стекловидных покрытий, получаемых только из золей без добавки напол-

Таблица 6.3

**Сравнительная таблица электрофизических параметров  
стекловидных и стеклокерамических покрытий,  
полученных золь-гель методом**

Параметры	Тип покрытия	
	Стекловидное	Стеклокерамическое
Исходные золь-гель системы для нанесения покрытий	Золи*	Суспензии (золь* + наполнитель**)
Толщина, мкм	1–3	3–50
Пробивное напряжение, В:		
при комнатной температуре	~ 100–200	До ~ 1000
при высокой температуре:		
500–600°C	~ 80-150	—
850°C (1000 ч)	—	До ~ 400
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см:		
при комнатной температуре	$> 1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{14}$
при высокой температуре:		
600°C	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^9$
900°C	—	$1 \cdot 10^5$

*Примечание.* \* золи на основе ТЭОС модифицированы следующими соединениями:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; \*\* в качестве наполнителя использовался порошок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (~ 1 мкм).

нителя, сохраняют высокую электрическую прочность и высокое сопротивление при высокой температуре (табл. 6.3).

На рисунке 6.16 представлены основные технологические стадии синтеза гетерогенных золь-гель систем. Как видно из схемы, для формирования гетерогенных золь-гель систем используются золи, представляющие собой сложные водно-спиртовые системы на основе ТЭОС. Если в эти золи вводить различные водорастворимые соли и кислоты, то можно придавать получаемым покрытиям цен-





**Рис. 6.16**  
Технологическая схема  
синтеза гетерогенных  
золь-гель систем

ные свойства. Добавки необходимых солей металлов и неорганических кислот ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в раствор гидролизованного ТЭОС обеспечивают формирование заданного состава стекловидной матрицы.

При последующей термообработке сформированного покрытия соли и кислоты разлагаются на оксиды соответствующих элементов. Например, на повышение гибкости стеклокерамических электроизоляционных покрытий, сформированных на нихромовой проволоке из суспензии на основе гидролизованного ТЭОС и высокодисперсного порошка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с размером зерна  $\sim 1$  мкм, положительно влияет образование в составе стекловидной матрицы оксида цинка. Для увеличения электрической прочности таких покрытий требуется, чтобы образовывались оксиды стронция и свинца [23]–[25], [27].

Несмотря на то, что гибкость стеклокерамических покрытий, получаемых золь-гель методом, существенно выше, чем эмалевых, этот показатель в ряде случаев оказывается недостаточным. Например, при необходимости навивать провода малого (0,3–0,5 мм) сечения, защищенные стеклокерамическим покрытием толщиной 10–25 мкм, на катушки небольшого (4–8 мм) диаметра. Для таких случаев была разработана новая технология получения гетерогенных золь-гель систем на основе растворов гидролизованного ТЭОС, не только модифицированных нитратами целого ряда металлов (Na, K, Sr, Zn, Pb, Co) и борной кислотой, но также модифицированных небольшими добавками органических веществ [24], [25], [28]. В качестве

органических модификаторов успешно использованы полиолы низко- и высокомолекулярного строения: глицерин; полигидроксиполиуретанмочевина, (ММ = 4200) с 6-ю концевыми группами ОН; гиперразветвленные трехлучевой (ММ = 1771) и четырехлучевой (ММ = 5100) олигомеры, соответственно, с 12-ю и с 64-мя группами ОН в обрамлении молекулы. Показано, что даже при чрезвычайно низкой их концентрации в золе (0,4–2 мас.%) на 50–300% повышается максимальная толщина покрытий и в 1,5–3 раза увеличивается их эластичность (рис. 6.17).

Если и этого оказывается недостаточно, то можно воспользоваться еще одним приемом повышения эластичности и надежности электроизоляционных покрытий — создать комбинированное покрытие путем нанесения на стеклокерамический слой дополнительного слоя, соответствующего кремнийорганическому материалу [28].

Для получения кремнийорганических слоев используются стандартные кремнийорганические лаки, содержащие высокодисперсные наполнители. В качестве последних применяют оксиды переходных металлов, а также природные силикаты (например, слюду и асбест). Кремнийорганический слой наносится на предварительно сформированный золь-гель методом стекловидный или стеклокерамический слой погружением, распылением или кистью. Термообработку кремнийорганического слоя проводят при

**Рис. 6.17**  
Электронно-микроскопические изображения (в отраженных электронах) поперечного сечения покрытий, нанесенных на никелевые пластинки из суспензии (золь № 83 :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ ):

А, В — без добавки ПОУМ; Б, Г — с добавкой 0,015 моль ПОУМ/1 моль ТЭОС.

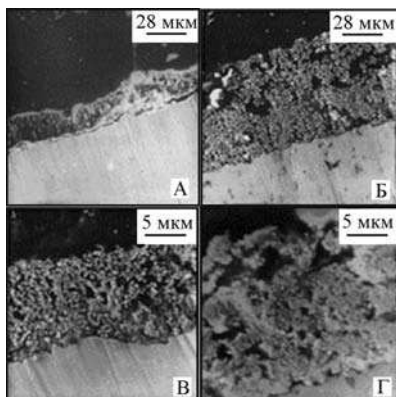


Таблица 6.4

**Технические параметры комбинированной многослойной  
изоляции, получаемой последовательным нанесением  
стекловидных\* и кремнийорганических\*\* слоев**

Подложка	Толщина, мкм	Рабочая температура, °C	Гибкость***: $\varnothing_{\text{катушки}}/\varnothing_{\text{провода}}$	Пробивное напряжение, В (при 20°C)
Нихромовая проволока $\varnothing = 0,3$ мм	~ 20	До 700°C	6,0 / 0,3 = 20	250

*Примечание.* \* сформированы из зольей на основе ТЭОС, модифицированных  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; \*\* получены из органосиликатных композиций на основе кремнийорганических лаков и наполнителей (асбеста и оксидов металлов); \*\*\*  $\varnothing_{\text{катушки}}$  — минимальный диаметр катушки, на которую наматывается проволока без признаков разрушения (трещин и отслоений) изолирующего слоя;  $\varnothing_{\text{провода}}$  — диаметр проволоки, на которой сформировано комбинированное покрытие.

250–600°C. Электрофизические параметры комбинированного покрытия приведены в таблице 6.4.

Нижний — стекловидный или стеклокерамический — слой комбинированного покрытия, получаемый золь-гель методом, отвечает за сохранение высоких диэлектрических параметров при работе в экстремальных условиях. В процессе термодеструкции, в интервале температур 500–600°C, органосиликатная композиция взаимодействует со стеклокерамическим подслоем, образуя новый диэлектрический слой, сохраняющий необходимые электрофизические свойства в условиях дальнейшей эксплуатации, в том числе при высоких температурах.

Как видно из таблицы 6.4, электрические параметры комбинированного покрытия при небольшой его толщине недостаточно высоки. При этом напряжение пробоя покрытий сохраняется на весьма высоком уровне (100 В и более) и после навивания проводника с покрытием на катушку диаметром 8 мм. Есть данные о высокой радиационной стойкости керамических и кремнийорганических покрытий.

Катушки, на которые намотаны нихромовые провода с электроизоляционным стеклокерамическим покрытием, полученным из гетерогенных золь-гель систем, и особенно с комбинированным покрытием, перспективны для реше-

ния одной из важнейших задач ядерной энергетики — модернизации систем управления и защиты оборудования первого контура ядерных реакторов АЭС [25].

Продукция, которая может быть изготовлена с помощью золь-гель технологии по вышеописанному способу, приведена на рисунке 6.18.

При синтезе дисперсных золь-гель систем возникают такие проблемы как неравномерность распределения наполнителя, седиментационная неустойчивость, неудовлетворительная смачивающая и кроющая способность дисперсий. Значительную часть этих проблем можно решить, совершенствуя приемы гомогенизации дисперсных золь-гель систем.

В процессе гомогенизации суспензий происходит диспергирование частиц наполнителя, а также активируются процессы структурирования золя. Исследования показали, что среди используемых механохимических методов диспергирования (перетирание в ступке, размельчение и смешивание с помощью мельниц, ультразвуковое воздействие) наиболее эффективным является ультразвуковое воздействие (УЗВ) [25], [27].

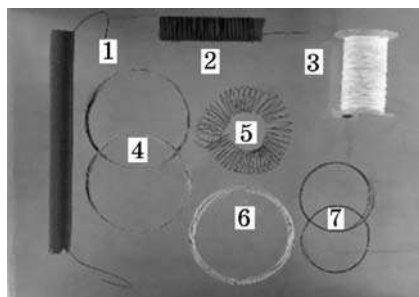


Рис. 6.18

Гибкая жаростойкая стеклокерамическая изоляция, полученная золь-гель методом, для проводников и термоэлектродных сплавов:

1 — элемент нагревателя с закрытой нихромовой спиралью с фосфатным покрытием; 2 — элемент нагревателя с открытой нихромовой спиралью с силикатным покрытием; 3 — проводник из нихрома с силикатным покрытием; 4 — элементы термопары из хромель-алюмелевого сплава с силикатным покрытием; 5 — нихромовая спираль с силикатным покрытием; 6 — проводник из алюминиевого сплава с фосфатным покрытием; 7 — элемент вольфрам-рениевой термопары с силикатным покрытием.

Как видно из рисунка 6.19, минимальное количество дефектов, связанных с агрегацией наполнителя и его неравномерным распределением по объему покрытия, можно обеспечить при УЗВ на суспензию перед ее нанесением на подложку.

При этом требуется выбрать оптимальную длительность этого воздействия (рис. 6.20). С одной стороны, она не должна быть слишком большой, чтобы не вызвать переход золя в гель, с другой стороны, она должна быть достаточной, чтобы гомогенизировать компоненты суспензии (препятствуя агломерации и седиментации частиц наполнителя) и упорядочить структуру покрытия.

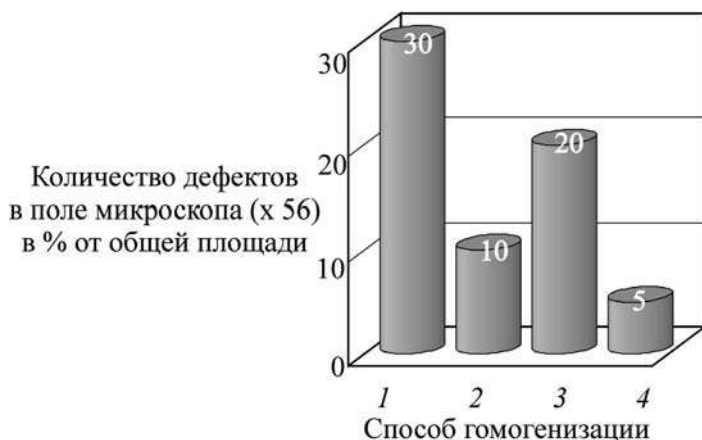
Было показано, что оптимальным временем гомогенизации с помощью УЗВ можно признать 15 мин, так как суспензии, обработанные в указанном режиме, обладают не только наилучшей кроющей способностью, но также оказываются значительно более устойчивыми к седиментации, что важно для обеспечения воспроизводимости свойств покрытий.

В результате УЗВ в значительной степени улучшились основные электрофизические характеристики покрытий, к которым относятся пробивное напряжение и гибкость (см. табл. 6.5) [25].

Помимо УЗВ, существенное влияние на свойства золь-гель систем оказывает электромагнитное воздействие, а также СВЧ-обработка.

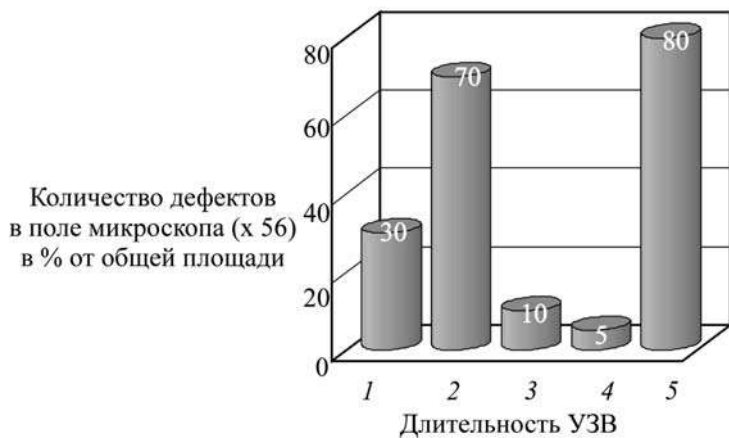
Оба этих фактора изменяют и морфологию покрытий, и их состав [29].

Ряд неорганических соединений можно получить в структуре покрытия при существенно более низкой температуре. Например, данные РФА указывают на то, что в процессе СВЧ-активации в двухстадийном режиме (70 Вт, 40 мин; 700 Вт, 3 мин) покрытия, сформированного из золя на основе водно-спиртового раствора ТЭОС, модифицированного  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , на поверхности субстрата из боросиликатного стекла образуются соединения селена —  $\text{Pb}(\text{HSeO}_4)$ ,  $\text{PbSiSe}_4$ ,  $\text{PbSe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbSeO}_4$  и силикаты свинца —  $\text{Pb}_5\text{SiO}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ , верхняя граница образования которых составляет  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о высокой

**Рис. 6.19**

Гистограмма сравнения степени дефектности покрытий  
в зависимости от способов гомогенизации суспензий:

1 — механическое воздействие 1 мин; 2 — механическое воздействие 30 мин;  
3 — виброступка 10 мин; 4 — УЗВ 15 мин.

**Рис. 6.20**

Гистограмма сравнения степени дефектности покрытий  
в зависимости от длительности ультразвукового воздействия:

1 — УЗВ 0 мин; 2 — УЗВ 5 мин; 3 — УЗВ 10 мин; 4 — УЗВ 15 мин; 5 — УЗВ 20 мин.

Таблица 6.5

**Электрофизические свойства стеклокерамических покрытий,  
нанесенных на провода из нихрома**

Параметры	Покрывтие, полученное без УЗВ	Покрывтие, полученное после 15 мин УЗВ
Толщина, мкм	15	15
Пробивное напряжение, В	800	1100
Гибкость*, $d_{\text{изгб}}/d_{\text{пров}}$	66	33

*Примечание.* \*  $d_{\text{изгб}}$  — минимальный диаметр катушки, на которую наматывался провод без повреждения изоляционного слоя;  $d_{\text{пров}}$  — исходный диаметр провода.



**Рис. 6.21**  
Изображение рентгеновской трубки со стекляннным баллоном и изоляционным покрытием, нанесенным золь-гель методом

активности процессов, протекающих в золь-гель системах под воздействием высокочастотных электромагнитных полей.

Другим важным практическим приложением гетерогенных золь-гель систем являются стеклокерамические покрытия на стеклянных поверхностях баллонов рентгеновских трубок [27] (рис. 6.21).

Правильно подобранный состав стекловидной матрицы, в которую заключены частицы порошка оксида хрома (III) размером  $\sim 1$  мкм, обеспечивает бóльшую стойкость покрытия и защищаемого им стекла к воздействию рентгеновского излучения. Так, положительное влияние оказывает присутствие в составе матрицы оксидов алюминия и бора, которые способны быть геттерами для рентгеновских лучей. Очень важным фактором, позволившим увеличить процент выхода годных ламп, оказалась УЗ-гомогенизация суспензии перед нанесением ее на стеклянные баллоны.

### **6.3. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАН ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В последнее время золь-гель технология успешно используется для получения и модификации мембранных и каталитических материалов, применяемых в водородных топливных элементах (ТЭ) [30]–[48].

Протонпроводящая мембрана должна обладать целым рядом необходимых свойств [30], [31], [49], [50]; среди них:

- высокая протонная проводимость (порядка  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  См/см при температурах выше  $100^{\circ}\text{C}$  и ниже  $0^{\circ}\text{C}$ );
- высокая химическая и термическая стойкость;
- низкая электронная проводимость (как минимум на 2–3 порядка ниже, чем ионная);
- низкая газопроницаемость (не более  $10^{-2}$  мл/мин  $\text{см}^2$ );
- высокая механическая прочность (достаточная для напрессовывания электродов на мембрану и их работы при высоких давлениях реагентов);
- совместимость с катализатором электрохимической реакции;
- малый перенос воды, а также незначительное набухание от поглощения реакционной воды и влаги реагентов;
- низкая проницаемость по метанолу (для метанольного ТЭ);
- дешевизна;
- экологическая безопасность;
- доступность.

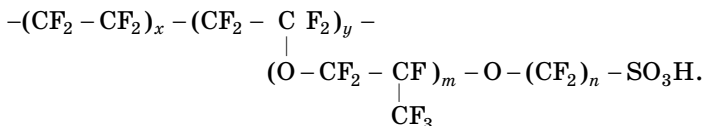
Инновации, связанные с применением золь-гель технологии могут быть полезны для улучшения свойств уже имеющихся, хорошо зарекомендовавших себя мембранных материалов, а также для разработки принципиально новых мембран [30], [46], [50]–[52].

Наибольшее распространение в качестве протонпроводящих мембран полимерных ТЭ получили пленки из перфторсульфонатных иономеров типа «Нафион» (Nafion), насыщенные водой [30], [37]–[42], [45]–[48]. Структура



Nafion в сульфоновой кислотной форме выглядит следующим образом.

Как видно, Nafion имеет фторированный углеводородный скелет с сульфокислотными группами в боковых ответвлениях.



Важными характеристиками Nafion являются номер EW, который эквивалентен массе полимера, нейтрализованного одним эквивалентом основания, а также цифровой код: 117, 115 и т. д., означающий 1100 EW и 7 или 5 тысячных дюйма (0,001 дюйма  $\approx$  25,4 мкм) [46].

Мембраны из Nafion и его аналогов хорошо работают при температурах  $\sim 60\text{--}90^\circ\text{C}$ , но при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  проявляются их недостатки:

- низкая протонная проводимость при низком содержании воды;
- низкая механическая прочность как следствие небольшой температуры стеклования;
- высокая спиртопроницаемость.

Золь-гель технология успешно используется для повышения эксплуатационных параметров мембран из Nafion и его аналогов. Так, сетку перфторсульфонатного иономера модифицируют с целью сохранения гидратации при повышенной температуре, например, посредством инкорпорации гидрофильных оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. [40]–[42], [46], [48], [49]. Мембраны Nafion, содержащие сконденсированные золь-гель методом оксиды Si, Zr, Ti, P, проявляют протонную проводимость порядка  $10^{-1}$  См/см при  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  и  $10^{-2}$  См/см при  $120^\circ\text{C}$  [40], [45], [47].

Пути решения этой задачи могут быть следующие [30], [37]–[42], [45]–[48]:

- смешивание золь и растворов Nafion;
- инфильтрация золь через Nafion;
- импрегнирование пористых золь-гель материалов растворами Nafion.

При этом, в зависимости от свойств прекурсоров, продукты золь-гель синтеза могут:

- вступать во взаимодействие с сеткой перфторсульфонатного иономера;
- модифицировать ее по типу «гость — хозяин»;
- образовывать структуру по типу взаимопроникающих или полувзаимопроникающих сеток.

На рисунке 6.22 показан пример поликонденсации прекурсора — алкоксида металла или кремния в присутствии полимерной сетки Nafion и образования структур по типу взаимопроникающих органической и неорганической сеток.

В отличие от традиционного физического смешения полимерной ионогенной матрицы с диспергированным неорганическим компонентом, во время золь-гель процесса происходит следующее:

- неорганический компонент образуется в результате химической реакции и в зависимости от подбора исходных веществ (прекурсоров);
- неорганический компонент может быть связан с органическим компонентом ковалентными связями или физическими взаимодействиями;
- образуются нанокомпозитные материалы, характеризующиеся равномерным распределением неорганического компонента по матрице и отсутствием макро-сегрегации фаз.

Авторы [53] разработали способ модификации мембраны на основе перфторсульфонатного иономера, применяя приемы золь-гель технологии и формируя три взаимо-

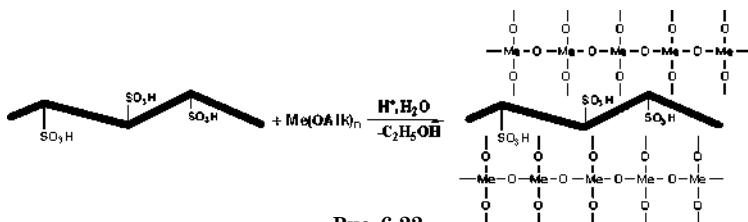


Рис. 6.22

Системы, полученные конденсацией неионогенного прекурсора в ионогенной органической матрице:

Me — металл (Zr, Ti) или Si; Alk — алкильные радикалы ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и др.).

проникающие сетки с полисилоксановыми, углеводородными и перфторсульфатными фрагментами (рис. 6.23). При этом две сетки (углеводородная, получаемая в результате гидролиза и полимеризации эпоксидной составляющей, и полисилоксановая, получаемая в результате гидролитической поликонденсации алкоксигрупп) взаимодействуют, сшиваясь с образованием прочных ковалентных связей. Сетка перфторсульфатного иономера вступает в ионное взаимодействие с ионами четвертичного аммония, входящими в состав углеводородных фрагментов.

