

Т.З. Лыгина, Р.Е. Фомина,  
А.М. Губайдуллина, С.В. Водопьянова

# **ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ  
И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2018

УДК 621.2+66.02  
ББК 24.5  
ИЗ2

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*

*д-р техн. наук, проф. А. В. Корнилов*

*д-р хим. наук, проф. А. М. Сулейманов*

**Авторы: Т. З. Лыгина, Р. Е. Фомина, А. М. Губайдуллина,  
С. В. Водопьянова**

**ИЗ2** Избранные главы кристаллохимии и методы изучения наноструктурированных материалов : учебное пособие / Т. З. Лыгина [и др.]; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 168 с.

ISBN 978-5-7882-2411-4

Содержит описание минералов, кристаллических образований, наноструктур, классификацию и краткие основы методов исследования базовых наноструктурированных систем, которые позволяют проводить исследования структурных, электронных и магнитных свойств нанообъектов и поверхности.

Предназначено для бакалавров всех форм обучения направления «Химическая технология» (профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»), а также магистров по программам «Технология наномодифицированных неорганических композиционных материалов и покрытий», «Химия и технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»).

Подготовлено на кафедре «Технология неорганических веществ и материалов».

**УДК 621.2+66.02  
ББК 24.5**

ISBN 978-5-7882-2411-4

© Лыгина Т. З., Фомина Р. Е.,  
Губайдуллина А. М., Водопьянова С. В., 2018  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2018

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в научно-технической и популярной литературе появилось множество публикаций, так или иначе рассматривающих вопросы терминологии, размерности, структурированности, направления нанотехнологий наноструктурированных систем. Отчетливо понимая обширность и разносторонность тематики авторы данного учебного пособия ограничились рассмотрением основ кристаллохимии и методов исследования наноструктурированных объектов.

Целью данного пособия является ознакомление с базовыми методами исследования нанокластеров и наноструктур с учетом микроскопического и термодинамического подхода к синтезу нанообъектов, формирование знаний и навыков в области физико-химии нанообъектов, методов наблюдения и изучения свойств наносистем и наноструктур неорганического происхождения.

Опыт развития науки и техники и появление новых научных и технологичных направлений периодически наводит ученых на мысль о необходимости учиться у Природы. Определенные формы коллоидных и полимерных частиц нанометровых размеров и механизмы их образования с соответствующим теоретическим аппаратом рассматриваются в биохимии, коллоидной и полимерной химии и соответствующих разделах физики, посвященных указанным объектам. В минеральном, неорганическом мире также достаточно примеров наноминералов, нанодисперсных систем, поэтому знание основ кристаллохимии таких систем имеет важное значение.

Интерес к физическим основам экспериментальных методов связан с тем, что современное развитие техники во многом определяется возможностями нанотехнологий. Под нанотехнологиями понимают методы формирования и использование новых необычных свойств объектов нанометрового размера и веществ, структурированных в нанометровом масштабе ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Нижняя граница размеров нанообъектов определяется размерами атома, верхняя граница – размерами менее 100 нм, при которых свойства нанообъектов не совпадают со свойствами массивных тел.

Раскрытие сущности процессов, происходящих в наноструктурном состоянии, влияния наноструктурного состояния на микроструктуру и механические, теплофизические, оптические, магнитные свойства твердофазных соединений не представляется

возможным без современных знаний о размерных зависимостях физико-химических, химических и механических свойств, основ методов определения размеров малых частиц.

В пособии рассматриваются методы исследования наноструктурированных материалов и поверхности твердого тела, основные этапы проведения анализа, аппаратное обеспечение видов анализа и их практическое применение.

Развитие нанотехнологий открывает большие перспективы при разработке новых материалов. Для целенаправленного создания новых функциональных материалов исследователям необходимо вооружиться знаниями по основам кристаллохимии и минералогии. Кроме того, в современных реалиях с каждым годом появляются и успешно развиваются тонкие прецизионные методы исследования объектов наноразмерности и наноструктурированности. Поэтому в данном пособии эти два аспекта рассматриваются как вытекающие один из другого.

Учебное пособие подготовлено для магистров по программе подготовки «Технология наномодифицированных неорганических композиционных материалов и покрытий», а также программам «Химия и технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Также пособие будет полезно для студентов бакалавриата, поскольку ознакомит их с основами современного междисциплинарного направления – направлению современной науки, химии и технологии получения наночастиц и наноматериалов, изучению их свойств и областей.

Авторы надеются, что данная работа будет полезна профессорско-преподавательскому составу, научным сотрудникам и студентам вузов, инженерно-техническим работникам, а также всем, кто интересуется данной тематикой.

# **1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О КРИСТАЛЛАХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

**Кристалл** – равновесное конденсированное состояние вещества, характеризующееся анизотропией макроскопических свойств. Основные свойства кристаллического состояния на микрокоспическом уровне – наличие дальнего порядка, т.е. трехмерной периодичности (повторяемости) в расположении частиц, составляющих кристалл (атомы, ионы, молекулы и т.д.). Размеры кристаллов могут варьировать в пределах от нескольких нанометров до нескольких десятков метров.

Критерием **кристаллической структуры** является закономерность, периодичность расположения его структурных единиц на микрокоспическом уровне. Нарушения периодичности в расположении атомов, видимо, связано с частичными дефектами кристаллической решетки.

## **1.1 Свойства кристаллических веществ**

**1. Анизотропность (т.е. неравносвойственность).** Анизотропными называются такие вещества, которые имеют одинаковые свойства в параллельных направлениях, и неодинаковые в непараллельных. Различные физические свойства кристаллов, такие, как теплопроводность, твердость, упругость, распространение света и др., изменяются с изменением направления. В противоположность анизотропным, изотропные тела имеют одинаковые свойства во всех направлениях.

**2. Способность самоограняться.** Этой специфической особенностью обладают только кристаллические вещества. При свободном росте кристаллы ограничиваются плоскими гранями и прямыми ребрами, принимая многогранную форму.

**3. Симметрия.** Симметрией называется закономерная повторяемость в расположении предметов или их частей на плоскости или в пространстве. Все (моно)кристаллы являются телами симметричными.

**4. Кристаллическое состояние при данном давлении** характеризуется определенным значением температуры плавления и минимальной внутренней энергией.

## 1.2 Симметрия кристаллических многогранников

Фигура, у которой все отдельные части могут быть мысленно совмещены друг с другом посредством элементов симметрии, называется симметричной. Элементами симметрии являются: плоскости симметрии «Р», оси симметрии «L», центр симметрии «С», инверсионные оси симметрии « $\bar{L}$ ». Действие этих элементов сводится к поворотам и инверсиям и эти элементы называются закрытыми, потому что связывают собой конечные фигуры.

В бесконечных фигурах, к которым могут быть отнесены кристаллические решетки, помимо закрытых элементов присутствуют открытые. К ним относятся: трансляции, винтовые оси симметрии, плоскости скользящего отражения.

**Трансляция (Т)** – это поступательный перенос некоторого расположения точки, при котором расположение совмещается само с собой.

**Винтовые оси симметрии** – сложные оси, при котором совмещение происходит не только при повороте на определенный угол, но и при некотором смещении вдоль одной из осей.

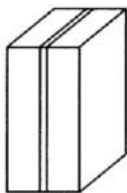


Рис. 1.  
Многогранник  
с плоскостью  
симметрии

Комбинация закрытых элементов дает 32 точечные группы, а в комбинации с 14 трансляционными решетками Бравэ получается 230 пространственных групп Е.С. Федорова.

**Плоскость симметрии (Р)** – это воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две равные части, каждая из которых является зеркальным отображением другой (плоскость симметрии иногда называют плоскостью зеркального отображения). В кубе, например, их девять (рис. 1, 2).

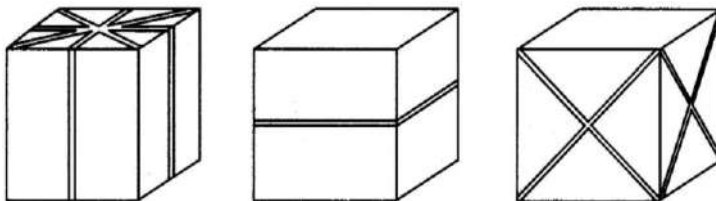
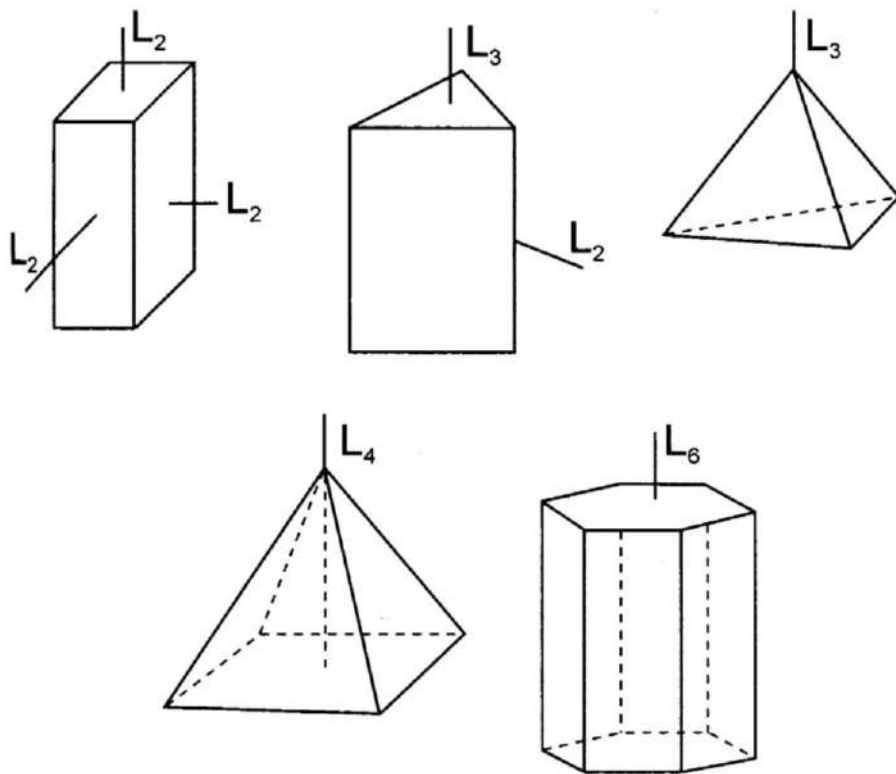