Обнаружено, что перфторсульфатная мембрана, модифицированная гибридной органо-неорганической сеткой с аммонийными ионами, технологична, имеет высокую протонную проводимость ( $3,4 \cdot 10^{-2}$  См/см) и низкую проходимость метанола ( $1,1 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек.)

Для расширения температурного диапазона эксплуатации протонпроводящих полимерных мембран ТЭ используют материалы, получаемые золь-гель методом на основе алкоксисоединений, в частности ТЭОС и ортофосфорной кислоты [23], [40], [51], [52], [54]–[64]. При этом авторы [40] отмечают, что протонный перенос в ортофосфорной кислоте происходит намного быстрее, чем в водной среде.

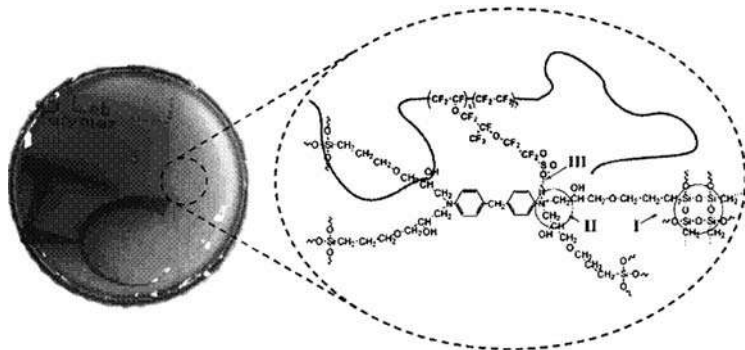


Рис. 6.23

Структура мембраны, полученной в результате образования взаимопроникающих сеток иономера с образовавшейся сеткой гибридного органо-неорганического полимера (Chen W.-F., 2007):

I — силикатный узел; II — аминоксидное сочленение; III — ионное взаимодействие.

Известно [40], что протонный перенос в кислых водных растворах и ионных жидкостях может происходить по **прыжковому механизму Гроттуса**, когда протоны двигаются вдоль водородных связей, или по **транспортному механизму**, когда протоны движутся с помощью движения носителя, например, воды и имидазола (рис. 6.24).

Использование ортофосфорной кислоты обеспечивает высокую протонную проводимость мембран ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  См/см) вплоть до рабочих температур 120–150°C в противовес полимерным мембранам Nafion, рабочая температура которых ограничена 100°C (температура испарения находящейся в них воды). Однако известно, что в данном температурном интервале молекулы СО весьма сорбируются поверхностью платины, понижая тем самым эффективность катализа (заметная десорбция СО начинается с температур порядка 150°C). Таким образом, путем повышения рабочей температуры ТЭ до 150–170°C можно было бы добиться более эффективного использования платины как катализатора окисления водорода и тем самым снизить ее загрузку в составе ТЭ [31], [46].

Чтобы сформировать фосфоросиликатную мембрану, используют ксерогели, образовавшиеся в результате естественного старения зольей и последующего их высушивания. Ксерогели после измельчения до порошка с размерами частиц 0,02–0,1 мм прессовали при комнатной температуре и давлении 5000 кг/см<sup>2</sup> и получали электролитные мембраны толщиной ~ 0,2 мм (см. рис. 6.25). Для увеличения прочности мембран использовали ~ 5 мас.% полимерного связующего [23], [51], [52], [54]–[60].



Рис. 6.24

Иллюстрация протонной проводимости в кислых водных растворах и протонных ионных жидкостях:

А — прыжковый механизм по Гроттусу; Б — транспортный механизм.



Рис. 6.25

Схематическое изображение микроструктуры фосфоросиликатного материала, полученного прессованием фосфоросиликатного ксерогеля в присутствии незначительной добавки полимерного связующего [57]

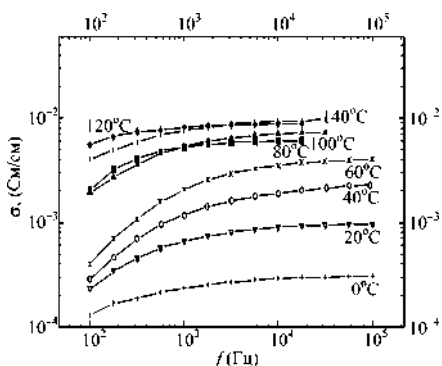


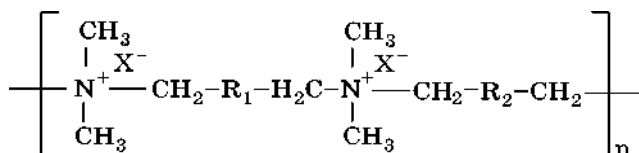
Рис. 6.26

Частотные зависимости протонной проводимости фосфоросиликатной мембраны при разных температурах

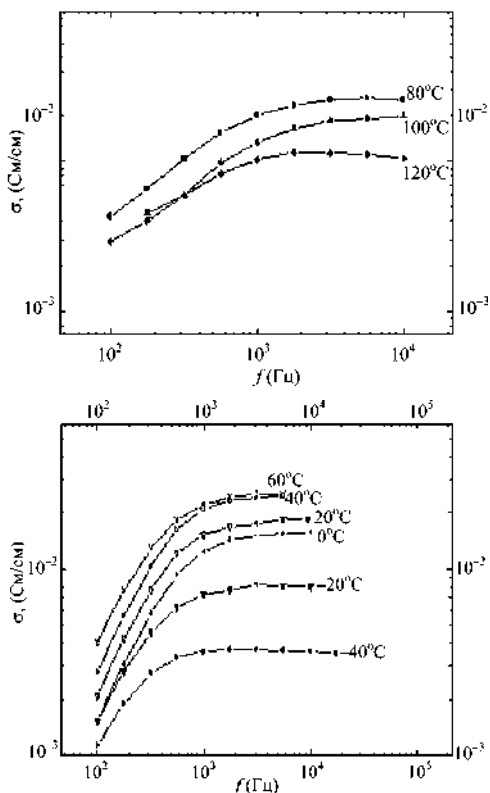
Используя метод импедансной спектроскопии, авторы [23], [32], [54], [65] охарактеризовали ионную проводимость фосфоросиликатных мембран, содержащих 1,5 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /1 моль  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (рис. 6.26).

Для увеличения и стабилизации протонной проводимости, независимо от температуры, вводятся органические химические соединения, в структуру которых входит ион четвертичного аммония. В качестве таких соединений можно использовать полиионены (ПИ) — алкилароматические олигомерные соли четвертичного аммония.

Структурная формула элементарного полимерного звена, типичного для полиионенов, где  $\text{R}_1, \text{R}_2$  — алкильные или арильные радикалы;  $\text{X}$  — противоион ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), выглядит следующим образом:

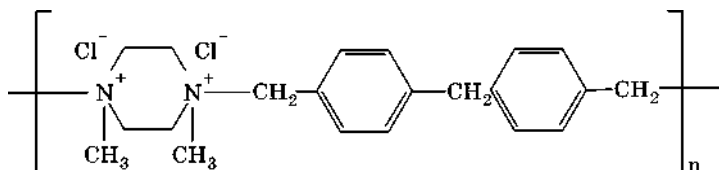


Показано, что введение алкилароматических полиионенов в количестве ( $8 \cdot 10^{-4}$  моль ПИ/1 моль ТЭОС) обеспечивает высокую и стабильную в температурном диапазоне 20–120°C протонную проводимость силикофосфатных нанокомпозитов ( $\sim 10^{-2}$  См/см) (рис. 6.27). Это позволяет примерно на треть уменьшить оптимальное количество ортофосфорной кислоты в золе (с 1,5 до 1,0 моля  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /1 моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ).



**Рис. 6.27**  
Частотные зависимости протонной проводимости мембраны, сформированной из фосфоросиликатного ксерогеля, модифицированного полиионеном, при разных температурах измерений

Авторы [55], [56] установили, что для увеличения и стабилизации протонной проводимости получаемых силикофосфатных нанокomпозитов оптимальны полиионены, содержащие два атома азота в бензольном кольце. Структурная формула элементарного полимерного звена полиионена, содержащего два атома азота в бензольном кольце ( $MM = 3500$ ), выглядит следующим образом:

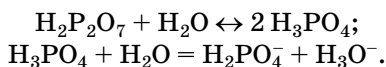


Таким образом, увеличение количества четвертичных атомов азота обеспечивает дополнительные положительно заряженные узлы в структурной сетке мембранного материала.

На основе анализа экспериментальных данных авторы [55], [56] предложили следующее объяснение влияния полиионенов на повышение и стабилизацию протонной проводимости силикофосфатных гибридных нанокomпозитов, полученных золь-гель методом. Полиионены относятся к катионоактивным веществам, которые ионизируются в водном растворе с образованием положительно заряженных органических ионов. Полиионены содержат гидрофильные полярные четвертичные аммониевые группы и гидрофобные углеродные радикалы. При высоких концентрациях этих олигомеров между полярными амидными группами и силанольными кислородными атомами в растущей силикатной сетке возможно взаимодействие, которое также зависит от других противоионов, находящихся в золь-гель системе. Можно предположить, что при повышенном содержании ортофосфорной кислоты катион азота аналогично взаимодействует с кислородным атомом ортофосфорной кислоты. Поскольку константа ортофосфорной кислоты достаточно велика ( $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ ), можно считать, что имеющиеся анионы (в основном,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) будут присутствовать в золе, притягиваясь к катионам  $\text{N}^+$ , и служить противоионами по отношению к

полиионенам, располагаясь вдоль полимера и облегчая тем самым эстафетный механизм движения протона.

Авторы [66], [67] для формирования протонпроводящих мембран использовали алкоксисоединение, функционализированное аминогруппами (3-аминопропилтриэтоксисилан), в результате гидролитической поликонденсации которого формируется полисилоксановая полимерная неорганическая сетка. В органическом обрамлении ветвей неорганической сетки образуется упорядоченная система протоногенных аммониевых комплексов. Авторы также отмечают, что исследования проницаемости мембран для газов показали, что вода, проникая через мембрану, пропитанную фосфорными кислотами, взаимодействует с ними по нижеследующим реакциям:



Такой тип взаимодействия воды с мембраной, пропитанной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , на порядок снижает величину протонной проводимости. Степень гидролиза фосфорной кислоты также определяется химическим строением полимерной матрицы. Поэтому, наряду с ортофосфорной кислотой, в полимерные и полисилоксановые матрицы вводят другие соединения фосфора (например, триэтилфосфат) или добавляют серную кислоту [51]. В ряде случаев, чтобы снизить гидролитическую неустойчивость матриц, полученных гидролитической поликонденсацией ТЭОС, содержащего  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , вводят стабилизирующий компонент — борную кислоту или ее эфир  $\text{B}(\text{OMe})_3$ , а также алкоксид алюминия  $\text{Al}(\text{O-secBu})_3$  [51], [52]. В ряде случаев введение стабилизирующего компонента (например,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или  $\text{Al}(\text{O-secBu})_3$ ) приводит к уменьшению протонной проводимости [51], [52].

Введение  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , наоборот, существенно повышает и стабилизирует протонную проводимость ( $\geq 10^{-2}$  См/см). При этом на ИК-спектрах, фосфоросиликатных наноконпозитов обнаружена полоса поглощения, связанная с присутствием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и обусловленная искажениями кремнеземной матрицы при модифицировании ее кислотой, кото-



рая сохраняется в ней вплоть до 400°C [68], [69]. На основе анализа кривых ДТА авторы [69] установили, что эндотермический эффект, связанный с разложением и испарением серной кислоты, смещается в сторону более высоких температур и сохраняется вплоть до 374°C (тогда как чистая серная кислота испаряется уже при 341°C). Исходя из полученных результатов, было сделано заключение, что в процессе структурообразования происходит удержание сульфат-ионов формируемой силикатной матрицей по механизму «гость — хозяин». Формирование подобной структуры позволяет увеличить ионную проводимость силикофосфатных материалов до  $\sim 10^{-2}$  См/см уже при комнатной температуре и может быть перспективно для стабилизации эксплуатационных параметров функциональных элементов топливной ячейки.

Наноструктура мембраны Nafion является гетерогенной. Полимерная гидрофобная область стабилизирует морфологию системы, а гидрофильная область, наполненная сульфокислотными группами и водой, отвечает за протонную проводимость [70].

Структура фосфоросиликатных протонпроводящих материалов, получаемых золь-гель методом, формируется в процессе агрегации золей и, как показывают наши исследования, является фрактальной (рис. 6.28) [23], [54]–[56],

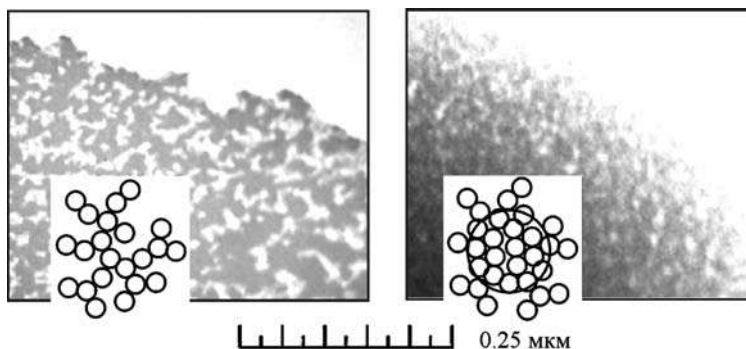


Рис. 6.28

Схема, иллюстрирующая формирование фрактального агрегата по типу массового (слева) и поверхностного (справа) фракталов в фосфоросиликатном ксерогеле

[71], [72]. При этом образуются агрегаты по типу массовых или поверхностных фракталов (рис. 6.31) [55], [56], [72], [73].

Авторы [23], [72], [74] обнаружили, что фрактальность наноструктур, формирующихся в гибридных органо-неорганических силикофосфатных ксерогелях на основе ТЭОС и ортофосфорной кислоты, является многоуровневой, включающей массовые и поверхностные фракталы. Изменение количеств  $H_3PO_4$  и  $H_2O$ , введение модифицирующих добавок (например, полиионенов) оказывают влияние на фрактальную размерность, тип фрактальной агрегации и размер агрегатов.

На рисунке 6.29 приведены возможные варианты многоуровневых фрактальных структур, формируемых из гибридных фосфоросиликатных золь-гелей, когда агрегаты нижних уровней являются «кирпичиками» для построения верхних уровней [55], [56], [73].

Авторы [55], [56], [73] установили корреляцию между шероховатостью фрактальных наночастиц первого уровня, которую определяли по фрактальной размерности поверхностных фракталов, и протонной проводимостью получаемых нанокомпози́тов (см. рис. 6.30).

Как видно из рисунка 6.30, наибольшей протонной проводимостью обладают фосфоросиликатные нанокомпози́ты, сформированные из агрегатов с развитой поверхностью.

Фосфоросиликатные золи могут также использоваться для пропитки различных пористых носителей (электродов, катализаторов). Эффективность пористых каталитических слоев удалось повысить в 1,5–2 раза, благодаря приданию им необходимой протонной проводимости без нарушения газопроницаемости [75]. Рисунок 6.31 демонстрирует характер пропитывания силикофосфатной золь-гель системой пористой среды, в качестве которой использовался макропористый кремний. Хорошо видно, что золь проходит по всей высоте пор и обеспечивает формирование на их внутренней поверхности слоя ксерогеля микронного размера. При этом очень важно, что не происходит закупоривания пор, т. е. не нарушается газопроницаемость.

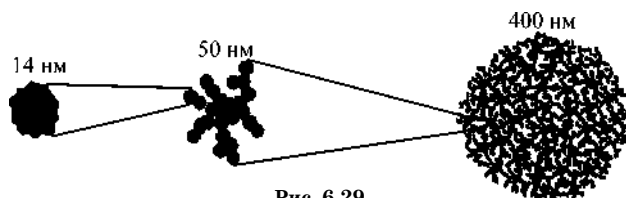


Рис. 6.29

Схема, изображающая один из вариантов последовательного многоступенчатого формирования фрактальных агрегатов фосфоросиликатных гелей, формирующихся в последовательности: «поверхностный фрактал — массовый фрактал — массовый фрактал»

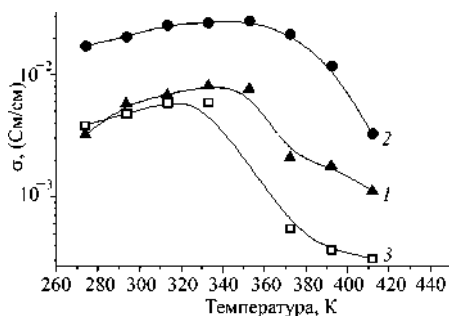


Рис. 6.30

Температурная зависимость протонной проводимости фосфоросиликатных агрегатов в зависимости от условий золь-гель синтеза, вызвавших образование на наноуровне поверхностных фракталов с различной шероховатостью:

1 — невысокая шероховатость поверхности, агрегаты получены из золя с недостатком воды; 2 — высокая шероховатость поверхности в результате воздействия на золь ультразвука; 3 — гладкая поверхность, агрегаты получены из золя с избытком воды.

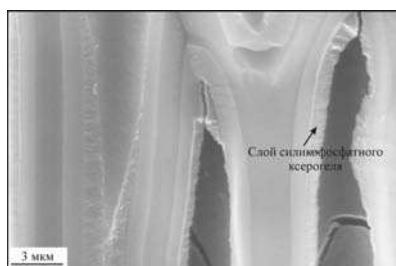


Рис. 6.31

СЭМ-изображение скола макропористого кремния, пропитанного силикофосфатным золем

Протонная проводимость ксерогеля такого состава достигает  $\sim 10^{-3}$  См/см. Пропитанный пористый материал, по-видимому, может выступать аналогом прессованной мембраны, но без присущих ей недостатков, поскольку пористый материал создает прочную матрицу, а золь, заключенный в ней, обеспечивает протонную проводимость.

Важнейшим функциональным узлом топливных элементов на основе полимерных электролитов является каталитический слой, находящийся между газодиффузионными электродами и протонным проводником. Как правило, электрокаталитические слои в составе топливных элементов содержат смесь дорогостоящего высокодисперсного платинового катализатора (на угольном носителе) с материалом протонпроводящей мембраны [30]. Неорганические соединения платины или палладия вводятся в виде солей в так называемые «чернила» на основе высокодисперсного углерода. Высокая стоимость компонентов каталитических слоев (платина, палладий и т. д.) требует уменьшения расхода соответствующих металлов при сохранении необходимой активности катализатора. За последние годы, благодаря разработке новых функциональных схем ТЭ, улучшению свойств используемых в них материалов и модернизации технологических решений при производстве ТЭ [76], [77], удалось снизить удельное содержание платины в них с 4 до 0,05 мг/см<sup>2</sup> (по площади электродов). Однако даже этот уровень представляется недостаточным, например, для того, чтобы перевести все автомобилестроение на экологически чистые ТЭ, отказавшись от традиционных кислотных аккумуляторов.

Одним из вариантов решения проблемы является увеличение удельной внутренней поверхности катализатора путем использования его материала в наиболее дисперсном состоянии, т. е. в виде наночастиц. Формировать подобные каталитические слои можно с помощью приемов золь-гель технологии, позволяющей создавать наноконпозиционные материалы [23], [30], [71], [78], содержащие, например, медь в качестве каталитического элемента [79]. Для решения вопросов, связанных с совершенствованием каталитических слоев и полимерных мембран топливных

элементов, была предпринята попытка использовать слои, синтезируемые по золь-гель технологии, которые успешно используются в качестве активаторов-катализаторов в газовых полупроводниковых сенсорах на основе  $\text{SnO}_2$  [9], [54], [71], [80].

Полимерная мембрана-сепаратор была синтезирована из органо-неорганического нанокompозита, представляющего собой полиорганосилоксановую матрицу с равномерно распределенными в ней частицами платины нанометрового размера, следующим образом [33]. На полимерную мембрану (Nafion-117) был нанесен каталитический слой, состоящий из углеродного порошка (Vulcan XC-72, Cabot), смешанного с таким же порошком, но активированным  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (контрольный образец) или золев на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде и допированного  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (экспериментальный образец). Соотношение компонентов в зольях составляло:

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{ROH} : \text{HCl} : \text{PtO}_2 = 1 : 20 : 30 : 0,05 : 0,03,$$

где R —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Соединение платины вводилось из расчета получения по синтезу каталитического слоя состава  $10\text{PtO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$  мас.%. При этом концентрация платины на единицу площади электрода для экспериментального образца составляла  $\sim 0,07$  мг/см<sup>2</sup>, а для контрольных образцов варьировалась от 0,3 до 1,2 мг/см<sup>2</sup>.

Испытания изготовленных каталитических слоев были проведены в составе анодной полуячейки ТЭ. Выходным параметром являлись поляризационные характеристики анодной ионизации водорода на электроде. Измерения проводились с водородным неактивированным противоэлектродом в среде 1М серной кислоты при температуре 20°C. В анодную камеру подавали поток чистого водорода, генерированного на пористом никелевом катоде с микропористым запорным слоем. Анодные поляризационные кривые снимали в установившемся режиме работы. Время выхода на стационарный режим составляло 5–15 мин.

На мембранах, активированных двумя вышеописанными способами, опыты многократно повторялись после

разборки и повторной сборки ячейки. Разброс значений кинетических характеристик электродов для одной мембраны был незначителен ( $\sim 2\text{--}5\%$ ), но возрастал до  $20\text{--}30\%$  при повторных сборках из-за меняющихся условий смачивания анода и диффузии водорода из газовой фазы. Однако была обнаружена вполне определенная тенденция: при использовании золь-гель метода формирования каталитического слоя количество платины, необходимое для достижения плотности тока на электроде  $\sim 40\text{ мА/см}^2$ , было на порядок меньше, чем при использовании традиционного приема активации углерода с помощью кислой соли хлорида платины.

Столь высокое повышение эффективности работы каталитического элемента можно связать с наноразмерным состоянием агрегатов платины или ее соединений в каталитическом слое. Как показано в работах [9], [54], [71], [80], наноразмерные слои, получаемые на поверхности полупроводника из золей на основе ТЭОС, модифицированных  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , представляют собой силикатную матрицу с частицами платины размером  $0,5\text{--}2,5\text{ нм}$ , равномерно распределенными по поверхности носителя катализатора с плотностью  $\sim 7 \cdot 10^{11}$  частиц/ $\text{см}^2$ . Можно предположить, что как на поверхности мембраны, так и на высокодисперсном графите образуется покрытие, которое до термообработки представляет собой полисилоксановую матрицу с равномерно распределенным в ней допантом — платиной.

Особо следует остановиться на силоксановой матрице, которая обеспечивает не только равномерное распределение неорганических включений платины по типу «гость — хозяин», но является как бы надстройкой из неорганического полимера над полимерной мембраной Nafion-117. Предлагаемая гипотеза совпадает с положениями, которые высказали авторы [79]. Однако, имея в виду теоретическую возможность формирования каталитических слоев, модифицированных различными элементами, в том числе платиной, на практике они реализовали только мембрану Nafion-117 ( $\text{H}^+$ -форму), модифицированную золями на основе ТЭОС без каталитических добавок или допированных ионом  $\text{Cu}^{+2}$ .

Таким образом, золь-гель технология совместима с технологией изготовления основных конструктивных элементов МЭБ — протонпроводящих мембран и каталитических слоев.

В данном разделе были рассмотрены лишь некоторые из них, применяемые в современных технологиях изготовления МЭБ и позволяющие преодолеть недостатки полимерных мембран типа Nafion и создать новые протонпроводящие гибридные органо-неорганические мембраны, способные работать в широком температурном диапазоне (от 0 до 140°C). Перспективным является также использование золь-гель технологии для повышения характеристик ТЭ за счет совершенствования каталитических слоев, улучшения их совместимости с мембраной и электродами, а также уменьшения дисперсности каталитических частиц.

#### **6.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Реализация многих современных микро- и нанотехнологий связана с использованием композиционных порошков, представляющих собой частицы с модифицированной поверхностью. Особенно интересны они для синтеза керамических материалов и покрытий с регулируемой микроструктурой, включающей ряд необходимых добавок, что невозможно получить механическим смешиванием компонентов в рамках традиционной керамической технологии.

Среди перспективных методов модификации поверхности порошков можно выделить метод химического модифицирования, метод молекулярного и ионного наслаивания, а также золь-гель метод. Последний метод позволяет синтезировать композиционные порошки на основе гетерогенных золь-гель систем, представляющих собой суспензии, получаемые смешением многокомпонентных кремнезольей и высокодисперсных наполнителей. За счет

коллоидной обработки частиц порошка в кремнезоле достигается равномерное распределение одного или нескольких веществ по их поверхности в виде тонкого слоя и, как результат, обеспечивается возможность формирования материалов с регулируемой микроструктурой.

Выбор состава модифицирующего покрытия может регламентироваться функциональным назначением формируемых композитов. В качестве исходных порошков могут использоваться материалы различной природы: металлы и их оксиды, углеродные материалы (наноалмазы, углеродные нанотрубки, сажа), соединения типа  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . На основе модифицированных порошков, полученных таким методом, удастся формировать однородную керамику требуемого состава для электронной промышленности (термисторы, конденсаторы и другие).

Описан PTCR-синтез (positive temperature coefficient of resistance)  $\text{BaTiO}_3$  термисторов, заключающийся в обработке частиц  $\text{BaTiO}_3$  в золе на основе ТЭОС, модифицированного рядом соединений (Y, Mn) с последующим формированием покрытия при термообработке. С использованием золь-гель метода поверхность частиц Ni покрывают слоем  $\text{BaTiO}_3$  с целью получения электродов для мультислойных керамических конденсаторов, а на поверхности LZT (lead zirconate titanate) порошков тем же путем формируют покрытие из  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  с целью повышения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств материала. Кроме того, такие порошки могут быть использованы и для формирования катодных материалов. Например, частицы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  покрывают  $\text{LiCoO}_2$  золь-гель методом для применения в литиевых батареях. Они также могут применяться как промежуточный продукт при получении композитов (например, при получении  $\text{B}_4\text{C}$ –Al-композиата частицы  $\text{B}_4\text{C}$  сначала покрывают  $\text{TiB}_2$ ). Во всех работах модифицированные порошки получают из дисперсий, приготовляемых смешением зольей с дисперсными наполнителями. Достичь подобного результата механическим перемешиванием различных порошковых материалов (методом, который широко используется в керамической технологии) практически невозможно.



Цикл модифицирования поверхности готовых порошков золь-гель методом включает в себя 3 стадии:

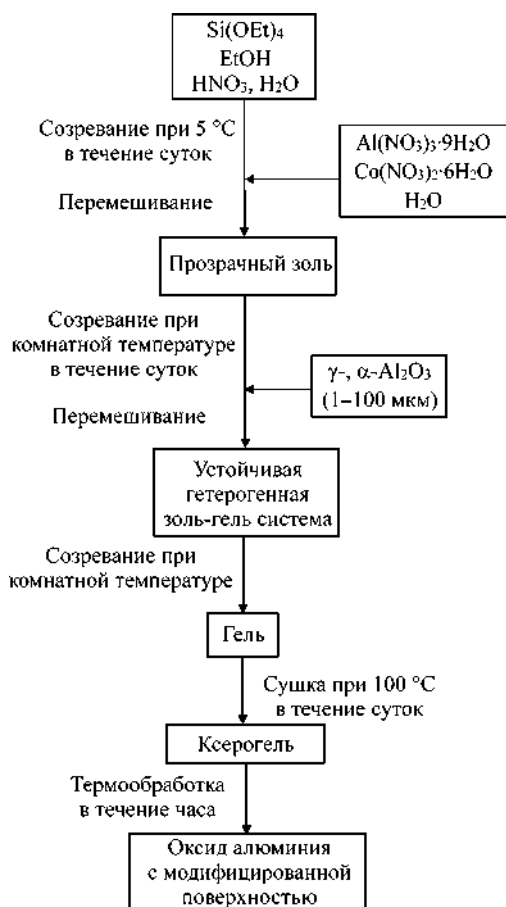
- синтез и созревание многокомпонентных кремнезольей;
- синтез устойчивых гетерогенных золь-гель систем типа «кремнезоль — высокодисперсный наполнитель» и однородных гелей на их основе;
- термообработка полученных гелей.

На рисунке 6.32 представлена технологическая схема получения порошков с модифицированной поверхностью золь-гель методом, на примере модифицирования поверхности частиц оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) силикатным покрытием состава  $23\text{CoO} \cdot 31\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 46\text{SiO}_2$  мас. % [81].

Синтез многокомпонентного кремнезоля осуществляется на основе ТЭОС, гидролизованного в водно-спиртовой кислой среде в присутствии модифицирующих веществ:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . В основе приготовления этого кремнезоля лежит двухстадийная методика кислотного гидролиза  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Первая стадия проводится при недостатке воды, на второй стадии в золь вводится водный раствор неорганических модификаторов —  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

Синтез гетерогенных золь-гель систем осуществляется путем смешивания приготовленного ранее многокомпонентного кремнезоля с порошками оксидов алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с размерами частиц 1–100 мкм. Полученные гетерогенные золь-гель системы («модифицированный кремнезоль —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » и «модифицированный кремнезоль —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ») интенсивно перемешиваются для обеспечения равномерного распределения порошковых частиц по всему объему золя и предотвращения их оседания. С этой целью могут использоваться различные методы гомогенизации: механическое диспергирование (вручную и посредством магнитной мешалки при комнатной температуре и при 100°C); ультразвуковое диспергирование при частоте 22 кГц.

Полученные в таких условиях гели высушиваются в сушильном шкафу при 100°C в течение суток. После сушки гели превращаются в порошковый материал, который



**Рис. 6.32**  
Технологическая схема модифицирования  
поверхности частиц оксида алюминия силикат-  
ным покрытием по золь-гель технологии

подвергается термообработке в печи на воздухе при  $900\text{--}1300^\circ\text{C}$  в течение часа.

Для воспроизводимого синтеза порошков с модифицированной поверхностью, при использовании золь-гель технологии, необходимым условием является получение устойчивых гетерогенных золь-гель систем типа «кремнезоль — высокодисперсный наполнитель» и, как следст-

вие, гомогенных гелей без признаков седиментации на их основе. В связи с этим такие системы, с одной стороны, должны обладать хорошей текучестью при высокой концентрации дисперсной фазы, чтобы обеспечить возможность равномерного распределения последней по всему объему дисперсионной среды.

С другой стороны, они должны обнаруживать склонность к быстрому структурообразованию, которое предотвращало бы оседание частиц дисперсной фазы. На практике указанное требование выполняется различными путями. Во-первых, осуществляется подбор определенного соотношения компонентов гетерогенной золь-гель системы. Во-вторых, для обеспечения устойчивости суспензий, улучшения их реологических характеристик и регулирования скорости структурообразования в систему вводятся специальные органические и неорганические добавки. В-третьих, осуществляется внешнее воздействие на систему (механическое перемешивание или ультразвуковое диспергирование).

Поэтому для получения модифицированных порошков на стадии синтеза гетерогенных золь-гель систем типа «кремнезоль — высокодисперсный наполнитель» различных со-

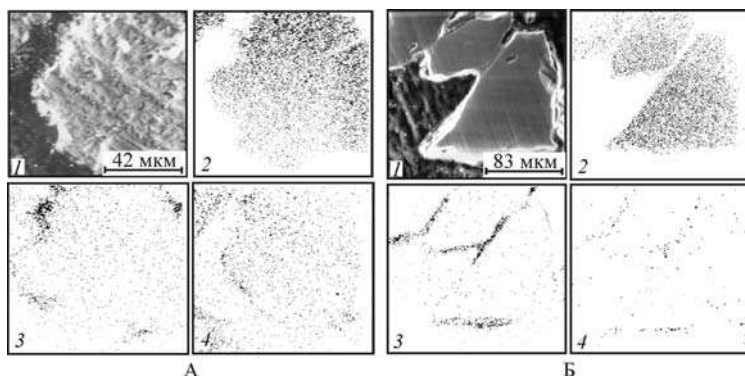


Рис. 6.33

Электронно-микроскопическое изображение модифицированных порошков оксидов алюминия, полученных на основе гетерогенных золь-гель систем «модифицированный кремнезоль —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А) или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Б)» после термообработки при  $1300^\circ\text{C}$ . Съемка в отраженных электронах (1) и в характеристическом рентгеновском излучении:  $\text{Al-K}_\alpha$  (2),  $\text{Si-K}_\alpha$  (3),  $\text{Co-K}_\alpha$  (4)

ставов экспериментальным путем выявляют оптимальное соотношение «кремнезоль/наполнитель» и условия получения устойчивых суспензий (гомогенизация, введение специальных органических или неорганических добавок).

На рисунке 6.33 представлены электронно-микроскопические изображения модифицированных порошков оксидов алюминия, полученных при оптимальных условиях синтеза.

Как видно из снимков, полученных в характеристическом рентгеновском излучении, для модифицированного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6.36А (2–4)) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6.36Б (2–4)) по контуру частицы оксида алюминия намечен слой, обогащенный алюминием, кремнием и кобальтом, который и является образовавшимся на поверхности частицы силикатным покрытием. Толщина покрытия, по-видимому, неравномерна. При данном сравнительно небольшом увеличении отчетливо видны участки с толщиной около 1 мкм.

## 6.5.

### ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СЕТЧАТЫХ НАНОСТРУКТУР

На всех этапах золь-гель процесса протекают многообразные реакции, влияющие на конечный состав и структуру ксерогеля. На этапе синтеза и созревания золя характеристики фрактальных агрегатов зависят от состава прекурсоров, их концентрации, порядка смешивания, значения рН среды, температуры и времени реакции, состава атмосферы и ее влажности и т. п. Каждая технологическая школа обладает своими ноу-хау для оценки степени готовности к этапу нанесения слоев «жидкого геля».

Как следует из предыдущих разделов, введение допантов может обеспечивать сохранение систем с фрактальной структурой на этапе сформированного жидкого геля. Это — принципиально важный момент для развития нанотехнологии с воспроизводимыми структурами нанообъектов.

Продуктами золь-гель технологий в микроэлектронике, как правило, являются стекловидные слои, к которым предъявляются требования гладкости, сплошности и однородности по составу. Для наноэлектроники самостоятельный интерес представляют технологические приемы получения пористых слоев с управляемыми размерами пор от нанометров до микрометров [82]. Важной особенностью такой технологии является формирование наноструктурированных перколяционных сетей, ветви которых изолированы друг от друга порами. При уменьшении сечения ветвей до некоторых критических значений в такой сети начнут проявляться наномасштабные эффекты [83].

В настоящее время золь-гель технология является активно развиваемым научным направлением, тесно связанным с фундаментальными исследованиями в области теории фракталов, теории перколяции и синергетики.

Исходя из общих положений термодинамики, переход гомогенной системы в гетерогенную возможен при изменении условий, приводящих к положительным значениям свободной энергии смешения [84]. Напомним, что функциям смешения соответствуют разности между функциями раствора и функциями механической смеси компонентов:

$$G^M = G_p - G_{\text{мех}}.$$

При выражении  $G^M$  через энтальпию смешения  $H^M$  и энтропию смешения  $S^M$  справедливо выражение

$$G^M = H^M - TS^M.$$

В конденсированных гетерогенных системах возможны равновесия между жидкой и твердой фазами, между жидкими фазами (расслоение жидких фаз) и между твердыми фазами (распад твердых растворов).

Если в твердых растворах существует область распада, то она проявляется при понижении температуры  $T$  (за счет уменьшения абсолютного значения  $TS^M$ ). При этом для каждого значения температуры на концентрационной зависимости  $G_p = f(x)$  можно найти граничные составы смеси твердых растворов  $x_1$  и  $x_2$ , характеризующие минимальные значения  $G_{\text{мех}}$ . Совокупность этих точек на  $T$ - $x$ -диа-

грамме называют **бинодалью**. Между бинодалями составы твердых растворов неустойчивы. Область неустойчивости на  $T$ - $x$ -диаграмме также принято разделять на области спинодального распада и метастабильные области. Эти области разделяются кривыми, называемыми спинодалями. Положение точек, соответствующих составам спинодалей  $x'_1$  и  $x'_2$ , находят для заданного значения  $T$  из условия

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0.$$

Сущность физического разделения области неустойчивости спинодалями заключается в разном характере отклика системы на малые флуктуации состава в каждой из подобластей. Для составов, находящихся при заданном значении  $T$  между бинодалью и спинодалью (метастабильная область), малая флуктуация энергетически невыгодна. В области между спинодалями распад твердых растворов не требует энергозатрат. Напротив, этот распад сопровождается выделением энергии, поэтому он начинается самопроизвольно при любой случайной флуктуации состава.

Если в оптоэлектронике, основанной на применении многокомпонентных твердых растворов, распад твердых растворов ограничивает возможности материалововеда, то в золь-гель технологии, напротив, использование закономерностей явления неустойчивости систем — основа активного управления свойствами и структурой получаемых материалов на стадиях образования и созревания золя, перехода золя в гель, а также старения, сушки и термообработки геля.

Необходимо отметить, что в растворах при протекании реакций гидролиза и поликонденсации закономерности изменения зависимости  $G^M = f(T)$  имеют более сложный характер. Это связано с уменьшением растворимости компонентов раствора по мере роста средней молекулярной массы образующихся в процессе поликонденсации олигомеров. Кроме того, изменение поляризуемости олигомеров может приводить к возрастанию  $H^M$ . Используя эти особенности явления устойчивости растворов, а также возможности введения в систему различных катионных или

нейтральных сурфактантов, варьируя концентрацией воды и значениями других термодинамических и кинетических условий получения и обработки материалов, можно гибко управлять структурой и составом продукта.

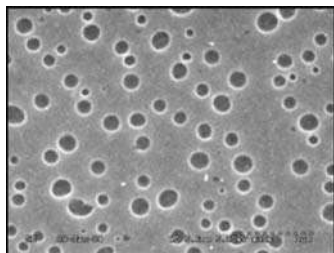
Для целей наноэлектроники наиболее ответственными являются финишные этапы сушки и термообработки мокрого геля. Важной задачей представляется получение наноструктурированных двухфазных слоев, одной из фаз которых является функциональный полупроводниковый материал, а второй — система пор [85], [86]. Ниже приведены результаты исследования процесса формирования таких структур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  для создания газочувствительных сенсоров нового поколения [87], [88].

Для исходного состава, принадлежащего метастабильной области, наблюдается закономерное образование гетерогенной структуры, появление зародышей жидкой фазы сфероидальной формы с последующим их ростом. При испарении этой фазы появляются поры (рис. 6.34) со средним размером 0,2 мкм.

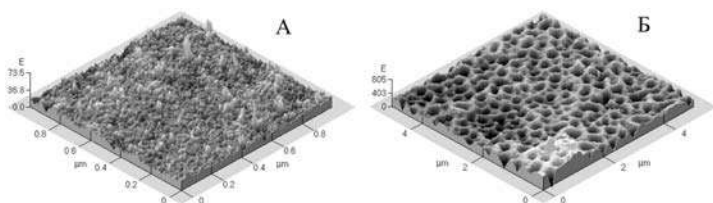
Эволюция наноструктуры пленочного образца при изменении температуры отжига анализировалась методом АСМ. Из рисунка 6.35 видно, что при изменениях условий термообработки наблюдается резкая модификация поверхности слоев нанокompозита с интегральным составом  $10\text{SiO}_2\text{--}90\text{SnO}_2$ . Рельеф поверхности изменяется от почти гладкого (не выше 80 Å, рис. 6.35А)

до содержащего явно выраженные чередования углублений и выступов размером порядка 800 Å по вертикали (рис. 6.35Б).

Выбор кинетических температурно-временных условий обработки позволяет сформировать двумерное фазовое разделение. При этом фаза  $\text{SiO}_2$  образует прочное адгезионное покрытие с подложкой, а верхняя часть нанокomp-



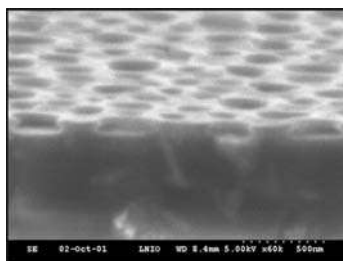
**Рис. 6.34**  
Микрофотография участка  
поверхности пленки  
 $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ ,  
сформированной на ситалле  
при условиях:  $T = 600^\circ\text{C}$ ;  
 $t = 3$  мин

**Рис. 6.35**

Изменение наноструктуры пленочного образца при различных температурах термообработки:

А —  $T = 300^\circ\text{C}$ ; Б —  $T = 600^\circ\text{C}$ .

**Рис. 6.36**  
Микрофотография скола  
нанокомпозита, сформированного  
на ситалле при условиях:  
 $T = 600^\circ\text{C}$ ;  $t = 3$  мин



позита состоит из пористой структуры с перколяционными ветвями  $\text{SnO}_2$  (рис. 6.36).

Толщина слоя нанокомпозита « $\text{SiO}_2$ – $\text{SnO}_2$ », приведенного на рисунке 6.36, составляет 100 нм. Большие размеры поперечного сечения перегородок между порами (более 100 нм) обуславливают существование сквозных каналов протекания электрического тока в отсутствие газа-реагента, а газочувствительность оказывается зависимой только от модуляции поперечного сечения таких каналов. В связи с этим чувствительность невелика, а изменение сопротивления в этих образцах соответствует обычно наблюдаемому в образцах без катализатора и составляет 50–100%.

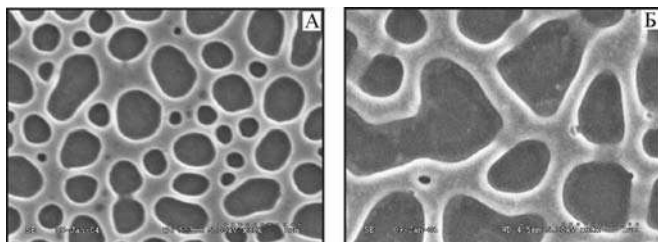
При уменьшении размеров сечения ветвей перколяционной сети до значений, соизмеримых с размерами области пространственного заряда, резко возрастает сопротивление сети при адсорбции и зарядке (хемосорбции) кислорода. Характеристической длиной проявляющегося размерного эффекта является значение длины экранирования Дебая. Адсорбция газа-реагента и его взаимодей-



ствие с кислородом приводят к появлению сквозных каналов протекания электрического тока и, следовательно, к существенному уменьшению сопротивления. При этом газочувствительность, измеряемая как отношение проводимости образца в присутствии газа-реагента к проводимости в его отсутствие, возрастает в десятки раз.