Рис. 2. Девять плоскостей симметрии в кубе

**Ось симметрии ( $L$ )** – это воображаемая прямая, при повороте вокруг которой на определенный угол, фигура совмещается сама с собой. Порядком оси симметрии называется число самосовмещений фигуры при повороте ее на  $360^\circ$ . В кристалле возможны оси 1-го порядка (эквивалентная отсутствию вращения), 2-го порядка (повторение через  $180^\circ$ ), 3-го порядка (повторение через  $120^\circ$ ), 4-го порядка (повторение через  $90^\circ$ ) и 6-го порядка (повторение через  $60^\circ$ ). Количество осей одного порядка пишут перед буквой, а порядок оси справа внизу. Оси симметрии могут, как бы, протыкать кристалл в вершинах, середине ребер, центре граней. Линия пересечения двух или нескольких плоскостей называется осью симметрии, число пересекающихся плоскостей указывает на порядок оси (рис. 3, 4).



*Рис. 3. Оси симметрии разного порядка*



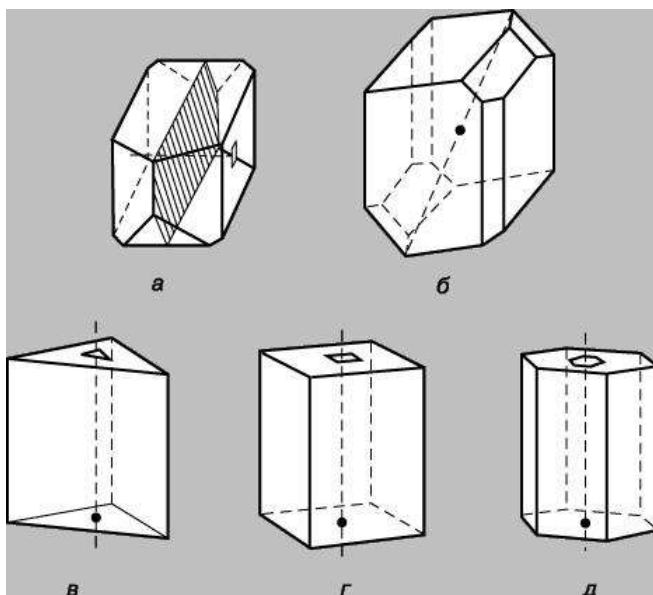


Рис. 4. Симметрия кристаллов: а – плоскость симметрии с осью симметрии 2-го порядка; б – центр симметрии; в-д – оси симметрии 3-го, 4-го и 6-го порядков соответственно

**Центр симметрии (С)** – центр оси воображаемая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через нее по обе стороны и на одинаковых расстояниях, встречает равные точки фигуры (рис. 5).

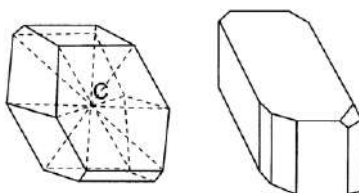





















Рис. 5. Кристаллы с центром и без центра симметрии

**Инверсионные оси симметрии ( $\bar{L}$ )** представляют собой сочетание оси вращения и одновременного отражения (инверсии) в центре симметрии. *Инверсионная ось симметрии* обозначается в

интернациональной системе числом, отвечающим порядку оси, со знаком минус наверху. *Инверсионной осью симметрии* называется прямая линия, при повороте вокруг которой на элементарный угол с последующим отражением в центральной точке фигуры, как в центре инверсии, фигура совмещается сама с собой. Элементарным углом поворота инверсионной оси симметрии называется наименьший угол, на который надо повернуть фигуру вокруг оси, чтобы после отражения в центральной точке фигура совместилась сама с собой.

Полная совокупность элементов симметрии дает класс или вид симметрии кристалла. Элементы симметрии находятся во взаимосвязи и их взаимные сочетания весьма ограничены. Установлено, что возможны только 32 комбинации различных группировок. Это 32 кристаллографических класса или вида симметрии. Классы объединяются в более крупные группы – сингонии (табл. 1).

Таблица 1 – Сингонии

Категория	Сингония	Характерные элементы симметрии	НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЫЕ ФОРМЫ
ВЫСШАЯ	КУБИЧЕСКАЯ	$4L_3$	 Октаэдр  Куб  Тетраэдр  Ромбододекаэдр
СРЕДНЯЯ	ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ	$L_6$	  
	ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ	$L_4$	  
	ТРИГОНАЛЬНАЯ	$L_3$	  
НИЗШАЯ	РОМБИЧЕСКАЯ	$3L_2$ или $3L_22P$	 Призма  Пирамида  Дипирамида
	МОНОКЛИННАЯ	$L_2$ или "P"	 Моноэдр  Пинаксид  Диэдр
	ТРИКЛИННАЯ	нет или "C"	

Сингония – или сходноугольность – группа видов симметрии, обладающая одним или несколькими одинаковыми элементами симметрии и имеющая одинаковое расположение кристаллографических осей.

### **Пространственные группы симметрии Е.С. Федорова**

Е. С. Федоров в 1890 г. открыл строго математическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Годом позже в Германии опубликовал свой вывод пространственных групп А. Шенфлис.