На рисунке 6.37 приведены результаты электронно-микроскопических исследований структуры нанокомпози-тов  $10\text{SiO}_2\text{--}90\text{SnO}_2$  мас.%, сформированных на различных подложках. Необходимо отметить, что в гетерогенных пористых структурах, изображенных на рисунке 6.37, практически завершены этапы фрагментации и сфероидизации.

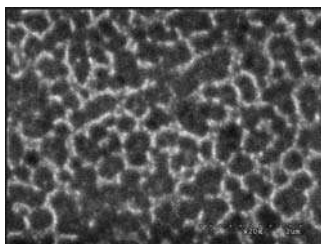
Этап начала фрагментации приведен на рисунке 6.38. До этого этапа структуры являлись самоорганизующимися и имели доменоподобный характер. В процессе развития структура доменов огрубляется. Система стремится



**Рис. 6.37**

Микрофотографии участков поверхности пленок  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  при различных условиях получения:

А —  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин, ситалловая подложка; Б —  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин, стеклянная подложка.



**Рис. 6.38**

Изображение этапа начала фрагментации

ся уменьшить поверхностную энергию, появляется сплошная сетка с первоначальными включениями жидкой фазы произвольной формы. При дальнейшей обработке форма включений стремится к оптимальной — сфероидальной (рис. 6.37).

Газочувствительность сетчатых структур к парам этилового спирта и ацетона<sup>1</sup> имела значения 100–150, что в 100 раз выше значений газочувствительности слоев  $\text{SnO}_2$  без катализатора.

Максимальные значения  $S$  были получены для сетчатых структур с поперечными размерами ветвей полупроводниковой фазы, равными 70–80 нм. Такие структуры представляют самостоятельный интерес для сенсорики, но могут быть также использованы в качестве дополнительных покрытий мультисенсоров в системах типа «электронный нос» [89], в сенсорах на основе полевых транзисторов и в сенсорах, основанных на регистрации аналитического отклика при динамических режимах работы нагревателя.

## 6.6. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРОДУКЦИИ, ПОЛУЧАЕМОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В настоящее время золь-гель метод стал главным методом стеклообразования. Работы по получению стекол, керамики и стеклокерамики этим методом ведутся интенсивно во многих странах мира. И если ранее основным объектом исследования являлось кварцевое стекло, то сейчас разрабатывается синтез стекол и в других оксидных системах. Работы же по совершенствованию технологии получения кварцевых стекол золь-гель методом (изучение процессов гелеобразования, сушки и спекания) и технологии получения этих стекол с использованием промежуточных продуктов, синтезированных тем же методом, на данном этапе получают свое дальнейшее развитие.

---

<sup>1</sup> Она вычислялась из соотношения  $S = (G_{\text{газ}} - G_{\text{возд}})/G_{\text{возд}}$ , где  $G_{\text{возд}}$  и  $G_{\text{газ}}$  — проводимости пленки на воздухе и в присутствии восстанавливающего газа при концентрации порядка 1000 ppm.

Таблица 6.6

**Основные виды продукции, получаемой золь-гель методом**

Продукция	Свойства
Покрытия	Высокая гомогенность, возможность получения оксидных покрытий, керметов
Волокна	Возможность получать вытяжку из раствора, возможность избежать высокой температуры из экстремально высокотемпературных оксидов, чистота (оптические волокна)
Порошки	Моноразмерные сферические частицы, более низкая температура получения спеченных керамических масс, исключение процесса измельчения
Монолиты	Пластины, стержни, трубки, более низкие температуры процесса, чистота
Пустотелые сферы	Специальные оболочки для ядерного топлива (дейтерий, тритий)
Пористые продукты	Подложки для катализаторов, узкое распределение пор (т. е. возможность получения материала с одинаковым размером пор)
Ормосилы, ормокеры	Смешанные (органо-неорганические) сетки с органическими и неорганическими модификаторами

Основные виды продукции, получаемой золь-гель методом, и их главные преимущества приведены в таблице 6.6.

Золь-гель метод с успехом используется для получения как оптических градианов с заданным распределением показателя преломления, так и пористых стекол и пеноматериалов. Так, пеноматериал на основе кремнезема, полученный из золя коллоидного  $\text{SiO}_2$ , диспергированного в метаноле и содержащего добавки  $\text{Na}_2\text{O}$  и ПАВ с применением в качестве вспенивающего реагента фреона, по своим механическим свойствам превосходит вспененный  $\text{SiO}_2$ , который используется в космических кораблях типа «Шаттл».

Одним из последних достижений золь-гель технологии является получение так называемых арилгелей — стекол со сверхвысокой пористостью. Идея арилгелей состоит во введении в структуру стекла арильных групп. Сила-

ны соединяют с нужной арильной группой с помощью реакции Гриньяра. Удельная поверхность арилгелей превышает  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ ; размер пор регулируют подбором органической группы. Арилгели могут выполнять роль молекулярных сит, они выдерживают температуру до  $500^\circ\text{C}$ , что позволяет использовать их для очистки газов в нефтеперерабатывающей промышленности.

Золь-гель метод дает возможность в простом одностадийном процессе получать композиционные материалы. Например, получены модифицированные оксидные или смешанные оксидные материалы для разработки нелинейных оптических устройств в виде пленок, волокон и монокристаллических изделий.

Предложена технология изготовления матрицы, включающей однородные по размерам частички полупроводникового материала, равномерно диспергированные в ней. По этой технологии можно изготавливать матрицы с добавками полупроводников, растворимых или диспергируемых в органических и неорганических растворителях, что обеспечивает широкий набор полупроводниковых добавок.

Композиционный материал с высокой прочностью, негорючестью, высокими теплоизоляционными и акустическими свойствами получен на основе пористой стеклянной матрицы (в системах « $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ »; « $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ » или « $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ »), армированной неорганическим волокном из стекла, нитевидными кристаллами и др.

В ГОИ им. С. И. Вавилова, ведутся работы по созданию монокристаллических пористых гель-стекол и композиционных материалов на их основе для приборостроения и химической технологии. Разработаны основы неорганического синтеза пористых гель-стекол, принципиальное преимущество которого заключается в его высокой экологической чистоте и дешевизне. Получены образцы высокооднородных пористых стекол с параметрами пористой структуры и оптическими свойствами, не уступающие зарубежным аналогам.

Найдены оптимальные условия получения композиций типа «пористое стекло — полимер», позволяющие син-

тезировать образцы, не уступающие по прозрачности орг-стеклу (не менее 95%), но отличающиеся более высокой механической прочностью, температурной и радиационной стойкостью.

Основной задачей дальнейшего развития золь-гель синтеза является увеличение размеров монолитов и повышение выхода годной продукции.

К наиболее перспективным направлениям использования монолитных гель-стекол относятся:

- создание высокочистых и высокооднородных стекол;
- получение тугоплавких и других специальных стекол, синтез которых традиционными методами затруднен;
- формирование элементов градиентной оптики с заданным распределением оптических свойств;
- получение органо-неорганических композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств;
- создание волокон и волоконных пресс-форм;
- синтез стеклокерамических материалов.

Золь-гель метод широко используется для нанесения покрытий на оконные и автомобильные стекла, для остекления картин и так далее. Фирма «Шотт Глас Веерке» (ФРГ) с 1959 г. выпускает различные изделия из листового стекла с антиотражающими покрытиями на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ : автомобильные зеркала заднего вида, стекла с низким ( $\sim 1\%$ ) коэффициентом отражения в видимой части спектра, большие оконные стекла с солнцезащитными покрытиями. Подобного рода стекла выпускают и другие зарубежные фирмы.

В последние годы появились работы по получению прозрачного электропроводящего покрытия из  $\text{SnO}_2$  на флоат-стекле, тонких пленок в системе « $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}(\text{TiO}_2)$ », пленок  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  для приборов функциональной электроники, использующих поверхностные акустические волны, и различных дозиметров.

Для изготовления низкотемпературных датчиков, основанных на изменении диэлектрической проницаемости стекла при низких температурах, предложены гель-стекла и покрытия составов  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3$ .

Исследование возможностей получения золь-гель покрытий из  $\text{SiO}_2$  на различных видах нержавеющей стали показали, что такие покрытия эффективно защищают металл от окисления и кислотной коррозии. Свойства самой низкокачественной стали с покрытиями из  $\text{SiO}_2$  были лучше свойств высококачественной легированной стали без таких покрытий.

Нанесение покрытий из золя  $\text{SiO}_2$  и многокомпонентного золя системы « $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ » и серебра на металлические подложки для солнечных зеркал позволили существенно улучшить отражательную способность за счет улучшения плоскостности подложек. Зеркала предлагаемой конструкции были испытаны в системах солнечных концентраторов, предназначенных для использования в космосе.

Золь-гель стекловидные пленки с конца 1960-х гг. успешно применяются в технологиях микроэлектроники. Среди пионеров этого направления сотрудники ИХС РАН [4]. К концу XX в. золь-гель технология получения spin-on-glass-пленок нашла свое место в процессе изготовления микроэлектронных приборов наряду с высокопрецизионными вакуумными, плазменными и ионными методами.

Качественно новым, чрезвычайно перспективным направлением применения spin-on-glass-пленок в микроэлектронике явилось их использование в цикле изготовления тонкопленочных газовых сенсоров [8], [9]. Пленки используются как источники диффузии не только в традиционный монокристаллический кремний, но и в поликристаллические материалы — кремний и диоксид олова. Кроме того, золь-гель стекловидные пленки в сенсорах сами по себе являются активными элементами, выполняя функции активаторов-катализаторов. Использование spin-on-glass-пленок на разных технологических стадиях создания тонкопленочных газовых сенсоров уже сейчас позволило решить ряд важнейших и трудных задач, стоящих перед разработчиками сенсоров: понижение рабочей температуры, уменьшение дрейфа важнейших параметров металлооксидных сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$ , получение избирательного отклика на оксиды азота в смеси газов.

В середине XX в. в ИХС РАН сформировалось прикладное научное направление по золь-гель синтезу стекло-керамических покрытий и материалов из золь-гелей на основе силоксановых, фосфатных и щелочесиликатных прекурсоров с разнообразными оксидными наполнителями для различных областей применения: техника связи; энергетика, в том числе ядерная; лазерная и аэрокосмическая техника [22]. С началом нового века востребованность этих материалов возрастает, а требования к ряду их параметров ужесточаются и часто становятся взаимоисключающими. Решение проблемы лежит в области создания нового класса гибридных органо-неорганических материалов (керамеров, ормокеров, ормосилов), получаемых золь-гель методом и превосходящих по ряду показателей предельные возможности керамики и полимеров [24]–[29]. Для промышленных нужд перспективны также проводящие материалы этого класса — ормолиты, которые уже сейчас активно используются в твердотельных микроэлектронных топливных элементах, источниках питания и других устройствах. Возникает потребность в проводящих жаростойких защитных покрытиях, а также в дисперсных металлокерамических материалах. Поэтому наряду с оксидами металлов полезным представляется использование порошков металлов и других бескислородных неорганических соединений в качестве наполнителей золь-гель систем.

Судя по литературе, в мире возрастает число исследователей, занимающихся золь-гель синтезом материалов. К настоящему времени этим методом получены материалы в следующих системах (кроме  $\text{SiO}_2$ ):  $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2 -$  оксиды PЗЭ;  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ;  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; оксинитридные стекла. Сведения об отдельных видах продукции приведены в таблице 6.7.

По прогнозам ведущих специалистов, более половины продукции стеклообразных материалов начала XXI в. могут составить новые материалы, полученные по золь-гель технологии.

Таблица 6.7

## Виды продукции, выпускаемые крупнейшими фирмами

Продукция	Производитель	Характеристика продукта
<b>Покрyтия:</b>		
$\text{TiO}_2$ (Pd) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$	SHOTT Glaswerke Deutsche Spezialglas AG	Солнцезащитные окна; антиотражающие тройные покрытия
$\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$	Deutsche Spezialglas AG	Автомобильные зеркала заднего вида
<b>Порошки:</b>		
$\text{SiO}_2$	Philips GmbH	Неспеченные прессы моноразмерных порошков кремнезема, которые могут быть спечены в прозрачное кварцевое стекло
$\text{BaTiO}_3$ , $\text{SrZrO}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , муллит, кордиерит, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Разные производители	Различные керамики
<b>Волокна:</b>		
$\text{SiO}_2$ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$	Asahi Glass Co. Minesots Mining Manufacturing	Оптические волокна; много- компонентные оксидные волокна для высокотем- пературной изоляции
<b>Монолиты:</b>		
$\text{SiO}_2$	Seiko Epson	Стержни, трубки, пластины

Таблица 6.8

Область применения	Продукция
Электрооптика	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{KNbO}_3$ , $\text{LiNbO}_3$ , $\text{LiTaO}_3$
Оптоэлектроника	$\text{Pb-Li-Ti-Zr}$ -оксиды (PLTZ), $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$
Фотохромная сенсорика	Галогениды Ag, или <i>spiropyranes</i> , введенные в оксиды
Электрохромная сенсорика	$\text{WO}_3$ , введенный в органике в пористые оксиды
Пьезоэлектричество	$\text{PbTiO}_3$
Проводники	$\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , NASICON, например $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ -керамика
Фоточувствительные элементы	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
Криотехника	ВТСП-керамика



Необходимо отметить, что эти работы инициируются не только новыми возможностями получения уникальных по свойствам материалов, но и требованиями военно-промышленного комплекса. Так, по программе СОИ (США) золь-гель технология была включена в перечень ведущих технологий в области изготовления зеркал диаметром до 20 м и линз для оптических приборов.

По прогнозу профессора Дисли, развитие золь-гель метода будет связано с получением продуктов очень специфических применений. Такими продуктами он считает следующие твердые вещества (см. табл. 6.8).

## ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Назовите основные стадии получения пленок золь-гель методом.
2. Какие основные неорганические и органические вещества используют для синтеза пленкообразующих золей?
3. Какие золи называют пленкообразующими? Какими обязательными свойствами они должны обладать?
4. Какие основные требования предъявляют к пленкам, используемым в планарных технологиях микроэлектроники?
5. Какие нежелательные явления могут возникать в пленках при нанесении золей на основе тетраэтоксисилана с высоким содержанием неорганических легирующих веществ (допантов)?
6. Как добавки органических модификаторов влияют на морфологию поверхности получаемых пленок?
7. Где используются пленки, получаемые по золь-гель методу? Приведите примеры их использования в электронике.
8. Как можно контролировать толщину пленок, нанесенных из золей? Как можно применять эллипсометрию для экспресс-контроля качества пленкообразования?
9. Какими преимуществами обладают стеклокерамические покрытия, получаемые из гетерогенных золь-гель систем (золь + наполнитель) по сравнению со стекловидными пленками, получаемыми из золей без наполнителя?

10. Расскажите об особенностях применения ультразвука для гомогенизации гетерогенных золь-гель систем.
11. Какими необходимыми свойствами должна обладать протонпроводящая мембрана?
12. С какими недостатками приходится бороться при использовании протонпроводящих мембран типа Nafion и их аналогов? Как золь-гель технология помогает преодолевать эти недостатки?
13. Какой механизм протонного переноса может быть характерен для фосфоросиликатных золей и гелей?
14. Прокомментируйте, как образуется многоступенчатая фрактальная структура (на примере агрегатов фосфоросиликатных гелей).
15. Какие стадии включает процесс модифицирования поверхности порошков золь-гель методом? В чем преимущество этого метода по сравнению с традиционным методом керамической технологии?
16. Каким необходимым условиям должны соответствовать гетерогенные золь-гель системы для воспроизводимого синтеза порошков с модифицированной поверхностью?
17. Каковы особенности формирования газочувствительных слоев на основе перколяционных сетчатых структур?
18. Перечислите основные виды продукции, получаемой золь-гель методом.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 6

1. *Гребенщиков, И. В.* Просветление оптики / И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент. — М. : Госхимиздат, 1946. — 211 с.
2. *Суйковская, Н. В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. — Л. : Химия, 1971. — 200 с.
3. *Шредер, Х.* Осаждение окисных слоев из органических растворов // Физика тонких пленок. — М. : Мир, 1972. — Т. 5. — С. 84–139.
4. *Борисенко, А. И.* Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. И. Борисенко, В. В. Новиков, Н. Е. Прихидько [и др.] — Л. : Наука, 1972.
5. *Грибов, Б. Г.* Применение силикатных пленок, полученных из растворов, в планарной технологии / Б. Г. Грибов, З. А. Зайцевская, А. П. Звездочкин [и др.] // Электронная промышленность. — 1978. — Т. 61. — № 1. — С. 44–48.
6. *Schmidt, H.* New type of the non-crystalline solids between inorganic and organic materials // J. Non-Cryst. Solids. — 1985. — Vol. 73. — P. 68–691.

7. *Борисенко, А. И.* Легирование кремния редкоземельными элементами из кремнеземных пленок / А. И. Борисенко, Ю. М. Волокобинский, В. Н. Коковина [и др.] // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 26. — № 6. — С. 1409–1412.
8. *Шилова, О. А.* Свойства пленок, получаемых из растворов на основе тетраэтоксисилана, в зависимости от технологических аспектов их формирования / О. А. Шилова, Ю. З. Бубнов, Л. Ф. Чепик // Журнал прикладной химии. — 1995. — Т. 68. — № 10. — С. 1608–1612.
9. *Шилова, О. А.* Наноразмерные пленки, получаемые из золь на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31. — № 2. — С. 270–294.
10. *Смирнова, И. В.* Исследование физико-химических свойств, структуры и состава наноразмерных боросиликатных пленок, полученных золь-гель методом / И. В. Смирнова, О. А. Шилова, В. А. Мошников [и др.] // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32. — № 4. — С. 632–646.
11. *Смирнова, И. В.* Особенности совместной диффузии бора и гадолиния в кремний из наноразмерных гибридных органо-неорганических пленок / И. В. Смирнова, О. А. Шилова, В. А. Мошников [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2009. — Т. 43. — № 10. — С. 1434–1439.
12. *Хамова, Т. В.* Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксисилана / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Е. В. Голикова // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32. — № 4. — С. 615–631.
13. *Шилова, О. А.* Силикатные и гибридные наноконпозиционные материалы, формируемые методом золь-гель технологии: Автореф. дис. докт. хим. Наук / ИХС РАН. — СПб., 2005.
14. *Канунникова, О. М.* Особенности строения золь-гель силикатных пленок, легированных Mn и Pt / О. М. Канунникова, С. С. Михайлова, А. Е. Муравьев [и др.] // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32. — № 2. — С. 316–325.
15. *Бубнов, Ю. З.* Наноразмерные стекловидные пленки многофункционального назначения в технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров / Ю. З. Бубнов, О. А. Шилова // Технологии приборостроения. — 2003. — Т. 7. — № 3. — С. 60–71.
16. *Grachova, I. E.* Gas-sensitive hierarchical porous nano-structures for multisensor systems / I. E. Grachova, S. S. Karpova, V. A. Moshnikov // Annual proceedings the Technical University of Varna. — 2010. — P. 97–102.
17. *Мошников, В. А.* Сетчатые газочувствительные наноконпозиты на основе диоксидов олова и кремния / В. А. Мошников, И. Е. Грачева // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». — Рязань. — 2009. — № 4. — С. 92–98.
18. *Moshnikov, V. A.* Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov // Journal of Non-Cryst. Solids. — 2010. — Т. 356. — № 37–40. — P. 2020–2025.

19. Грачева, И. Е. Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых нанокомпозитов / И. Е. Грачева, А. И. Максимов, В. А. Мошников [и др.] // Приборы и техника эксперимента. — 2008. — № 3. — С. 143–146.
20. David, V. P. Teaching «new» techniques even «newer» tricks: dip-pen nanopatterning (DPN) and microcantilever arrays for bio-chem sensing, Microsc Microanal 10 (Suppl 2), 2004.
21. Хамова, Т. В. Биоактивные микро- и нанокомпозиты для строительных материалов, формируемые золь-гель методом / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Д. Ю. Власов [и др.] // Строительные материалы. — 2007. — № 4. — С. 86–88.
22. Борисенко, А. И. Тонкие стекломалеваы и стеклокерамические покрытия / А. И. Борисенко, Л. В. Николаева. — Л. : Наука, 1970. — 70 с.
23. Shilova, O. A. Sol-gel preparation of coatings for electrical, laser, space engineering and power / O. A. Shilova, S. V. Hashkovsky, L. A. Kuznetsova // J. Sol-Gel Sci. Tech. — 2003. — Vol. 26. — N 1–3. — P. 687–691.
24. Шилова, О. А. Влияние гидроксилсодержащих низко- и высокомолекулярных добавок на устойчивость золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана и структуру получаемых гибридных органо-неорганических покрытий / О. А. Шилова, Е. В. Тарасюк, В. В. Шевченко [и др.] // Физика и химия стекла. — 2003. — Т. 29. — № 4. — С. 527–541.
25. Тарасюк, Е. В. Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий / Е. В. Тарасюк, О. А. Шилова, С. В. Хашковский. — Магнитогорск : ГОУВПО «МГТУ», 2009. — 102 с.
26. Shilova, O. A. Heterogeneous sol-gel systems-derived ceramics // Advances in Science and Technology. — 2010. — V. 63. — P. 131–140.
27. Хашковский, С. В. Физико-химические свойства композиционных стеклокерамических покрытий, полученных из золь-гель систем: легированный кремнезоль-оксид хрома / С. В. Хашковский, Р. С. Шорников, О. А. Шилова // Физика и химия стекла. — 2010. — Т. 36. — № 4. — С. 555–564.
28. Shilova, O. A. Organic-inorganic insulating coatings based on sol-gel technology / O. A. Shilova, S. V. Hashkovsky, E. V. Tarasyuk [et.] // J. Sol-Gel Science and Technology. — 2003. — Vol. 26. — N 1–3. — P. 1131–1135.
29. Хашковский, С. В. Влияние высокочастотного поля на формирование фоточувствительных тонкопленочных материалов, получаемых золь-гель методом / С. В. Хашковский, О. А. Шилова, В. А. Мошников // Физика и химия стекла. — 2007. — Т. 33. — № 4. — С. 477–482.
30. Handbook of sol-gel Science and Technology: Processing Characterization, and Applications, V. 3 / Ed. S. Sakka, Kluwer Academic Publishers. — New York, 2004. — 630 p.
31. Багоцкий, В. С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В. С. Багоцкий,

- Н. В. Осетрова, А. М. Скундин // Электрохимия. — 2003. — Т. 39. — № 9. — С. 1027–1045.
32. Шилов, В. В. Золь-гель синтез ионпроводящих композитов и использование их для суперконденсаторов / В. В. Шилов, О. А. Шилова, Л. Н. Ефимова [и др.] // Перспективные материалы. — 2003. — № 3. — С. 31–37.
  33. Шилова, О. А. Формирование каталитических слоев из золь на основе тетраэтоксисилана для использования в полимерных топливных элементах / О. А. Шилова, В. В. Шилов, Н. Д. Кошель [и др.] // Физика и химия стекла. — 2004. — Т. 30. — № 1. — С. 132–136.
  34. Gavach, C. Applications of perfluorinated proton conductors (Nafions) / Proton conductors. Solids, membranes and gels-materials and devices. Ed. P. Colomban / C. Gavach, G. Pourcelly / Cambridge: Cambridge University Press, 1992. — P. 487–496.
  35. Gray, F. M. Polymer Electrolytes. RSC Materials Monographs. — London: The Royal Society of Chemistry, 1997. — P. 175.
  36. Li, Q. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C / Q. Li, R. He, J. O. Jensen // Chem. Mater. — 2003. — V. 15. — N 26. — P. 4896–4915.
  37. Jiang, R. Composite silica/Nafion membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells / R. Jiang, H. R. Kunz, J. M. Fenton // J. Membrane Sci. — 2006. — V. 272. — P. 116–124.
  38. Shao, Z.-G. Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / Z.-G. Shao, P. Joghee, I.-M Hsing // J. Membrane Sci. — 2004. — V. 229. — P. 43–51.
  39. Witner, M. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors / M. Witner, R. J. Brodd // Chemical reviews. — 2004. — V. 104. — N 10. — P. 4245–4269.
  40. Aparicio, M. Synthesis and characterization of Nafion /60SiO<sub>2</sub>–30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–10ZrO<sub>2</sub> sol-gel composite membranes for PEMFCs / M. Aparicio, L. C. Klein // J. Electrochem. Soc. — 2005. — V. 152. — N 3. — P. 493–496.
  41. Jalani, N. H. Synthesis and characterization of Nafion-MO<sub>2</sub> (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells / N. H. Jalani, K. Dunn, R. Datta // Electrochimica Acta. — 2005. — V. 51. — P. 553–569.
  42. Klein, L. C. Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process / L. C. Klein, Y. Daico, M. Aparicio [et al.] // Polymer. — 2005. — V. 46. — P. 4504–4509.
  43. Arico, A. S. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati [et al.] // J. Nature materials. — 2005. — V. 4. — P. 366–377.
  44. Deluca, N. W. Polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell: a review / N. W. Deluca, Y. A. Elabd // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. — 2006. — V. 44. — P. 2201–2225.

45. *Licoccia, S.* Increasing the operation temperature of polymer electrolyte membranes for fuel cells: from nanocomposites to hybrids / S. Licoccia, E. Traversa // *J. Power Sources*. — 2006. — V. 159. — P. 12–20.
46. *Mauritz, K. A.* Nanophase separated perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for functional inorganic oxide nanoparticles / K. A. Mauritz, M. K. Hassan // *Polymer Reviews*. — 2007. — N 47. — P. 543–565.
47. *Lavorgna, M.* Hybridization of Nafion membranes by the infusion of functionalized siloxane precursors / M. Lavorgna, L. Mascia, G. Mensitieri [et al.] // *J. Membrane Sci.* — 2007. — V. 294. — P. 159–168.
48. *Su Y.-H.* Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells / Y.-H. Su, Y.-L. Liu, Y.-M. Sun [et al.] // *J. Membrane Science*. — 2007. — N 296. — P. 21–28.
49. *Осетрова, Н. В.* Термостойкие мембраны для топливных элементов / Н. В. Осетрова, А. М. Скундин // *Электрохим. энергетика*. — 2007. — Т. 7, № 1. — С. 3–16.
50. *Mehta, V.* Review and analysis of PEM fuel cell. Design and manufacturing / V. Mehta, J. S. Cooper // *J. Power Sources*. — 2003. — V. 114, N 1. — P. 32–53.
51. *Matsuda, A.* Medium temperature range characterization as a proton conductor for phosphosilicate dry gels containing large amounts of phosphorus / A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2001. — V. 47, N 6. — P. 939–944.
52. *Matsuda, A.* Proton conductivity and structure of phosphosilicate gels derived from tetraethoxysilane and phosphoric acid or triethylphosphate / A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2001. — V. 139. — P. 113–119.
53. *Chen, W.-F.* Covalently cross-linked perfluorosulfonated membranes with polysiloxane framework / W.-F. Chen, P.-L. Kuo // *Macromolecules*. — 2007. — V. 40. — P. 1987–1994.
54. *Максимов, А. И.* Основы золь-гель технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров [и др.] — СПб. : ООО «Техномедиа» : Элмор, 2007. — 225 с.
55. *Цветкова, И. Н.* Золь-гель синтез и исследование силикофосфатных и гибридных протонпроводящих материалов / И. Н. Цветкова, О. А. Шилова, Ю. П. Гомза [и др.] // *Альтернативная энергетика и экол.* — 2007. — Т. 45, № 1. — С. 139–140.
56. *Цветкова, И. Н.* Золь-гель синтез и исследование гибридного силикофосфатного протонпроводящего материала / И. Н. Цветкова, О. А. Шилова, М. Г. Воронков [и др.] // *Физика и химия стекла*. — 2008. — Т. 34, № 1. — С. 88–98.
57. *Matsuda, A.* Proton conductive silica gels doped with several acids and their application to electric double-layer capacitor / A. Matsuda, H. Honjo, K. Hirata [et al.] // *Chemistry Lett.* — 1998. — P. 1189–1190.
58. *Matsuda, A.* Electric double-layered capacitor using composites composed of phosphoric acid-doped silica gel and styrene-ethylene-butyl-

- lene-styrene elastomer as a solid electrolyte / A. Matsuda, H. Honjo, K. Hirata [et al.] // *J. Power Sources*. — 1999. — V. 77. — P. 12–16.
59. Matsuda, A. Proton-conductive composed of phosphoric acid-doped silica gel and organic polymers with sulfo groups / A. Matsuda, K. Hirata, M. Tatsuminago [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 2000. — V. 108, N 1. — P. 45–50.
60. Matsuda, A. Proton conductivity at medium temperature range and chemical durability of phosphorosilicate gels added with a third component / A. Matsuda, N. Yoshitaka, K. Tadanaga [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2003. — V. 162–163. — P. 253–259.
61. Nogami, M. Proton conductivity in sol-gel-derived  $P_2O_5$ - $TiO_2$ - $SiO_2$  glasses / M. Nogami, M. Suwa, T. Kasuga // *Solid State Ionics*. — 2004. — V. 166. — P. 39–34.
62. Tadanaga, K. Medium temperature operation of fuel cells using inorganic-organic hybrid films from 3-glycidoxypyriltrimetoxysilane and orthophosphoric acid / K. Tadanaga, H. Yoshida, A. Matsuda [et al.] // *Electrochemical Acta*. — 2004. — V. 50. — P. 705–708.
63. Shilov, V. V. Proton-conducting materials based on silicophosphate sol-gel nanocomposites, in Abstr. / V. V. Shilov, O. N. Jygir, I. M. Kobylak [et al.]; 7<sup>th</sup> Intern. Symp. Systems with fast ionic transport, ISSFIT. — Bled (Slovenia), 2004. — 69 p.
64. Шилова, О. А. Использование золь-гель технологии в процессах формирования функциональных элементов ячеек водородных топливных элементов / О. А. Шилова, Т. В. Хамова, И. Н. Цветкова [и др.] // Тезисы. Междунар. форум по нанотехнологиям. — М.: Руснанотех. (Rusnanotech '08), 2008. — С. 645–647.
65. Карпова, С. С. Об особенностях спектров полной проводимости сетчатых нанокompозитных слоев на основе диоксида олова / С. С. Карпова, И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сер. Физика твердого тела и электроника. — 2010. — Вып. 4. — С. 3–7.
66. Kaneko, Y. Hexagonal-structured polysiloxane material prepared by sol-gel reaction of aminoalkyltrialkoxysilane without using surfactants / Y. Kaneko, N. Lyi, K. Kyrashima [et al.] // *Chem. Mater.* — 2004. — V. 16. — P. 3417–3423.
67. Tezuka, T. Inorganic-organic hybrid membrane with anhydrous proton conduction prepared from 3-aminopropyltriethoxysilane and sulfuric acid by the sol-gel method / T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Hayashi [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2006. — V. 128, N 51. — P. 16 470–16 471.
68. Нечитайлов, А. А. Свойства протопроводящих материалов, формируемых золь-гель методом / А. А. Нечитайлов, Т. В. Хамова, А. Д. Ременюк [и др.] // ЖПХ. — 2009. — Т. 82, № 6. — С. 931–934.
69. Ременюк, А. Д. Термическая стабильность протонпроводящих силикофосфатных материалов, формируемых золь-гель методом / А. Д. Ременюк, Т. В. Хамова, А. А. Нечитайлов [и др.] // Электрохимия. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 645–650.

70. *Kreuer, K.-D.* Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spoghr // Chemical reviews. — 2004. — V. 104, N 10. — P. 4637–4678.
71. *Мошников, В. А.* Золь-гель технология наноструктурированных материалов // Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / В. А. Мошников, О. А. Шилова; под ред. В. В. Луцинина, Ю. М. Таирова. — М.: Физматлит, 2006. — С. 205–249.
72. *Шпак, А. П.* Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. / А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова. — Киев: Академперіодика, 2004.
73. *Shilov, V. V.* Nanodiamonds as prospective fillers in polymers and inorganic sol-gel materials / V. V. Shilov, Yu. P. Gornz, V. I. Paldalko // Polymers of special applications, Radom: Radom University of Technology. — 2007, Poland. — P. 188–197.
74. *Шпак, А. П.* Влияние состава и условий синтеза боросиликатных золь-гель нанокомполитов на особенности их фрактальной структуры / В. П. Сорочинский, Ю. П. Гомза, И. Н. Цветкова [и др.] // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. : сб. науч. тр. / под ред. акад. А. П. Шпака. — Киев: Академперіодика, 2004. — Т. 2, № 3. — С. 895–900.
75. *Хамова, Т. В.* Золь-гель метод в технологии каталитических слоев топливных элементов / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Т. К. Звонарева [и др.] // Физ. проблемы водор. энергетики: Матер. IV Рос. конф. / СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2007. — С. 115–117.
76. *Giorgi, L.* Influence of the PTFE content in the diffusion layer of Low-Pt loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells / L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, [et al.] // Electrochimica Acta. — 1998. — V. 43, N. 24. — P. 3675–3680.
77. *O'Hayre, R.* A Sharp Peak in the Performance of Sputtered Platinum Fuel Cells at Ultralow Platinum Loading / R. O'Hayre, S.-J. Lee, S.-W. Cha [et al.] // J. Power Sources. — 2002. — V. 109, N. 2. — P. 483–493.
78. *Максимов, А. И.* Основы золь-гель технологии нанокомполитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров [и др.] — 2-е изд. — СПб.: ООО «Техномедиа»: Элмор, 2008. — 255 с.
79. *Devis, S. V.* Macro and microstructural characterization of silicon oxide-filled metal ion exchanged perfluorosulfonate membranes / S. V. Devis, K. A. Mauritz // Polymer Preprint. — 1992. — V. 33, N 2. — P. 363–364.
80. *Shilova, O. A.* Ways of Controlling Structure and Properties of Sol-Gel-Derived Hybrid Microand Nanocomposite Materials Ceramics and New Materials Forum. Techna Group series «Advances in Sciences and Technology» / O. A. Shilova. — 2006. — V. 45. — P. 793–798.
81. *Хамова, Т. В.* Золь-гель метод формирования силикатного покрытия на поверхности частиц порошка оксида алюминия / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, С. В. Хашковский // Техника и технол. силикатов. — 2006. — Т. 13, № 3. — С. 17–31.



82. *Gracheva, I. E.* AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors / I. E. Gracheva, Y. M. Spivak, V. A. Moshnikov // Eurocon-2009. International IEEE Conference, May 18–23, 2009 / Saint-Petersburg, Russia, 2009. — P. 1250–1253.
83. *Грачева, И. Е.* Анализ особенностей строения фрактальных нанокмпозитов на основе диоксида олова методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского фазового анализа / И. Е. Грачева, А. И. Максимов, В. А. Мошников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исслед. — 2009. — Вып. 10. — С. 16–23.
84. *Мошников, В. А.* Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов / В. А. Мошников, И. Е. Грачева, И. А. Проппин // Нанотехника. — 2011. — № 2. — С. 46–54.
85. *Мошников, В. А.* Исследование свойств наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом / В. А. Мошников, И. Е. Грачева, М. Г. Аньчков // Физика и химия стекла. — Т. 37, № 5. — 2011. — С. 38–50.
86. *Gracheva, I. E.* Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, E. V. Marraeva [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2012. — V. 358. — P. 433–439.
87. *Грачева, И. Е.* Сетчатые иерархические пористые структуры с электроадгезионными контактами / И. Е. Грачева, С. С. Карпова, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». — 2010. — № 8. — С. 27–32.
88. Net-like structured materials for gas sensors / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, S. S. Karpova [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2011. — V. 291, N 1.
89. *Грачева, И. Е.* Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. Естеств. и точ. науки. Физика. — 2009. — № 11 (79). — С. 100–107.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО СИНТЕЗУ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

### РАСЧЕТ СОСТАВОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КРЕМНЕЗОЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**И**сходные компоненты кремнезольей. Для создания покрытий на поверхности различных материалов используют золи, представляющие собой однородные подвижные жидкости без осадка и расслоения, обладающие пленкообразующей способностью. В большинстве случаев для получения стекловидных или стеклокерамических покрытий используют золи на основе следующих компонентов:

- тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;
- растворитель (как правило, простой спирт — этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , пропиловый  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  или бутиловый  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , а также ацетон  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{O})\text{—CH}_3$ );
- дистиллированная вода  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- катализатор (чаще всего минеральная кислота — соляная  $\text{HCl}$  или азотная  $\text{HNO}_3$ ).

В качестве легирующих компонентов могут использоваться:

- водорастворимые соли (нитраты, хлориды, ацетаты);
- кислоты (например, борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Составы многокомпонентных кремнезольей, которые используются для формирования стеклокерамических

Таблица П1

## Составы многокомпонентных кремнезелей

№ золя	Содержание стеклообразующих компонентов, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	CoO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	SrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
78	60	2	5	8	7	18	—	—	—	—
83	43	1	—	5	4	—	23	24	—	—
29	40	—	—	10	5	—	43	—	2	—
2010	46	23	—	—	—	—	—	—	—	31

Таблица П2

Данные измерений			Расчетные данные				
Масса мензурки, $m$ , г	Масса мензурки со 100 мл ТЭОС, $m_{\text{ТЭОС}}$ , г	Масса мензурки с гидролизатом, $m_{\text{гидр}}$ , г	Масса 100 мл ТЭОС, $x = m_{\text{ТЭОС}} - m$ , г	Масса гидролизата, $y = m_{\text{гидр}} - m$ , г	Масса SiO <sub>2</sub> , которую можно получить из 1 г гидролизата, $P_{\text{SiO}_2}$ , г	Масса SiO <sub>2</sub> , которую требуется получить по составу, $P_{\text{SiO}_2}$ по составу, г	Масса гидролизата, которая требуется для получения $P_{\text{SiO}_2}$ по составу $z_{\text{гидр}}$ , г
111,2	207,87	257	96,67	145,8	0,191	46	240,84

покрытий на термоэлектродных нихромовых сплавах, приведены в таблице П1.

**Расчет и приготовление модифицированных кремнезелей по двухстадийной методике.** В основе этой методики лежит двухстадийный гидролиз ТЭОС в кислой среде в присутствии модифицирующих неорганических соединений.

Процесс приготовления кремнезелей состоит из трех этапов.

1. Приготовление водно-спиртового раствора ТЭОС (кремнезоль первой стадии гидролиза ТЭОС — гидролизат). Для этого к 100 мл ТЭОС добавляют при интенсивном перемешивании 45 мл этилового спирта, 15 мл дистиллированной воды и две капли концентрированной азотной кислоты.

2. Приготовление водных растворов, содержащих модифицирующие неорганические компоненты, входящие

в состав кремнезоля. Такие растворы готовят смешиванием расчетного количества модифицирующих соединений и дистиллированной воды.

3. Приготовление многокомпонентного кремнезоля, модифицированного различными неорганическими соединениями (золь второй стадии гидролиза ТЭОС). Для этого смешивают расчетные количества гидролизата и водного раствора модифицирующих компонентов.

Ниже приведен пример расчета и приготовления кремнезоля для получения стеклокерамического покрытия состава  $23\text{CoO} \cdot 31\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 46\text{SiO}_2$  мас. % (табл. П1, состав № 2010).

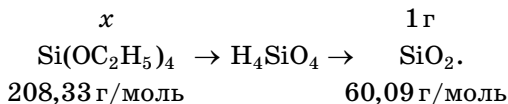
1. *Приготовление гидролизата.* Взять мензурку объемом 200 мл и взвесить ее. Вес мензурки записать в таблицу П2. Набрать в мензурку 100 мл ТЭОС и снова взвесить ее. Вес мензурки с ТЭОС записать в таблицу П2. С помощью мерного цилиндра емкостью 50 мл отмерить 45 мл этилового спирта, а с помощью мерного цилиндра емкостью 25 мл отмерить 15 мл дистиллированной воды. Отмеренные количества спирта и воды влить в мензурку с ТЭОС при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой. После этого с помощью микропипетки емкостью 0,1 мл добавить в полученную смесь две капли концентрированной азотной кислоты и снова тщательно перемешать стеклянной палочкой. Сразу после смешивания в полученной смеси наблюдается помутнение, которое исчезает спустя час, с образованием прозрачного раствора. Полученный таким образом кремнезоль первой стадии гидролиза взвесить вместе с мензуркой. Вес записать в таблицу П2, а затем перелить его в полиэтиленовую банку с крышкой и выдержать в течение суток перед дальнейшим использованием. Срок годности гидролизата при хранении в холодильнике составляет 1 месяц.

Масса диоксида кремния, которую можно получить из 1 г гидролизата, определяется по формуле

$$P_{\text{SiO}_2} = \frac{x}{3,467 \times (x + y)}, \quad (1)$$

где  $x$  — масса навески ТЭОС;  $y$  — суммарная масса навесок воды, спирта и азотной кислоты; 3,467 — константа, определяющая необходимое количество ТЭОС для полу-

чения 1 г  $\text{SiO}_2$ , с учетом того, что ТЭОС полностью гидролизуются с образованием кремниевой кислоты, после деструкции которой получается диоксид кремния:



Отсюда

$$x(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4) = \frac{1 \text{ г}(\text{SiO}_2) \times M(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)}{M(\text{SiO}_2)} = \frac{1 \times 208,33}{60,09} = 3,467 \text{ г.}$$

Подставляя в (1) необходимые данные, получаем

$$P_{\text{SiO}_2} = \frac{96,67}{3,467 \times (96,67 + 145,8)} = 0,191.$$

Зная массу  $\text{SiO}_2$ , которую можно получить из 1 г гидролизата, можно вычислить массу гидролизата ( $z_{\text{гидр}}$ ), которая необходима для получения диоксида кремния заданного состава  $23\text{CoO} \cdot 31\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 46\text{SiO}_2$  мас. % по формуле

$$z_{\text{гидр}} = \frac{46 \text{ г} \times 1 \text{ г}}{P_{\text{SiO}_2}} = \frac{46 \times 1}{0,191} = 240,84 \text{ г.}$$

2. *Приготовление водных растворов*, содержащих модифицирующие неорганические компоненты  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , входящие в состав кремнезоля. Для этого необходимо растворить  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде.