Они оба доказали существование 230 пространственных групп симметрии (ПГС), которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве и создают строгую математическую основу современной науки об атомном строении кристаллов – кристаллохимии. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из так называемых «точечных групп» – симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т. е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения.

Выведенные Е.С. Федоровым 230 ПГС экспериментально подтверждены с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Пространственные группы симметрии характеризуют симметрию структуры кристалла, а точечная группа симметрии – симметрию внешней формы кристалла и его физических свойств.

### **Формы кристаллов**

Изучение внешней формы кристаллов началось прежде изучения симметрии, однако только после вывода 32 видов симметрии появилась основа для создания геометрического учения о внешней форме кристаллов. Основным понятием его является понятие простой формы.

**Формой кристалла** называется совокупность всех его граней. Различают формы простые и комбинированные.

**Простая форма** – это совокупность граней кристалла одинакового размера и формы, связанных элементами симметрии. Число граней, входящих в одну простую форму различно и изменяется

в зависимости от вида простой формы от единицы (моноэдр) до 48 (гексаоктаэдр).

Все грани простой формы имеют одинаковое строение, а значит, имеют одинаковые физические и химические свойства.

Октаэдр: все грани связаны друг с другом элементами симметрии –  $4L_33L_46L_29PC \equiv m\bar{3}m$ . Взяв грань 1, выведем из него поворотом вокруг  $L_4$  грани 2, 3, 4. Отразив полученные верхние четыре грани в горизонтальной плоскости симметрии, получим нижние грани. Все восемь граней многогранника выведены из одной – простая форма.

Гексатетраэдр (24 грани) –  $3L_24L_36P \equiv \bar{4}3m$ .

Тригональная пирамида: все грани выводятся из одной при помощи  $L_3$ . Данная форма незамкнута. Подобные незамкнутые форма не могут существовать самостоятельно, а только в комбинации с другими простыми формами.

**Закрытая простая форма** – это грани простой формы полностью со всех сторон замыкают пространство; они могут существовать самостоятельно.

**Открытая простая форма** – форма, грани которой не могут сами по себе образовывать замкнутый объем пространства (без участия других простых форм). Так, например, кристалл циркона представляет собой комбинацию двух простых форм: тетрагональной призмы и тетрагональной дипирамиды. Призма является открытой формой, поскольку она не замыкает пространства, дипирамида же – закрытая форма, так как она полностью замыкает пространство, пусть даже на продолжении своих граней. Чтобы различать на кристаллах простые формы, нужно, прежде всего, знать правило: сколько на равномерно развитом кристалле разных граней, столько будет простых форм.

Выделение простых кристаллографических форм на кристаллах имеет большой физический смысл, а именно: одинаковые грани характеризуются одними и теми же скоростями роста, блеском, твердостью и сходством других свойств.

**Комбинированная форма** – это сочетание нескольких простых форм в одном кристаллическом многограннике. В комбинационной форме грани различных простых форм не связаны друг с другом элементами симметрии.

Следует обратить внимание на то, что в комбинациях очертания граней простых форм очень часто оказываются отличными от их очертаний в отдельных простых формах. Так, например, моноэдр

в комбинации с тригональной пирамидой – треугольник; в комбинации с тетрагональной пирамидой – квадрат, с гексагональной пирамидой – гексагон и т.д.

Определение простых форм, входящих в комбинацию, производится по положению граней каждой простой формы относительно элементов симметрии, а не по их очертаниям.

По положению граней относительно элементов симметрии – осей и плоскостей симметрии, простые формы различаются, прежде всего, на частные и общие.

**Частной формой** называется такая простая форма, грани которой занимают частное положение относительно элементов симметрии, т.е. либо перпендикулярны, либо параллельны какому-нибудь элементу симметрии, т.е. пересекает их под одинаковыми углами.

Тригональная пирамида – частная форма, т.к. грани пирамиды одинаково наклонены к  $L_3$ , моноэдр – частная форма, т.к. он перпендикулярен  $L_3$ . В кубе все грани перпендикулярны к  $L_4$ ; в октаэдре – перпендикулярны к  $L_3$ .

**Общей** называется такая простая форма, грани которой занимают общее положение относительно элементов симметрии, т.е. не перпендикулярны, не параллельны ни одному элементу симметрии и неодинаково наклонены к двум одинаковым элементам симметрии.

В каждом классе симметрии имеется несколько частных простых форм и единая общая форма.

Всего существует 47 простых форм.

Комбинироваться могут между собой только простые формы, относящиеся к одному виду симметрии. Например, для кристалла циркона это тетрагональная призма и тетрагональная дипирамида (рис. 6).

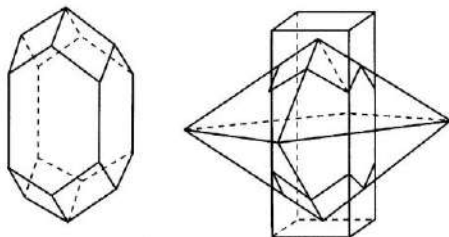
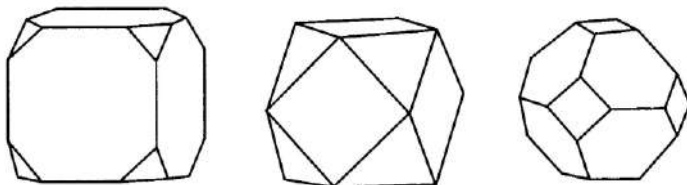
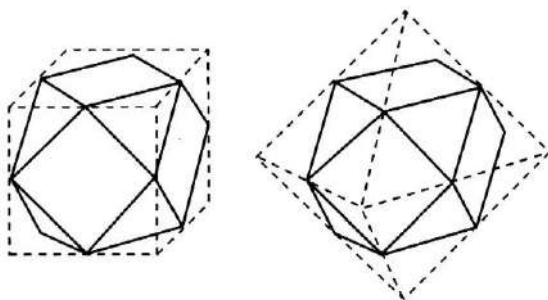


Рис. 6. Образование комбинации простых форм у кристалла циркона

Призма является открытой формой. Дипирамида – закрытой формой – она замыкает пространство, пусть даже на продолжении в пространстве своих граней. Чтобы различить на кристалле простые формы нужно знать правило: сколько на равномерно развитом кристалле разных граней, столько и будет простых форм (рис. 7, 8).



*Рис. 7. Комбинации куба и октаэдра*



*Рис. 8. Комбинационная форма (сплошная линия) и мысленное продолжение равных граней до пересечения друг с другом (пунктир), позволяющее увидеть простую форму – куб, октаэдр*

**Реальные формы кристаллов** отличаются неодинаковым развитием граней, принадлежащих различным простым формам и неравномерным ассиметричным развитием граней, принадлежащих одной и той же форме, все это вызвано различием условий формирования кристаллов. Французский ученый Пьер Кюри первым показал, что симметрия окружающей среды, как бы отпечатывается на формирующемся на ней объекте. Основной принцип формирования реального кристалла называется принципом симметрии Кюри. Однако следует отметить, что влияние принципа Кюри оставляет печать на внешнем облике кристалла. Внутреннее строение, т.е. кристаллическая решетка, как правило, не меняется.

Следующей формой проявления реального облика кристаллов является – образование сростков (двойников) и явление эпитаксии – закономерного срастания кристаллов различных веществ или полиморфных модификаций одного вещества, но кристаллизующихся в различных сингониях. Необходимое условие для явления эпитаксии – сходство кристаллохимических свойств. Эпитаксические сростки могут возникать при одновременном росте кристаллов (первичные) или при распаде твердых растворов или процессах замещения (вторичные). Примером первичных эпитаксических срастаний могут служить кристаллы йодистого калия и слюды-мусковита (рис. 9, 10).

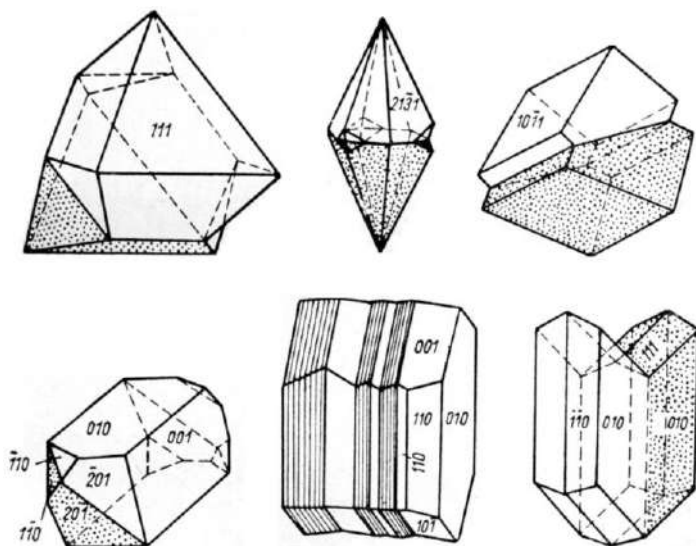


Рис. 9. Двойники

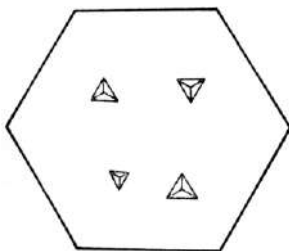


Рис. 10. Кубики KJ, закономерно наросшие на пинкоид слюды

### 1.3 Связь формы кристаллов с характеристиками продуктов

Технологические характеристики продуктов и форма кристаллов во многом связаны друг с другом, К числу таких характеристик относятся: сыпучесть, слеживаемость, смерзаемость, химическая активность и ряд других.

Большой сыпучестью обладают вещества, состоящие из кристаллов изометрической формы, близкой к форме шара. Такие же вещества при прочих равных условиях в меньшей степени подвергаются слеживанию при хранении.

От формы кристаллов зависит и их удельная поверхность, а размеры последней играют большую роль в топахимических процессах. Форма кристаллов оказывает влияние и на поведение веществ с различными технологическими характеристиками. Например, разделение твердой и жидкой фаз идет значительно быстрее, когда кристаллы имеют изометрическую форму. И наоборот, отделение жидкости от кристаллических веществ, кристаллы которых напоминают по форме пластины или иглы, происходит значительно медленнее. Характерным примером, в этом отношении является фильтрация полугидрата сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Полугидрат, кристаллизующийся в виде кристаллов призматической формы, собранных компактные друзы, фильтруются легко, если же частицы имеют форму игл, они отделяются от раствора с большими трудностями. Кристаллы, в большей степени, удерживающие маточный раствор, труднее подвергаются кристаллизационной очистке. Таким образом, степень чистоты продукта связана с формой кристаллов.