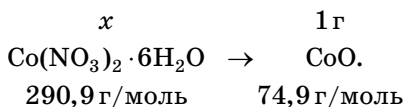
Масса нитратов алюминия  $x_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$  и кобальта  $x_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ , требуемых для получения соответствующих оксидов по заданному составу  $23\text{CoO} \cdot 31\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 46\text{SiO}_2$  мас. %, определяется по формулам:

$$x_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times P_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}; \quad (2)$$

$$x_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CoO}} \times P_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}, \quad (3)$$

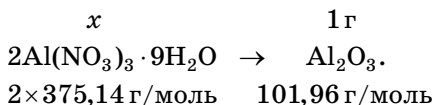
где  $P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $P_{\text{CoO}}$  — массы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoO}$ , которые требуется получить по составу;  $P_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$  и  $P_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$  — массы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые требуются для получения 1 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoO}$ , принимая, что  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  полностью гидролизуются и после деструкции образуют оксиды алюминия и кобальта:



Отсюда

$$\begin{aligned} x(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= \frac{1 \text{ г}(\text{CoO}) \times M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CoO})} = \\ &= \frac{1 \times 290,9}{74,9} = 3,88 \text{ г}, \end{aligned}$$



Отсюда

$$\begin{aligned} x(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) &= \frac{1 \text{ г}(\text{Al}_2\text{O}_3) \times M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \\ &= \frac{1 \times 2 \times 375,14}{101,96} = 7,36 \text{ г}. \end{aligned}$$

Масса воды для растворения кристаллогидратов нитратов алюминия ( $y_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ ) и кобальта ( $y_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ ), требуемых для получения соответствующих оксидов, определяется, исходя из растворимости используемых солей в 100 г воды, по формулам:

$$y_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = (x_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \times 100 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})) / S_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}; \quad (4)$$

$$y_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = (x_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times 100 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})) / S_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}; \quad (5)$$

где  $S_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$  и  $S_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$  — растворимость  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 100 г воды.

Подставляя в формулы (2)–(5) необходимые данные, получаем

$$x_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 31 \times 7,36 = 228,16 \text{ г};$$

$$x_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 23 \times 3,88 = 89,24 \text{ г};$$

$$y_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = (228,16 \times 100) / 63,7 = 358,18 \text{ г};$$

$$y_{\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = (89,24 \times 100) / 133,8 = 66,7 \text{ г}.$$

Исходные и расчетные данные сводятся в таблице ПЗ.

Для приготовления водных растворов  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  необходимо отвесить 228,16 г кристаллогидрата нитрата алюминия и 89,24 г кристаллогидрата нитрата кобальта. Затем надо взвесить в стеклянном стакане 358,18 г воды, требуемой для растворения  $\text{Al(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , всыпать в этот стакан навеску указанной соли и перемешивать содержимое стеклянной палочкой до полного растворения соли. Подобным образом следует растворить в 66,7 г воды навеску  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

3. *Приготовление кремнезоля, модифицированного  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .* Для этого необходимо смешать расчетные количества гидролизата и водных растворов кристаллогидратов нитратов алюминия и кобальта. Для приготовления устойчивого гомогенного многокомпонентного кремнезоля нужно строго придерживаться определенного порядка сливания компонентов, иначе возможно образование осадка. В [15] рекомендуется следующий порядок введения растворов азотнокислых солей в гидролизат (рис. П1).

Подбор исходных компонентов и условий приготовления кремнезольей требует специального исследования для каждого конкретного случая.

Таблица ПЗ

Исходные данные				Расчетные данные					
Масса оксидов, которую необходимо получить по составу		Растворимость солей в 100 г воды		Масса солей для получения 1г $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}$ , г		Масса солей для получения соответствующих оксидов по заданному составу		Масса воды для растворения требуемого количества солей	
$P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , г	$P_{\text{CoO}}$ , г	$S_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$	$S_{\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ , г	$P_{\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ , г	$x_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ , г	$x_{\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ , г	$y_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ , г	$y_{\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ , г
31	23	63,7	133,8	7,36	3,88	228,16	89,24	358,18	66,7

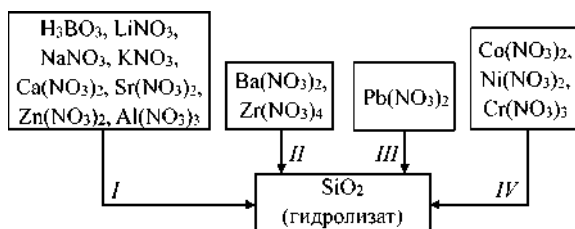


Рис. П1

Схема, иллюстрирующая порядок введения растворов азотнокислых солей в гидролизат

Для приготовления многокомпонентного кремнезоля, модифицированного  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , необходимо отвесить в стеклянном стакане 240,84 г гидролизата (см. табл. П2). Затем при непрерывном перемешивании гидролизата стеклянной палочкой влить в него сначала приготовленный ранее водный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times \times 9\text{H}_2\text{O}$ , а потом водный раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В результате получится прозрачный многокомпонентный кремнезоль, который надо перелить в полиэтиленовую банку с крышкой и выдержать при комнатной температуре в течение суток, после чего можно использовать для формирования покрытий. (Хранить модифицированный кремнезоль лучше в холодильнике, срок хранения 1 месяц.) Перед нанесением необходимо заранее вынуть кремнезоль из холодильника (за 30–60 мин, в зависимости от объема).

**Расчет и приготовление модифицированных кремнезоль по одностадийной методике.** В соответствии с этой методикой требуется предварительно приготовить вспомогательные растворы, к которым относятся:

- спиртовые растворы, содержащие модифицирующие неорганические компоненты, входящие в состав кремнезоля;
- водные растворы кислот разной нормальности.

Ниже приведен пример расчета и приготовления кремнезоль для получения стекловидного покрытия состава  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$  мас. %.

1. *Приготовление вспомогательного спиртового раствора, содержащего модифицирующий неорганический компонент  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , входящий в состав кремнезоля.* Навеску



борной кислоты 6,0000 г отвесить на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, а затем с помощью воронки перенести ее в мерную колбу емкостью 100 мл. (Воронку предварительно тщательно ополоснуть этиловым спиртом, чтобы на ее стенках не осталось следов борной кислоты.) Количество спирта в колбе не должно превышать 1/3 объема. Содержимое колбы размешать круговыми движениями (осторожно, чтобы не расплескать содержимое). Затем добавить в мерную колбу этиловый спирт так, чтобы содержимое достигло половины объема и снова размешать круговыми движениями. После этого закрыть колбу притертой пробкой. Одной рукой придерживая пробку, другой — дно колбы, осторожно взболтать содержимое до полного растворения борной кислоты. Если осадок не растворяется, допускается периодически помещать нижнюю часть колбы (примерно на треть или на половину) на 10–15 с в теплую воду (например, в водяной термостат с температурой 60°C). При этом не допускается перегревать колбу, поскольку пары могут вытолкнуть пробку.

Проводить операцию растворения с открытой пробкой также недопустимо вследствие интенсивного испарения содержимого и потерь соединений борной кислоты. По мере растворения борной кислоты надо осторожно доливать в колбу этиловый спирт. Окончательно долить спирт до метки желательно после 20-минутного термостатирования смеси в колбе при 20°C. В результате получится вспомогательный раствор, содержащий борную кислоту, который надо выдержать в мерной колбе при комнатной температуре не менее суток, после чего можно использовать для приготовления кремнезольей.

*2. Приготовление вспомогательного раствора соляной кислоты заданной нормальности.* Нормальность раствора обозначает количество грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора. (Грамм-эквивалентом вещества называется количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту (Э).) Для кислот:

$$\text{Э}_{\text{кислоты}} = \text{М}_{\text{кислоты}} / \text{число замещаемых в реакции атомов водорода.}$$

Нормальность обозначают буквой «N».

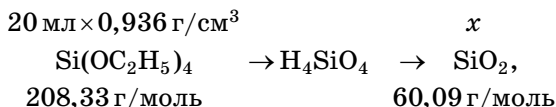
Ниже приведен пример расчета и приготовления 100 мл 0,25% -ного раствора HCl. Молекулярная масса соляной кислоты составляет 36,465 г/моль, а ее грамм-эквивалент, соответственно, 36,465. Плотность исходной 37% -ный HCl при 20°C равна 1,1837 г/см<sup>3</sup>. По таблице находим, что соляная кислота плотностью 1,1837 г/см<sup>3</sup> при 20°C содержит 438 г/л HCl. Для приготовления 1000 мл 0,25% -ного раствора HCl требуется  $36,465 \times 0,25 = 9,12$  г HCl. В 1000 мл исходной кислоты содержится 438 г HCl. Находим объем исходной соляной кислоты, необходимый для приготовления 1000 мл 0,25% -ного раствора соляной кислоты  $X = (1000 \times 9,12)/438 = 20,81$  мл.

Следовательно, чтобы приготовить 100 мл 0,25% -ного раствора соляной кислоты нужно 2,08 мл соляной кислоты.

Для приготовления 100 мл 0,25% -ного раствора HCl необходимо взять мерную колбу емкостью 100 мл и влить в нее дистиллированную воду на 1/3 объема. Затем с помощью пипетки емкостью 5 мл набрать 2,08 мл HCl и перенести этот объем в колбу с водой. Перемешать содержимое колбы круговыми движениями (осторожно, чтобы не расплескать). Затем добавить в мерную колбу воду так, чтобы довести содержимое колбы до половины ее объема и снова размешать круговыми движениями. Затем добавить воду почти до полного объема и снова размешать содержимое колбы круговыми движениями. После этого следует долить воду до метки и закрыть колбу притертой пробкой. В результате получится 0,25% -ный раствор HCl, который надо выдержать в мерной колбе при комнатной температуре не менее суток, после чего его можно использовать для приготовления кремнезольей.

3. *Приготовление борсодержащего кремнезоля.* Необходимо смешать расчетные количества растворителя, спиртового раствора, содержащего борную кислоту, 0,25% -ного раствора соляной кислоты и ТЭОС. В зависимости от того, какой толщины должны быть формируемые покрытия, кремнезоли готовят с разным содержанием ТЭОС, концентрация которого, как правило, варьируется от 1 до 20 об. %.

Рассчитаем массы компонентов, необходимых для приготовления 100 мл борсодержащего кремнезоля состава  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$  мас. % (с 20 об. % по ТЭОС). Вычислим массу диоксида кремния, которую можно получить из 20 мл ТЭОС принимая, что ТЭОС полностью гидролизруется с образованием кремниевой кислоты, после деструкции которой получается  $\text{SiO}_2$ :



где  $0,936 \text{ г/см}^3$  — плотность ТЭОС.

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} x(\text{SiO}_2) &= \frac{m(\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4) \times M(\text{SiO}_2)}{M(\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4)} = \\ &= \frac{20 \times 0,936 \times 60,09}{208,33} = 5,40 \text{ г.} \end{aligned}$$

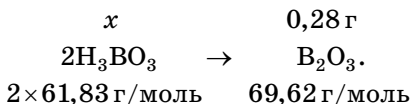
Теперь можно вычислить массу оксида бора, которая необходима для получения состава  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$  мас. %, исходя из следующей пропорции:

$$\begin{array}{l} 5,40 \text{ г} \text{ — } 95 \text{ мас. \% SiO}_2 \\ x(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ — } 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3. \end{array}$$

Отсюда

$$x(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{SiO}_2) \times 5 \text{ мас. \% (B}_2\text{O}_3)}{95 \text{ мас. \% (SiO}_2)} = \frac{50,4 \times 5}{95} = 0,28 \text{ г.}$$

Зная массу оксида бора, вычисляем массу борной кислоты, требуемой для ее получения, принимая, что  $\text{H}_3\text{BO}_3$  полностью гидролизуются и после деструкции, образуется  $\text{B}_2\text{O}_3$ :



Отсюда

$$x(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{m(\text{B}_2\text{O}_3) \times M(\text{H}_3\text{BO}_3)}{M(\text{B}_2\text{O}_3)} = \frac{0,28 \times 2 \times 61,83}{69,62} = 0,50 \text{ г.}$$

В 100 мл вспомогательного раствора содержится 6 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , следовательно, для введения в кремнезоль 0,50 г борной кислоты необходим следующий объем вспомогательного раствора  $P_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ :

$$P_{\text{H}_3\text{BO}_3} = (100 \times 0,5) / 6 = 8,33 \text{ мл.}$$

Для приготовления борсодержащего кремнезоля необходимо с помощью мерного цилиндра емкостью 50 мл отмерить 61,67 мл бутилового спирта и перелить его в стеклянную мензурку емкостью 200 мл. Затем с помощью мерного цилиндра емкостью 15 мл надо отмерить 8,33 мл спиртового раствора борной кислоты и перенести его в мензурку с бутиловым спиртом. Тщательно взболтать содержимое емкости круговыми движениями. С помощью мерного цилиндра емкостью 25 мл отмерить 10 мл 0,25%-ного водного раствора соляной кислоты и перенести его в мензурку с ранее приготовленной смесью. Снова тщательно взболтать содержимое емкости круговыми движениями. Далее с помощью мерного цилиндра емкостью 25 мл отмерить 20 мл ТЭОС и влить его в ранее приготовленную смесь. Тщательно взболтать содержимое мензурки круговыми движениями. В результате получится прозрачный борсодержащий кремнезоль, который надо перелить в емкость с плотно закрывающейся пластиковой пробкой и выдержать при комнатной температуре не менее суток. Хранить борсодержащий золь лучше в холодильнике. (Срок хранения — не менее одного месяца.) Перед нанесением необходимо заранее вынуть кремнезоль из холодильника (за 30–60 мин, в зависимости от объема).

### Практические задания.

1. Рассчитать и приготовить по двухстадийной методике модифицированный кремнезоль состава 29 (см. табл. П1).

2. Рассчитать и приготовить по одностадийной методике борсодержащий кремнезоль состава  $30\text{B}_2\text{O}_3 \times 70\text{SiO}_2$  мас. % с 10 об. % по ТЭОС.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

**ФОРМИРОВАНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ  
ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ПОДЛОЖЕК И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ  
С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО МИКРОСКОПА**

Цикл получения наноразмерных стекловидных покрытий (пленок) из кремнезольей включает четыре этапа:

1. Синтез и созревание кремнезольей.
2. Подготовка поверхности подложек.
3. Нанесение покрытий (пленок) на подложки методом центрифугирования.
4. Термическая обработка сформированных слоев.

На толщину, равномерность и структуру получаемых пленок влияют скорость вращения столика центрифуги, температура и влажность окружающей среды, вязкость используемых зольей и другие факторы.

Ниже приведен пример получения боросиликатных стекловидных пленок на поверхности кремниевых подложек из зольей двух составов:  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$  мас. % (20 об. % по ТЭОС) и  $30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  мас. % (10 об. % по ТЭОС) при разных температурах окружающей среды (комнатная и  $40^\circ\text{C}$ ).

Этап синтеза и созревания боросиликатных зольей реализуется так же, как описано в Лабораторной работе 1. Перед нанесением пленок на подложки золи необходимо заранее вынуть из холодильника (за 30–60 мин, в зависимости от объема) и профильтровать. Фильтровать можно через беззольные фильтры, предварительно промытые дистиллированной водой и небольшим количеством этилового спирта. Фильтр не должен содержать избытка растворителя, а должен быть лишь чуть смочен им.

Перед нанесением пленок необходимо подготовить поверхность подложек, т. е. обезжирить их и удалить все загрязнения. Для этого подложки промывают в разбавленном растворе плавиковой кислоты и тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Затем промывают этиловым спиртом и снова ополаскивают дистиллированной водой. Излишки воды, остающиеся на поверхности

**Рис. П2**

Установка для нанесения покрытий (пленок)  
из пленкообразующих растворов:

1 — корпус; 2 — ванна; 3 — столик-подложкодержатель;  
4 — нагревательный элемент; 5 — панель управления;  
6 — сенсорный дисплей; 7 — крышка ванны.

подложек, необходимо удалить (например, с помощью центрифуги).

Нанесение покрытий на подложки осуществляется на установке CP-60LN (рис. П2), предназначенной для формирования пленок заданной толщины из пленкообразующих органических и неорганических растворов на поверхностях пластин круглой и прямоугольной формы.

Для нанесения пленок подготовленная подложка помещается на столик-подложкодержатель с вакуумным присосом. С помощью сенсорного дисплея задаются скорость вращения столика центрифуги (2500 об/мин) и время выдержки (60 с), а также обеспечивается вакуум. Затем с помощью пипетки, через втулку-пробку на пластину наносится пленкообразующий раствор и запускается вращение центрифуги. После остановки центрифуги «отключают» вакуум и снимают пластину со столика. Установка позволяет формировать пленки при разных температурах окружающей среды (от комнатной до 50°C), что обеспечивается с помощью нагревательного элемента.

Термообработка полученных слоев проводится в печи. Основными факторами, определяющими режим термообработки, являются температура, длительность и газовая среда (воздух, инертная среда или кислородсодержащая среда). В нашем случае полученные пленки необходимо подвергнуть двухстадийной термообработке на воздухе сначала при 250°C с выдержкой в течение 15 мин, а затем при 500°C с выдержкой 15 мин.

Полученные пленки исследуются на пригодность для дальнейшего использования визуально — невооруженным глазом и с помощью оптического микроскопа. Визуально в первом приближении можно оценить толщину пленок по их интерференционной окраске (табл. П4).

Таблица П4

**Значения толщин покрытий (пленок) в зависимости от их интерференционной окраски**

Толщина, мкм	Порядок интерференции	Цвет
0,05	I	Бежевый
0,07		Коричневый
0,10		Темно-фиолетовый
0,12		Голубой
0,15		Металлический
0,18		Зеленый
0,20		Светло-золотой
0,22		Золотистый
0,25		Оранжевый
0,27		Красно-фиолетовый
0,30	II	Фиолетово-голубой
0,31		Голубой
0,32		Зелено-голубой
0,34		Светло-зеленый
0,35		Зеленый
0,36		Желтовато-зеленый
0,37		Зеленовато-желтый
0,39		Желтый
0,41		Светло-оранжевый
0,42		Телесно-розовый
0,44		Фиолетово-красный
0,46		Красно-фиолетовый

*Продолжение табл. П4*

Толщина, мкм	Порядок интерференции	Цвет
0,47	III	Фиолетовый
0,48		Голубовато-фиолетовый
0,49		Голубой
0,50		Голубовато-зеленый
0,52		Зеленый
0,54		Желтовато-зеленый
0,56		Зеленовато-желтый
0,57		Желтый
0,58		Светло-оранжевый
0,60		Телесно-розовый
0,63		Фиолетово-красный
0,68	IV	Голубоватый
0,72		Голубовато-зеленый
0,77		Желтоватый
0,80		Оранжевый
0,82		Желтовато-розовый
0,85		Светло-красно-фиолетовый
0,86	V	Фиолетовый
0,87		Голубовато-фиолетовый
0,89		Голубой
0,92		Голубовато-зеленый
0,95		Тусклый, желто-зеленый
0,97		Желтый, желтоватый
0,99		Оранжевый
1,00		Розовой гвоздики
1,02		Фиолетово-красный
1,05	VI	Красно-фиолетовый
1,06		Фиолетовый
1,07		Голубовато-фиолетовый
1,10		Зеленый



*Продолжение табл. П4*

Толщина, мкм	Порядок интерференции	Цвет
1,11	VI	Желто-зеленый
1,12		Зеленый
1,18		Фиолетовый
1,19		Красно-фиолетовый
1,21	VII	Фиолетово-красный
1,24		Розовый, оранжево-розовый
1,25		Оранжевый
1,28		Желтоватый

Качество полученных пленок оценивают с помощью оптического микроскопа исходя из основных свойств, которыми должны обладать пленки, используемые в технологии микроэлектроники:

- равномерность по толщине;
- целостность, или сплошность (отсутствие разрывов и трещин);
- гомогенность по структуре (отсутствие расслоений и кристаллических включений);
- прозрачность в видимой области света.

Перевод качественных характеристик в количественные осуществляется ранговым методом по пятибалльной порядковой шкале, специально разрабатываемой для покрытий (пленок), получаемых из кремнезольных разных составов.

В таблице П5 представлена шкала, разработанная для оценки качества пленок полученных из боросиликатных зольных.

Оценка полученных боросиликатных пленок в соответствии с таблицей П5 проводится двумя экспертами, а полученные результаты можно представить в виде таблицы П6.