Влияние огранки кристаллов на слеживаемость обусловлено характером и числом контактов между ними. Для уменьшения слеживаемости твердого продукта желательно, чтобы частицы были округлой формы, для чего и применяется гранулирование. Следует отметить, что частицы такой формы могут быть получены в самом процессе кристаллизации. Кроме того, разные грани имеют разное строение и свойства, а это значит, что они имеют неодинаковую удельную поверхностную энергию, обладают разными адсорбционными свойствами и т.д., что так же будет сказываться и на характеристиках продуктов.

Отсюда видим, что облик кристаллов играет большую роль при формировании различных характеристик.



## 1.4 Элементы теории строения кристаллов

**Кристаллическая решетка (КР)** – система трехмерной периодичности расположения структурных единиц (атомов, ионов, молекул и их групп) в твердом веществе. Это более общее понятие, чем кристаллическая структура. Минимальным видом КР является **элементарная ячейка**. Кристаллическая решетка создается трехмерным повторением элементарных ячеек.

Чтобы выбрать элементарную ячейку, наиболее полно отражающую все особенности данной решетки, нужно придерживаться следующих простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

Для построения элементарной ячейки нужно иметь шесть постоянных: три угла между направлениями и три отрезка, расстояний между узлами вдоль этих осей – они называются параметрами ячейки (рис. 11).

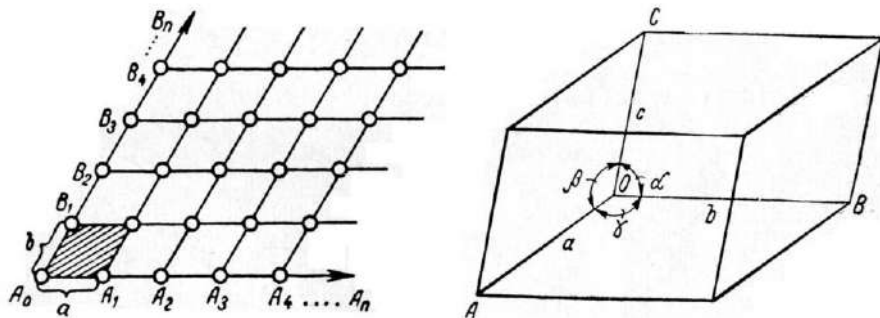
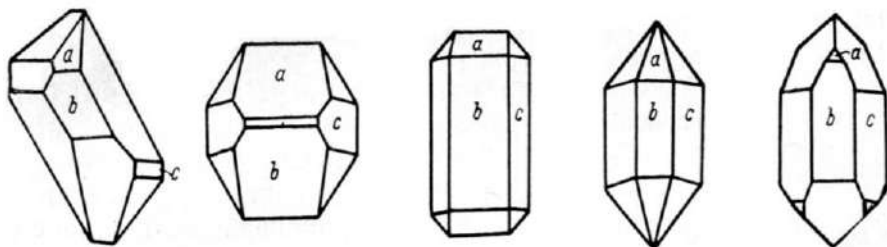


Рис. 11. Плоская сетка пространственной решетки и элементарная ячейка

Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости – не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются узлами решетки, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некомпланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка

представляет собой совокупность всех трансляций – трансляционную группу, или группу переносов.

Одним из основных законов геометрической кристаллографии является **закон постоянства граничных углов** (закон Стено). У различных кристаллов одного и того же вещества вне зависимости от размеров и формы отдельных граней величина двугранных углов между соответственными гранями является постоянной (рис. 12).



*Рис. 12. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства двугранных углов*

Так, например, у различных кристаллов кварца величина углов между гранями  $a$  и  $b$ ,  $b$  и  $c$ , независимо от формы этих граней, всегда сохраняет постоянное значение, поскольку грани кристалла представляют собой плоские сетки его пространственной решетки.

Вторым законом, которому подчиняются как симметричные, так и ассиметричные кристаллы является **закон рациональности отношений параметров** (закон Аюи). Согласно данному закону на одном кристалле могут встречаться только такие фигуры, параметры граней которых относятся к параметрам граней простой формы, принятой за основную, как рациональные числа. Т.е. индексы граней всегда выражаются простыми целыми числами.

Для определения параметров граней вводится понятие кристаллографические оси, обычно они совпадают с направлением осей симметрии. При выводе символов граней пользуются индексами граней (индексы Миллера) – это обратное отношение параметра грани, выбираемого за единичную (масштабную) к параметру определяемой; т.е. делят величину отрезка, отсекаемого единичной гранью на величину отрезка, отсекаемого определенной гранью (рис. 13).