Оптические изображения наглядно демонстрируют, что состав и температура окружающей среды существенно влияют на качество формируемых пленок. Видно, что

Таблица П5

**Порядковая шкала для оценки качества пленок,  
полученных на основе боросиликатных золей**

№ п/п	Наблюдения	Качественная оценка	Количественная оценка, в баллах
1	Пленка матовая, сеть трещин, крупные кристаллы	Плохо	1
2	Пленка матовая, россыпи мелких кристаллов	Удовлетворительно	2–3
3	Пленка однородная, прозрачная с отдельными включениями	Хорошо	4
4	Пленка однородная, прозрачная, без трещин и кристаллических включений	Очень хорошо	5

Таблица П6

**Результаты исследований качества пленок,  
полученных на основе боросиликатных золей**

Технологические условия получения пленок	Внешний вид пленок (оптическое изображение)	Толщина пленок $d$ , нм	Пленкообразующая способность (по шкале табл. П5)
1. Состав золя: $5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 95\text{SiO}_2$ мас. %		120	5
2. Температура окружающей среды при нанесении пленки: $T = (20 \pm 2^\circ\text{C})$			
1. Состав золя: $30\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ мас. %		—	3
2. Температура окружающей среды при нанесении пленки: $T = (20 \pm 2^\circ\text{C})$			
1. Состав золя: $30\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ мас. %		270	5
2. Температура окружающей среды при нанесении пленки: $T = 40^\circ\text{C}$			

из золя состава  $30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  мас. % не удастся получить однородную пленку при комнатной температуре, о чем свидетельствует наличие россыпей мелких кристаллов, а повышение температуры окружающей среды до  $40^\circ\text{C}$  позволяет добиться желаемого результата. Полученные пленки отличаются и по цвету, что отражает разницу в их толщинах. Таким образом, на основании визуальных и оптических исследований можно заключить, что для дальнейшего использования пригодны пленки, нанесенные из золя состава  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$  мас. % при комнатной температуре и из золя состава  $30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  мас. % при  $40^\circ\text{C}$ .

#### **Практические задания.**

1. Получить боросиликатные стекловидные пленки на поверхности кремниевых подложек из золь-гелей двух составов:  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$  мас. % (10 об. % по ТЭОС) и  $30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  мас. % (15 об. % по ТЭОС) при разных температурах окружающей среды (комнатная и  $40^\circ\text{C}$ ).

2. Визуально оценить качество полученных пленок невооруженным глазом и с помощью оптического микроскопа.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3**

#### **ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ ТИПА «КРЕМНЕЗОЛЬ — ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ» И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА**

Гетерогенные золь-гель системы типа «кремнезоль — высокодисперсный наполнитель» представляют собой суспензии, получаемые смешением многокомпонентных кремнезоль-гелей и высокодисперсных наполнителей: металлы и их оксиды; соединения типа  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; углеродные материалы (наноалмазы, углеродные нанотрубки). Такие системы многокомпонентны и сложны для синтеза. Это обусловлено трудностью формирования устойчивых суспензий высокодисперсных наполнителей в гелирующей среде неорганических полимеров и трудностью

получения однородных гелей без признаков седиментации. В то же время для воспроизводимого синтеза композиционных материалов на основе гетерогенных золь-гель систем необходимы однородные гели без признаков седиментации. На практике это достигается различными путями.

Во-первых, осуществляется подбор определенного соотношения компонентов гетерогенной золь-гель системы. Во-вторых, для обеспечения устойчивости суспензий, улучшения их реологических характеристик и регулирования скорости структурообразования в систему вводятся специальные органические и неорганические добавки. В-третьих, осуществляются внешние воздействия на систему (механическое перемешивание или ультразвуковое диспергирование). Для гетерогенных систем различных составов выбор оптимальных состава и условий получения устойчивых суспензий осуществляется экспериментально.

Ниже приведен пример экспериментального исследования гетерогенной золь-гель системы на основе кремнезоля, модифицированного  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (см. Лабораторную работу 1), и высокодисперсного наполнителя — оксидов алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с размером частиц 20–100 мкм.

Синтез гетерогенных золь-гель систем осуществляется путем смешивания приготовленного ранее модифицированного кремнезоля с порошком оксида алюминия в разных по массе соотношениях: 80:20, 60:30, 50:50, 20:80 для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 30:70, 50:50, 70:30, 80:20 для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . С этой целью в 8 стаканах емкостью 150 мл отвешиваются указанные массы кремнезоля. Затем отвешиваются 8 указанных навесок оксида алюминия и пересыпаются в стаканы с кремнезolem. Получаемые в результате суспензии интенсивно перемешиваются для обеспечения равномерного распределения порошковых частиц по всему объему кремнезоля и предотвращения их оседания. В процессе эксперимента используется ряд приемов гомогенизации: механическое перемешивание вручную (В) с помощью стеклянной палочки, механическое перемешивание с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре (ММ), а также при  $\sim 100^\circ\text{C}$  (ММН), ультразвуковое диспергиро-

вание (УЗД). При таких условиях все синтезированные гетерогенные золь-гель системы, спустя некоторое время, переходят в гели.

Для выбора оптимальных составов и условий получения однородных по структуре гелей осуществляются феноменологические наблюдения (без применения оптических средств) за состоянием синтезированных гетерогенных золь-гель систем. В процессе эксперимента изучается влияние соотношения компонентов и методов гомогенизации на свойства получаемых суспензий и гелей. Критерии для оценки суспензий — их подвижность и седиментационная устойчивость (наличие или отсутствие осадка); критерий для оценки гелей — их однородность (наличие или отсутствие видимой границы расслоения наполнителя и кремнезоля).

Оценка свойств гетерогенных золь-гель систем по этим критериям производится по порядковой шкале таблицы П7.

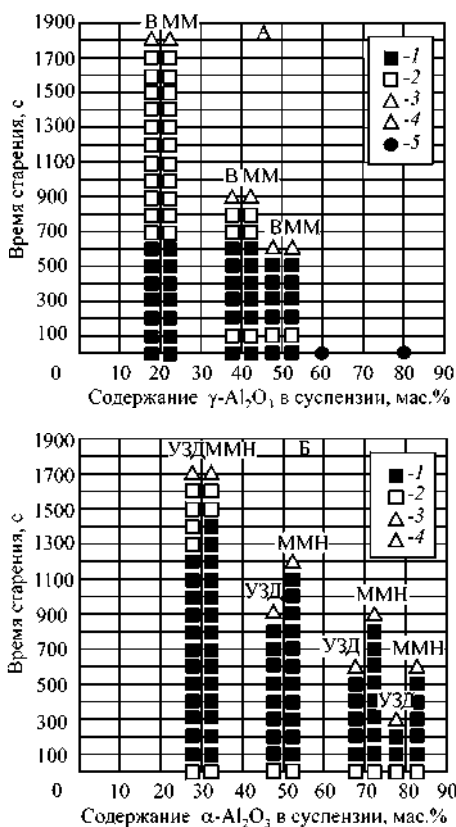
Оценка влияния перечисленных факторов в соответствии с таблицей П7 проводится двумя экспертами, а полученные результаты можно представить в виде гистограмм (рис. П3).

Полученные гистограммы наглядно демонстрируют, влияние кристаллической модификации  $Al_2O_3$  на седиментационную устойчивость исследуемых гетерогенных золь-гель систем, и, как следствие, возможность получения го-

Таблица П7

**Порядковая шкала для оценки свойств гетерогенных золь-гель систем**

№ п/п	Феноменологические наблюдения		Качественная оценка	Количественная оценка, в баллах
	суспензии	гели		
1	Суспензия с осадком	Неоднородный	Плохо	1–2
2	Порошок	Порошок	Удовлетворительно	3
3	Устойчивая суспензия без осадка	Однородный	Хорошо	4–5



могенных гелей. Суспензии типа «модифицированный кремнезоль —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » наиболее устойчивы и способны формировать однородные гели при содержании дисперсной фазы 50 мас.% в процессе механического перемешивания (В или ММ).

В то время как из неустойчивых суспензии типа «модифицированный кремнезоль —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » однородные гели образуются при достижении концентрации оксида алюминия в золе 50–80 мас. % только в процессе совместных механических и термических ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) воздействий (ММН или УЗД).

#### **Практическое задание.**

Получить устойчивую гетерогенную золь-гель систему типа «модифицированный кремнезоль (состав № 83, см. табл. 1) — оксид хрома» и выбрать оптимальные условия синтеза.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4**

### **РАСЧЕТ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ФОСФОСИЛИКАТНЫХ ЗОЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ГЕЛЕЙ**

**Исходные компоненты зольей.** Для приготовления протонпроводящих гелей используют золи, представляющие собой однородные подвижные жидкости без осадка и расслоения, которые обладают высокой скоростью гелеобразования, что достигается введением большого количества протонпроводящего компонента (кислоты: ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и другие, а также их смеси).

В большинстве случаев для получения протонпроводящих нанокompозитов (гелей) используют золи на основе следующих компонентов:

- тетраэтиловый эфир ортокремневой кислоты, или сокращенно тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;
- растворитель (как правило, простой спирт — этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  или бутиловый  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ );
- дистиллированная вода  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- протонпроводящий компонент — ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- катализатор (чаще всего минеральные кислоты, например, соляная  $\text{HCl}$ ).

В качестве модифицирующих компонентов могут использоваться:

- полимеры из класса полиионенов и полиимидов;
- дисперсные наполнители (наноалмазы детонационного синтеза, нанотрубки).

Содержание ортофосфорной кислоты в золях, используемых для получения гелей, должно превышать 45 мас. %.

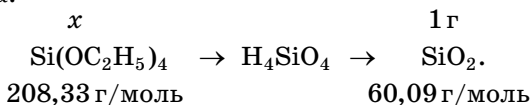
Ниже приведен пример расчета и приготовления фосфоросиликатного золя для получения протонпроводящего геля состава  $58\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 42\text{SiO}_2$  мас. %.

Массы ТЭОС ( $x_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$ ) и ортофосфорной кислоты ( $x_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ), требуемые для получения соответствующих оксидов по заданному составу  $58\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 42\text{SiO}_2$  мас. %, определяются по формулам:

$$x_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} = P_{\text{SiO}_2} \times P_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}; \quad (6)$$

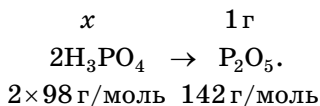
$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = P_{\text{P}_2\text{O}_5} \times P_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \quad (7)$$

где  $P_{\text{SiO}_2}, P_{\text{P}_2\text{O}_5}$  — масса  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которые требуется получить по составу;  $P_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$  и  $P_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  — масса  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , которые требуются для получения 1 г  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , принимая, что  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  полностью гидролизуются и после деструкции образуют оксиды кремния и фосфора:



Отсюда

$$\begin{aligned} x(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4) &= \frac{m(\text{SiO}_2) \times M(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)}{M(\text{SiO}_2)} = \\ &= \frac{1 \times 208,33}{60,09} = 3,467 \text{ г}, \end{aligned}$$



Отсюда

$$x(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{P}_2\text{O}_5) \times M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{1 \times 2 \times 98}{142} = 1,38 \text{ г}.$$



Подставляя в формулы (6) и (7), необходимые данные, получаем

$$x_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} = 42 \times 3,467 = 145,61 \text{ г};$$

$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 58 \times 1,38 = 80,04 \text{ г}.$$

Для приготовления фосфоросиликатного золя необходимо отвесить в стеклянном стакане емкостью 500 мл 145,61 г ТЭОС. Затем отвесить в мензурке емкостью 200 мл 140 г этилового спирта, а в мензурке емкостью 100 мл 60 г воды и влить эти компоненты в стакан с ТЭОС при непрерывном помешивании стеклянной палочкой. В полученную смесь с помощью пипетки емкостью 1 мл добавить 0,5 мл соляной кислоты и тщательно перемешать. Затем отвесить в стеклянном стакане емкостью 200 мл 80,04 г ортофосфорной кислоты, влить ее тонкой струйкой в полученный ранее раствор и перемешать стеклянной палочкой до полного растворения. В процессе перемешивания будет происходить сильный разогрев смеси, и в течение 3 мин произойдет переход образующегося золя в гель. Перед дальнейшим использованием гель необходимо высушить в мягких условиях (на воздухе в вакуумном термостате при 80°C).

#### **Практическое задание.**

Рассчитать и приготовить фосфоросиликатный золь для получения протонпроводящего геля состава  $65\text{P}_2\text{O}_5 \times \times 35\text{SiO}_2$  мас. %.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

# НАНООБЪЕКТЫ, ИХ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ<sup>1, 2</sup>

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
1	Наночастицы	Твердые объекты с внешними размерами во всех трех измерениях в нанодиапазоне (приблизительно от 1 нм до 100 нм). Если размеры объекта в разных измерениях отличаются значительно (более 3 крат), то к таким объектам применяются термины «наностержень» или «нанопластина» вместо термина «наночастица». Общие характеристики частиц:	
		средний размер частиц и распределение частиц	ПЭМ, РЭМ, СКР
		средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам	ПЭМ, РСА-УЛ
		степень агломерирования частиц (слабое агломерирование — связь частиц слабыми связями типа сил Ван-дер-Ваальса, сильное агрегирование характеризуется сильными межчастичными связями)	ПЭМ, РЭМ

<sup>1</sup> В основу таблицы положен материал, подготовленный корпорацией «РОСНАНО»: «Номенклатура нанопродукции, подлежащей сертификации в системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии «наносертифика» ([http://www.nanonewsnet.ru/files/RNT\\_izveshenie\\_0.doc](http://www.nanonewsnet.ru/files/RNT_izveshenie_0.doc)), при некоторой коррекции научных терминов.

<sup>2</sup> Перечень используемых сокращений приведен после таблицы.

*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование бъекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
1	<b>Наночастицы</b>	удельная площадь поверхности	Метод БЭТ
		химический состав объема частиц	РФА, ОЭС
		состав по сечению частиц для частиц неоднородного состава типа «ядро в оболочке»	ОЭС, ВИМС, ЭДРА
		морфология частиц	ПЭМ, РЭМ, РФЭС, РЭС, ОЭС, МУНР, РСА, РФА, ТГ, ВИМС
		химический состав поверхности	
		кристаллическая структура	
		содержание влаги и других адсорбатов	
1.1	<b>Наночастицы металлические</b>	Из металлов (сплавов). В частности, титана, железа, меди, алюминия, золота, серебра — для катализа, медицины и других применений. Наряду с общими характеристиками по п. 1, могут характеризоваться:	
		степенью окисления	ТГ, ДТА
		условиями воспламеняемости	
1.2	<b>Наночастицы оксидов</b>	Из оксидов алюминия, титана, железа, цинка, циркония и других, используемых, например, для формирования объемной оксидной керамики и покрытий, в полировочных составах, в косметических составах. Наряду с общими характеристиками по п. 1, могут дополнительно характеризоваться:	
		стабильностью фазовых состояний	ТГ, ДТА

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
1.3	<b>Наночастицы бескислородной керамики</b>	На основе карбидов, нитридов, силицидов и других соединений, используемых, например, для формирования объемной бескислородной керамики и покрытий, в полировочных составах, в антифрикционных составах. Наряду с общими характеристиками по п. 1, могут дополнительно характеризоваться:	
		стабильностью фазовых состояний	РФЭС, ТГ, ДТА
		степенью окисления	
2	<b>Квантовые точки</b>	Наночастицы, как правило, — полупроводниковые (кремний, сульфид цинка и др.) или металлические, проявляющие размерную зависимость электронных и оптических свойств, благодаря эффекту квантования. Наряду с общими характеристиками по п. 1, могут дополнительно характеризоваться:	
		спектрами люминесценции	ФЛ, КЛ
		электронной структурой объема	ОЭС, РФЭС, РЭС
		электронной структурой поверхности	
3	<b>Нано-порошок</b>	Масса из сухих наночастиц, характеризующаяся, наряду с общими характеристиками по п. 1 (и дополнительным по пп. 1.1, 1.2, 1.3), еще и следующими характеристиками:	
		сыпучестью (текучестью)	Метод равновесного угла

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
3	<b>Нано-порошок</b>	насыпной плотностью	Метод взвешивания стандартного объема
		содержанием влаги и других адсорбатов	ТГ, ВИМС
		цветом	Метод сравнения
4	<b>Ультра-дисперсный алмаз</b>	Наночастицы алмаза (обычно производятся детонационным синтезом). Наряду с характеристиками по пп. 1.3 и 3 дополнительно характеризуются:	
		термодинамическими условиями стабильности (температура, давление), фрактальными характеристиками	ДТА, ТГ, Фурье-ИКС, РСНРМ, МУРПСИ, МУРР, МУНР
5	<b>Аэрогель</b>	Нанопористое и низкоплотное (менее 5 мг/см <sup>3</sup> ) фрактальное твердое тело, характеризующееся, наряду с общими характеристиками по п. 1 и дополнительными по пп. 1.1, 1.2, 1.3, еще и следующей характеристикой:	
		кажущаяся плотность	Метод гидростатического взвешивания
6	<b>Аэрозоль нано-размерный</b>	Метастабильная взвесь твердых или жидких наночастиц в газе (обычно частицы имеют широкий спектр распределения по размерам примерно от 1 нм до 100 мкм). Наряду с общими характеристиками по п. 1 и дополнительными по пп. 1.1, 1.2, 1.3, характеризуется следующими параметрами:	
		прозрачностью	Метод фотометрии проходящего света
		цветом	Метод сравнения

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
7	<b>Коллоиды (коллоидные системы)</b>	Коллоидная система, иначе — дисперсная система — система, в которой дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 1000 нм, распределены в другой фазе, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию и именуемой дисперсионной средой. Дисперсной фазой могут быть наностержни, нановолокна, нанопластины, нанотрубки, диспергированные и распределенные в жидкости. Наряду с общими характеристиками по п. 1 и дополнительными по пп. 1.1, 1.2, 1.3, характеризуется следующими параметрами:	
		диспергируемостью лярной жидкости	Метод ζ-потенциала
		вязкостью (текучестью)	Метод вискозиметрии
		параметром pH	Метод pH
		цветом	Метод сравнения
		прозрачностью	Метод фотометрии проходящего света
8	<b>Наностержень</b>	Прямой твердый нанобъект с двумя подобными внешними размерами в нанодиапазоне и третьим размером много большим двух других (более 3 крат) (большой размер — не обязательно из нанодиапазона; сечение наностержня может иметь любую форму, оставаясь в диапазоне наноразмеров)	

*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
8	<b>Нано-стержень</b>	Общие характеристики:	
		средний поперечный размер наностержней и распределение по размерам	ПЭМ, РЭМ
		средняя длина наностержней и распределение длин по размерам	ПЭМ, РЭМ
		среднее аспектное отношение и его распределение	ПЭМ, РЭМ
		средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам	ПЭМ, РЭМ
		степень агломерирования частиц (слабое агломерирование — связь частиц слабыми связями типа сил Ван-дер-Ваальса, сильное агрегирование характеризуется сильными межчастичными связями)	ПЭМ, РЭМ
		удельная площадь поверхности	Метод БЭТ
		химический состав объема частиц	РФА, РФ, ОЭС
		кристаллографическая анизотропия	РСА
		химический состав поверхности	ОЭС
		функционализация поверхности	РФЭС, РЭС
9	<b>Нано-волокно</b>	Гибкий длинномерный объект с формой наностержня (типами нановолокна являются также нановискер и нанопроволока). Характеристики по п. 8	См. п. 8

*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
10	<b>Нано-провода</b>	Проводящее или полупроводящее нановолокно. Наряду с общими характеристиками по п. 8 дополнительно характеризуется:	
		проводимостью вдоль большого размера	ФП
11	<b>Углеродное нановолокно</b>	Углеродные нити (длинномерные объекты) с поперечным размером в нанометровом диапазоне. Наряду с общими характеристиками по п. 9, дополнительно характеризуется:	См. п. 9
		проводимостью вдоль большого размера	ФП
12	<b>Углеродная нанотрубка</b>	Нанотрубка, состоящая из одного слоя атомов углерода, называется однослойной, состоящая из многих слоев — многослойной. Общие характеристики нанотрубок:	
		средняя длина нанотрубок и распределение длин по размерам	РЭМ, ПЭМ, ДРС, НДРС
		средний внутренний и внешний диаметр нанотрубок и распределение по размерам	ПЭМ, РСНРМ
		среднее аспектное отношение и его распределение	ПЭМ
		толщина стенки	ПЭМ
		количество одноатомных слоев	ПЭМ, ИК-ФЛС, УФ-ИКС
		химическая чистота, наличие катализатора	ТГ, ГХ, ВИМС, ЭДРА
		структурная чистота продукта — присутствие других углеродных форм	РЭМ, ПЭМ