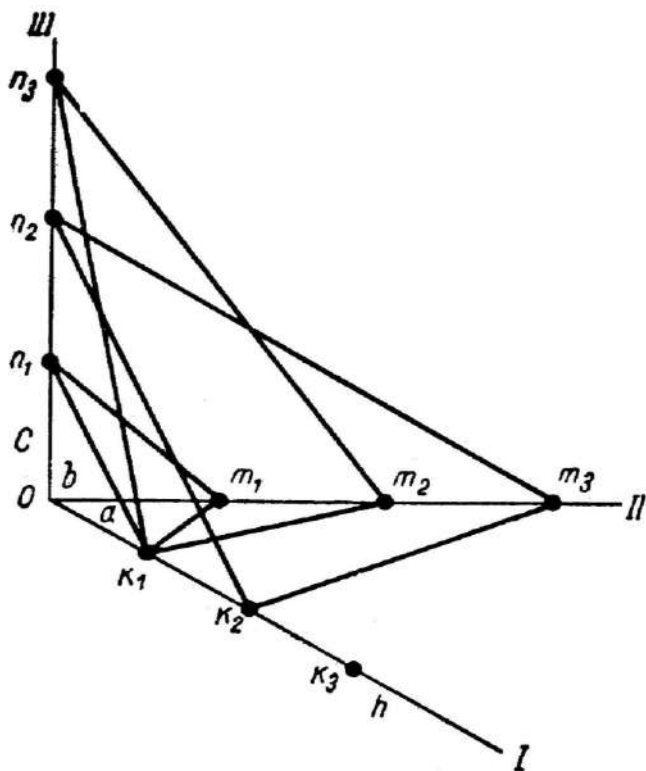


Рис. 13. Параметры граней и кристаллографические оси

У грани параллельной одной или двум осям соответствующий индекс равен нулю (т.к.  $a: \infty=0$ ). На основании закона Аюи можно определить символы граней для кристаллов различных сингоний.

Кристаллографические оси отличаются от обычных тем, что представляют собой конечные отрезки, длины которых равны параметрам единичной грани, а во-вторых, тем, что в зависимости от симметрии кристалла углы между осями могут быть прямыми или косыми (табл. 2).

Как выше отмечалось, структура кристаллов построена по принципу пространственной решетки и состоит из бесконечного множества равных по величине и форме параллелепипедов, которые могут быть совмещены друг с другом простым параллельным переносом (трансляцией).

Таблица 2 – Характеристика координатных кристаллографических осей

Сингония (система)	Постоянные осей	Выбор единичной грани
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Грань, отсекающая на трех осях равные отрезки
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Грань, отсекающая на осях <i>I</i> и <i>II</i> равные отрезки и пересекающая ось <i>III</i>
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Грань, отсекающая на осях <i>I</i> , <i>II</i> и <i>III</i> не равные, но возможно близкие по величине отрезки
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	То же
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	То же
Гексагональная и тригональная	$a = a = a = c$ Угол между осями <i>I</i> , <i>II</i> и <i>III</i> равен $120^\circ$ , между <i>I</i> и <i>IV</i> – $90^\circ$	Грань, отсекающая на двух горизонтальных осях равные отрезки и пересекающая ось <i>IV</i>

Начало координат обычно помещают в центре тяжести тех материальных частиц (атомов, ионов), которые являются узлами пространственной решетки. Разнообразие типов решетки невелико их

всего 14 (французский ученый О. Бравэ) – рис. 14. Они разделяются на две группы:

1) примитивные, все узлы расположены в вершинах элементарного параллелепипеда;

2) сложные узлы размещены не только в вершинах, но и на гранях, ребрах и объеме.

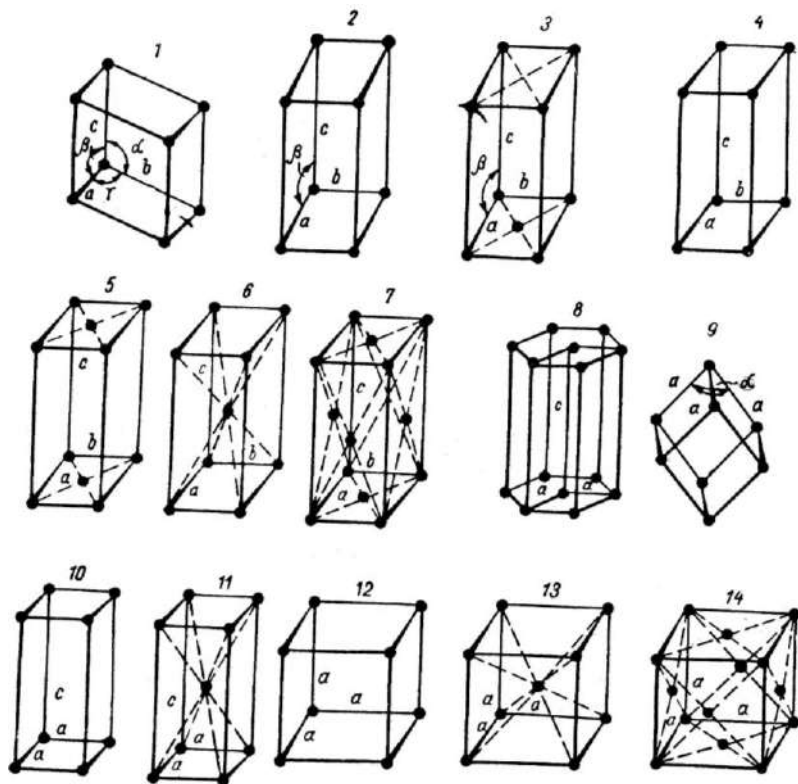


Рис. 14. Четырнадцать пространственных решеток Бравэ:

1 – триклинная; 2 и 3 – моноклинные; 4–7 – ромбические;  
8 – гексагональная; 9 – ромбоэдрическая; 10 и 11 – тетрагональные;  
12–14 – кубические

Примитивные группы обозначаются через Р и R.