*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
12	<b>Углеродная нанотрубка</b>	симметрия нанотрубки	ПЭМ, ИК-ФЛС, УФ-ИКС
		степень агломерируемости	ПЭМ
		химический анализ поверхности	РФЭС, РСНРМ, Фурье-ИКС
		функционализация поверхности	Фурье-ИКС, ПЭМ
		структура концов: закрытые или открытые	ПЭМ
13	<b>Неорганическая нанотрубка</b>	Нанотрубка по п. 12, состоящая не из углеродных атомов. Характеристика нанотрубок по п. 11	См. п. 12 См. п. 11
14	<b>Нанопластина</b>	Нанообъект с толщиной в нанодиапазоне и двумя другими, много большими размерами (более 3 крат) (большие размеры не обязательно из нанодиапазона). Общие характеристики:	
		средний размер нанопластин в плоскости и распределение по размерам	ПЭМ, РЭМ
		средняя толщина нанопластин и распределение толщин по размерам	
		среднее аспектное отношение и его распределение	
		средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам	
		степень агломерирования нанопластин	ПЭМ, РЭМ
		удельная площадь поверхности	Метод БЭТ
		химический состав объема частиц	РФА, ОЭС
		кристаллографическая анизотропия	РСА

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
14	<b>Нано-пластина</b>	химический состав поверхности	ЭДРА, ОЭС, ВИМС
		функционализация поверхности	РФЭС, РЭС
		содержание влаги и других адсорбатов	Фурье-ИКС, РСНРМ, ОЭС, РФЭС, РЭС, ТГ
15	<b>Наноструктурный материал</b>	Компактный материал, состоящий из кристаллитов (зерен) размером приблизительно до 100 нм (наноматериалы могут проявлять свойства, отличающиеся от материалов без наноструктурных особенностей). Общие характеристики:	
		кристаллическая структура	РЭМ, ПЭМ
		морфология кристаллитов (зерен)	АСМ, РЭМ
		средний размер кристаллитов (зерен) и их распределение по размерам	РЭМ, АСМ, РСА-УЛ
		элементный (химический) состав	ОЭС, ВИМС, ЭДРА
		степень однородности элементного состава по объему материала	ЭДРА
		термическая стабильность наноразмерной структуры	ТГ, ДТА
		кажущаяся плотность	Метод гидростатического взвешивания
		пористость	Метод адсорбционной и/или ртутной порометрии
		цвет	Метод сравнения
		прозрачность	Метод фотометрии проходящего света

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование бъекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
15.1	<b>Нано-структурный материал, металлический</b>	Из металлов (сплавов), в частности, железа, титана, меди, алюминия, никеля для конструкционных, медицинских, электротехнических, магнитных и других применений. Наряду с общими характеристиками по п. 15, могут характеризоваться: Механические свойства:	
		твердость, микротвердость по Виккерсу	Индентирование $H_V$ Индентирование Е Испытания на разрыв
		упругие модули	
		прочность на разрыв	
		предел текучести	
		пластичность	
		термическая стабильность механических свойств	Испытания на разрыв при повышенных температурах
		износостойкость в парах трения	Испытания пар трения под нагрузкой
		Электрические и магнитные свойства:	
		электропроводность от температуры	4-контактный метод Метод магнитометрии
		магнитная проницаемость	
		индукция насыщения	
		коэрцитивная сила	
15.2	<b>Нано-структурный материал, керамический</b>	На основе оксидов, карбидов, нитридов, силицидов и других соединений, используемых, например, для конструкционных, медицинских, электрических и оптических применений. Наряду с общими характеристиками по п. 15, могут дополнительно характеризоваться механическими и электрическими магнитными свойствами	

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
15.2	<b>Нано-структурный материал, керамический</b>	Механические свойства:	
		твёрдость, микротвёрдость по Виккерсу;	Индентирование $H_V$
		прочность на изгиб	Испытания на изгиб
		трещиностойкость	Индентирование $K_{IC}$
		упругие модули	Индентирование $E$
		термическая стабильность механических свойств	Испытания на изгиб при повышенных температурах
		износостойкость в парах трения	Испытания пар трения под нагрузкой
		Электрические и магнитные свойства:	
		электропроводность в зависимости от температуры	4-контактный метод
		магнитная проницаемость	Метод импедансной спектроскопии
		диэлектрическая проницаемость	Метод магнитометрии
		электрическая прочность	Метод импедансной спектроскопии
		индукция насыщения	Электрические испытания
		коэрцитивная сила	Метод магнитометрии
16	<b>Нано-композит</b>	Наноматериал, состоящий из двух или большего числа фаз, в котором хотя бы одна фаза имеет средний размер кристаллитов (зерен) в нанодиапазоне. Наряду с общими характеристиками по п. 15, может характеризоваться:	
		количественным составом фаз, составляющих нанокомпозит	АСМ-ФК, РФА/РСА, ЭДРА
		средним размером кристаллитов фаз, составляющих нанокомпозит	РФА/РСА, АСМ-ФК, ЭДРА, РСА-УЛ, РЭМ

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний <sup>2</sup>
16	<b>Нано-композит</b>	степенью однородности распределения наноразмерных фаз в композитном материале	АСМ-ФК, ЭДРА
		совместимостью наноразмерной усиливающей фазы в матрице композитного материала	РЭМ, ПЭМ, ДТА, ТГ
16.1	<b>Металломатричный нанокompозит (ММНК)</b>	Нанокompозит на основе металлической матрицы (из железа, титана, меди, алюминия, никеля и других металлов и сплавов) и распределенных в ней фаз из керамики или металлов (сплавов). ММНК используются, например, для конструкционных, медицинских, электрических и магнитных применений. Наряду с общими характеристиками по п. 16, ММНК могут дополнительно характеризоваться свойствами по п. 15.1	См. пп. 16 и 15.1
16.2	<b>Керамоматричный нанокompозит (КМНК)</b>	Нанокompозит на основе керамической матрицы (из оксидов, карбидов, нитридов, силицидов и других соединений) и распределенных в ней фаз из керамики или металлов (сплавов). КМНК используются, например, для конструкционных, медицинских, электрических и оптических применений. Наряду с общими характеристиками по п. 16, нанокompозиты могут дополнительно характеризоваться свойствами по п. 15.2	См. пп. 16 и 15.2
16.3	<b>Полимерматричный нанокompозит (ПМНК)</b>	Нанокompозит на основе полимерной матрицы и распределенных в ней фаз из керамики или металлов (сплавов). ПМНК используются, например, для конструкционных, медицинских, электрических и магнитных применений.	

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
16.3	<b>Полимер-матричный нанокомпозит (ПМНК)</b>	Наряду с общими характеристиками по п. 16, ПМНК могут дополнительно характеризоваться свойствами по п. 15.1 и также:	
		химической структурой полимера	РСНРМ, УФ-ИКС, ИК-ФЛС
		длиной полимерных молекул	ГХ
17	<b>Нано-размерные тонкие пленки или покрытия</b>	Пленки или покрытия на поверхности твердого тела, подложке, с толщиной в нанометровом диапазоне и/или с наноразмерной кристаллической структурой могут характеризоваться следующими параметрами:	
		толщиной покрытия	РЭМ, ВИМС, ЭДРА
		неоднородностью материала по толщине	
		химическим составом покрытия	ОЭС, ВИМС, ЭДРА
		фазовым составом покрытия	РФА/РСА, АСМ-ФК, РСА-УЛ
		химическим составом поверхности	ОЭС
		прочностью сцепления с подложкой	Адгезионные испытания
		пористостью покрытия	РЭМ
		микроструктурой покрытия и интерфейса с подложкой	РЭМ, АСМ-ФК
		микротвердостью покрытия	Идентификация Н <sub>v</sub> Идентификация К <sub>1с</sub>
		трещиностойкостью покрытия	
		износостойкостью покрытия	
		электропроводностью покрытия	Идентификация Н <sub>v</sub> Идентификация К <sub>1с</sub>
		электрической прочностью покрытия	Метод импедансной спектроскопии. Электрические испытания

*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
18	Наночип	Интегрированная электронная, фотонная или жидкостная функциональная система с наномасштабными особенностями, формируемая на подложке. Может иметь как многослойную пленочную, так и поверхностно-распределенную наноструктуру. Наряду с общими характеристиками по п. 18, наночип может дополнительно характеризоваться:	
		пространственными параметрами многослойной или поверхностно-распределенной структуры	РЭМ, АСМ-ФК, РФА/РСА, ВИМС, ЭДРА, методы измерения ВАХ, светового потока, АСМ, метод фотометрии, метод спектрофотометрии, метод пространственной фотометрии
		эффективностью преобразования или передачи энергии	
		электрическими параметрами структур	
		плотностью излучаемого светового потока при оптимальной электролюминесценции	
		спектральным составом излучаемого света	
		пространственной диаграммой направленности излучения	
19	Электрод-электролитные наноразмерные структуры (ЭЭНС)	Многослойная система, содержащая средний ион-проводящий слой и примыкающие к нему электрон-проводящие слои с наноразмерной и высокопористой структурой вблизи интерфейса «электрод — электролит». Наномасштабные особенности интерфейса обеспечивают высокую эффективность топливных элементов, аккумуляторов и других электрохимических устройств.	

Продолжение табл.

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
19	<b>Электрод-электролитные наноразмерные структуры (ЭЭНС)</b>	ЭЭНС может характеризоваться следующими существенными параметрами:	
		толщиной слоев электролита и электродов	РЭМ, АСМ
		неоднородностью материала по толщине слоев	ЭДРА, ВИМС
		фазовым и элементным составом слоев	РФА/РСА, АСМ-ФК, ЭДРА
		фазовым и элементным составом интерфейса «электрод — электролит»	ЭДРА, ВИМС
		прочностью сцепления «электрод — электролит»	Адгезионные испытания
		пористостью электродных слоев, степенью неоднородности пористости	РЭМ, АСМ, метод гидростатического взвешивания
		газоплотностью электролита	Испытание на газопроницаемость
		микроструктурой электродов, электролита и интерфейса	РЭМ, ЭДРА
		микротвердостью электролита	Идентификация $H_v$
		трещиностойкостью электролита	Идентификация $K_{Ic}$
		электропроводностью электролита и электродов	4-контактный метод, метод импедансной спектроскопии
		числом переноса слоя электролита	Идентификация $H_v$
		среднеповерхностным сопротивлением ЭЭНС, вкладками отдельных слоев	Идентификация $K_{Ic}$
		вольт-амперными и мощностными характеристиками ЭЭНС для возможных рабочих режимов	Метод импедансной спектроскопии, испытания под рабочей нагрузкой
		предельными плотностями генерируемых токов для рабочих режимов ЭЭНС	Испытания под рабочей нагрузкой
		стабильностью рабочих	Ресурсные испытания под рабочей нагрузкой



*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
20	<b>Нано-кластер</b>	Ковалентно или не ковалентно связанная группа атомов или молекул, размер которой обычно лежит в диапазоне нескольких нанометров	
		Общие характеристики	
		тип и структура составляющих кластеры атомов или молекул	Фурье-ИКС, РСНРМ, ВИМС, МУНР
		количество атомов или молекул в кластере	Фурье-ИКС, РСНРМ
		форма кластера	ПЭМ
		структура кластера	МУРРСИ, МУРР
		средний размер кластера и распределение кластеров по размерам	ПЭМ
		химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов	Фурье-ИКС, МУНР
		симметрия кластера	Фурье-ИКС
		степень агломерируемости кластеров	ПЭМ, РЭМ
		люминесцентные характеристики нанокластеров	ФЛ, КЛ
21	<b>Мицелла</b>	Агрегат из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), диспергированных в жидкости. Молекулы ПАВ часто отделены внутри гидрофильных и гидрофобных областей. Мицеллы обычно имеют форму сферы, однако могут быть также в форме стержней или червеподобными. Общие характеристики мицелл:	
		тип и структура составляющих мицеллу ПАВ	ГХ, Фурье-ИКС, МУНР
		тип жидкости-	ГХ, ВИМС

*Продолжение табл.*

№ п/п	Наименование объекта	Характеристики объекта	Методы измерений, испытаний*
21	<b>Мицелла</b>	количество молекул ПАВ в мицелле	Фурье-ИКС, МУНР
		форма мицелл	ПЭМ, Фурье-ИКС
		структура мицелл	МУРРСИ, МУРР
		средний диаметр мицелл и их распределение по размерам	ПЭМ
		химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов	Фурье-ИКС, МУНР
		симметрия мицелл	ПЭМ
		степень агломерируе-	ПЭМ, СКР, метод $\zeta$ -потенциала
22	<b>Фуллерен</b>	Плотная закрытая структура, содержащая более 20 атомов углерода, состоящая полностью из углеродных атомов с тремя связями. Фуллерен с 60 атомами углерода (C60) имеет структуру поверхности футбольного мяча. Общие характеристики фуллеренов:	
		количество атомов углерода в фуллерене	Фурье-ИКС, РСНРМ
		средний диаметр фуллерена	ПЭМ
		химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов	ОЭС
		структурная чистота продукта — присутствие фуллеренов разного размера и других углеродных форм	Фурье-ИКС, РСНРМ
		симметрия фуллеренов	РФА/РСА
		степень агломерируе-	ПЭМ
		функционализация поверхности	Фурье-ИКС, РСНРМ

**ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ**

- АСМ — атомно-силовая микроскопия.  
АСМ-ФК — атомно-силовая микроскопия в режиме фазового контраста.  
ВИМС — вторичная ионная масс-спектрометрия.  
ГХ — газовая хроматография.  
ДРС — динамическое рассеяние света.  
ДТА — дифференциально-термический анализ.  
ИК-ФЛС — инфракрасная-фотoluminesцентная спектроскопия.  
Индентирование  $H_v$  — индентирование для определения микротвердости  $H_v$ .  
Индентирование  $K_{1C}$  — индентирование для определения трещиностойкости  $K_{1C}$ .  
Индентирование  $E$  — индентирование для определения упругого модуля  $E$ .  
КЛ — катодoluminesценция.  
Метод БЭТ — метод Брунауэра — Эммета — Теллера.  
МУНР — малоугловое нейтронное рассеяние.  
МУРР — малоугловое рентгеновское рассеяние.  
МУРСИ — малоугловое рентгеновское рассеяние синхротронного излучения.  
НДРС — неполяризованное динамическое рассеяние света.  
ОЭС — оже-электронная спектроскопия.  
ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия.  
РСНРМ — рамановская спектроскопия низкочастотных радиальных мод.  
РСА — рентгеноструктурный анализ.  
РСА-УЛ — рентгеноструктурный анализ в режиме уширения линий.  
РФА — рентгенофазовый анализ.  
РФ — рентгеновская флуоресценция.  
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.  
РЭМ — растровая электронная микроскопия.  
РЭС — рентгеноэлектронная спектроскопия.  
СКР — спектроскопия корреляционного рассеяния.  
ТГ — термогравиметрия.  
УФ-ИКС — ультрафиолетовая-инфракрасная спектроскопия.  
ФП — фотопроводимость.  
Фурье-ИКС — Фурье инфракрасная спектроскопия.  
ФЛ — фотoluminesценция.  
ЭДРА — энерго-дисперсионный рентгеновский анализ.

**ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ**

- АСМ — атомно-силовая микроскопия.  
АСМ-ФК — атомно-силовая микроскопия в режиме фазового контраста.  
ВИМС — вторичная ионная масс-спектрометрия.  
ГХ — газовая хроматография.  
ДРС — динамическое рассеяние света.  
ДТА — дифференциально-термический анализ.  
ИК-ФЛС — инфракрасная-фотoluminesцентная спектроскопия.  
Индентирование  $H_v$  — индентирование для определения микротвердости  $H_v$ .  
Индентирование  $K_{1C}$  — индентирование для определения трещиностойкости  $K_{1C}$ .  
Индентирование  $E$  — индентирование для определения упругого модуля  $E$ .  
КЛ — катодoluminesценция.  
Метод БЭТ — метод Брунауэра — Эммета — Теллера.  
МУНР — малоугловое нейтронное рассеяние.  
МУРР — малоугловое рентгеновское рассеяние.  
МУРСИ — малоугловое рентгеновское рассеяние синхротронного излучения.  
НДРС — неполяризованное динамическое рассеяние света.  
ОЭС — оже-электронная спектроскопия.  
ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия.  
РСНРМ — рамановская спектроскопия низкочастотных радиальных мод.  
РСА — рентгеноструктурный анализ.  
РСА-УЛ — рентгеноструктурный анализ в режиме уширения линий.  
РФА — рентгенофазовый анализ.  
РФ — рентгеновская флуоресценция.  
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.  
РЭМ — растровая электронная микроскопия.  
РЭС — рентгеноэлектронная спектроскопия.  
СКР — спектроскопия корреляционного рассеяния.  
ТГ — термогравиметрия.  
УФ-ИКС — ультрафиолетовая-инфракрасная спектроскопия.  
ФП — фотопроводимость.  
Фурье-ИКС — Фурье инфракрасная спектроскопия.  
ФЛ — фотoluminesценция.  
ЭДРА — энерго-дисперсионный рентгеновский анализ.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
Литература по введению .....	6
<b>Глава 1. Общие сведения о золь-гель технологии.</b>	
<b>Основные термины и определения</b> .....	9
Вопросы по главе 1 .....	15
Литература по главе 1 .....	15
<b>Глава 2. Золь-гель системы как объект коллоидной химии</b> .....	17
2.1. Дисперсные системы .....	17
2.2. Устойчивость дисперсных систем .....	24
2.3. Реологические свойства дисперсных систем .....	36
Вопросы по главе 2 .....	45
Литература по главе 2 .....	46
<b>Глава 3. Полимерные золи. Золь-гель процессы первого и второго поколения. Гибридные органо-неорганические материалы. Темплатный синтез</b> .....	50
3.1. Полимерные золи. Многокомпонентные золь-гель системы .....	50
3.2. Классификация золь-гель процессов и продуктов золь-гель синтеза .....	65
3.3. Методы синтеза органо-неорганических материалов из зольей .....	69
3.4. Темплатный синтез .....	72
Вопросы по главе 3 .....	81
Литература по главе 3 .....	83
<b>Глава 4. Современные модельные представления о золь-гель процессах. Основы теории фракталов и теории перколяции</b> .....	86
4.1. Понятия о фрактальных системах .....	86
4.2. Классификация фракталов .....	88
4.3. Фрактальные агрегаты .....	93
4.4. Количественные характеристики фракталов .....	94
4.5. Физические фракталы .....	100
4.6. Основные модели роста фрактальных агрегатов в золь-гель процессах .....	102
4.7. Основные понятия теории перколяции .....	107
4.8. Реальные нанокомпозиаты с фрактальной и перколяционной структурами .....	121
Вопросы по главе 4 .....	130
Литература по главе 4 .....	134
Электронные ресурсы .....	135
<b>Глава 5. Экспериментальные методы исследования золь-гель систем с фрактальной структурой</b> .....	136
5.1. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ....	136
5.2. Применение метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для анализа золь-гель процессов ...	145

5.3. Особенности исследования нанокompозитов с многоуровневой фрактальной структурой .....	150
5.4. Методики нанодиагностики эволюции фрактальных структур .....	159
Вопросы по главе 5 .....	170
Литература по главе 5 .....	171
<b>Глава 6. Золь-гель технология оксидных и гибридных органо-неорганических микро- и наноматериалов.</b>	
Особенности синтеза. Свойства .....	175
6.1. Получение стекловидных и гибридных органо-неорганических покрытий для микроэлектроники .....	175
6.2. Получение гибридных органо-неорганических электроизоляционных покрытий .....	198
6.3. Получение нанокompозитов для изготовления мембран водородных топливных элементов .....	207
6.4. Получение порошков с модифицированной поверхностью .....	222
6.5. Получение функциональных перколяционных сетчатых наноструктур .....	227
6.6. Основные виды продукции, получаемой золь-гель методом .....	233
Вопросы по главе 6 .....	240
Литература по главе 6 .....	241
<b>Приложение 1. Лабораторный практикум по синтезу материалов золь-гель методом .....</b>	
Лабораторная работа 1 Расчет составов и приготовление пленкообразующих кремнезольей, модифицированных различными неорганическими соединениями .....	249
Лабораторная работа 2 Формирование стекловидных покрытий на поверхности подложек и их исследование с помощью оптического микроскопа .....	260
Лабораторная работа 3 Получение устойчивых гетерогенных золь-гель систем типа «кремнезоль — высокодисперсный наполнитель» и определение оптимальных условий их синтеза .....	266
Лабораторная работа 4 Расчет и приготовление фосфоросиликатных зольей для получения протонпроводящих гелей .....	270
<b>Приложение 2. Нанообъекты, их свойства и методы контроля .....</b>	
Перечень сокращений .....	290

*Вячеслав Алексеевич МОШНИКОВ  
Юрий Михайлович ТАИРОВ  
Тамара Владимировна ХАМОВА  
Ольга Алексеевна ШИЛОВА*

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ  
МИКРО- И НАНО-  
КОМПОЗИТОВ**

*Под редакцией О. А. Шиловой  
Учебное пособие*

Зав. редакцией инженерно-технической литературы  
*В. А. Моисеева*  
Ответственный редактор *Н. А. Сметанина*  
Корректор *И. В. Русяева*  
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*  
Выпускающие *О. В. Шилкова, О. И. Смирнова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10  
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.  
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 17.04.13.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 15,96. Тираж 700 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленных диапозитивов  
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».  
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.  
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.iprps.ru