Сложные ячейки бывают объемноцентрированные J, грани-  
центрированные F и базоцентрированные C.

Таким образом, четырнадцать решеток Бравэ отражают все возможные симметричные расположения точек в пространстве.

Для правильного понимания структуры кристаллов необходимо уметь определять количество каждого химического элемента, приходящегося на одну элементарную ячейку. Начало координат совмещают с центром того или иного атома или многогранника. На каждую ячейку приходится один узел, т.к. каждая вершина принадлежит одновременно восьми ячейкам (для примитивной), в объемноцентрированной 2 узла – один в центре, другой от восьми вершин в гранецентрированной – 4.

### **Число атомов и формульных единиц в ячейке. Определение стехиометрической формулы вещества**

Определение химической (стехиометрической) формулы вещества основано на подсчете числа атомов каждого сорта, приходящих на одну элементарную ячейку. Определение числа атомов в ячейке Бравэ позволяет кроме стехиометрической формулы получить полезную константу – число формульных единиц ( $z$ ).

**Элементарная ячейка (ЭЯ)** – минимальная часть кристаллической решетки, параллельные переносы которой в трех измерениях (трансляции) позволяет воссоздать всю кристаллическую решетку. ЭЯ может содержать в себе минимум одну **формульную единицу (ФЕ)**, например, для CsCl, имеющую вид куба с параметром (ребром куба 356 пм), включает условно всего два атома. ФЕ в ЭЯ может достичь много сотен или тысяч в случае некоторых органических веществ.

Число формульных единиц ( $z$ ) показывает, сколько надо взять «молекул» (формульных единиц) данного химического состава химического соединения, чтобы построить ЭЯ. Для простых веществ, состоящих из простых атомов (Cu, Se), число формульных единиц равно числу атомов в ячейке Бравэ; для простых молекулярных веществ ( $I_2$ ,  $S_8$ ) и молекулярных соединений ( $CO_2$ , реальгара  $As_4S_4$ ) оно равно числу молекул в ячейке. В подавляющем большинстве неорганических и интерметаллических соединений (NaCl,  $CaF_2$ , CuAu) молекул нет, и в этом случае используют термин «формульная единица».

В табл. 3 представлен подсчет атомов, приходящих на элементарные ядра.

Таблица 3 – Таблица подсчета атомов, приходящих на элементарные ядра

Основание ячейки	Положение атома	Доля атома, входящего в ячейку	Атомы, входящие в ЭЯ, неполностью ей принадлежат. Так, атомы, расположенные на гранях ЭЯ, принадлежат одновременно двум ячейкам: данной и второй, смежной с ней. В каждой из вершин сходится одновременно по 8 ЭЯ, так что одной ЭЯ принадлежит лишь 1/8 доля атома
Прямоугольное	Вершина	1/8	
	Ребро	1/4	
	Грань	1/2	
	Внутри ячейки	1	
Ромбическое	Вершина 120°	1/6	
	60°	1/12	
	Ребро 120°	1/3	
	60°	1/6	
	Грань	1/2	

## ПРИМЕРЫ

На рис. 15–19 изображены расположения ионов в решетках некоторых веществ.

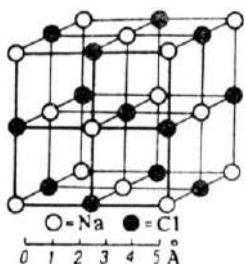


Рис. 15. Расположение ионов в решетке NaCl

**NaCl:** сингония – кубическая, р. Бравэ – КГЦ; КЧ = 6, октаэдр

$$\text{Cl}^-: 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4, \quad \text{Na}^+: 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4.$$

Сумма  $4 + 4 = 8$  атомов

$$z = \frac{\text{число атомов}}{\text{число хим. элем-тов, входящ. в ф-лу}} = \frac{8}{2} = 4$$

$z$  – число формульных единиц (ФЕ),

условно молекул

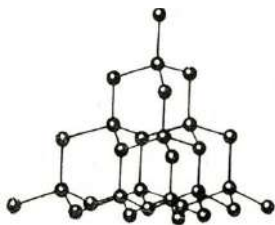


Рис. 16. Расположение атомов в решетке алмаза

**β-C – алмаз:**

атомы одного сорта;

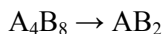
сингония – кубическая,

тип р. Бравэ – КГЦ;

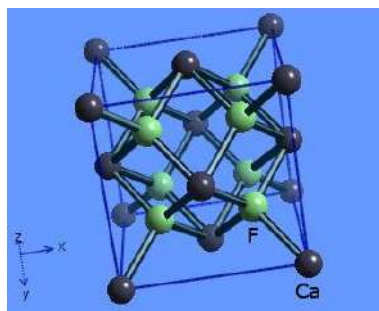
КЧ = 4, тетраэдр

$z = 8$  ФЕ

**CaF<sub>2</sub>** – флюорит –  
 4 атома Ca  
 и 8 атомов F,  
 стехиометрическая формула



$$z = 12 \text{ атомов} / 3 = 4 \text{ ФЭ}$$



*Рис. 17. Расположение атомов в решетке флюорита*

**CsCl:** сингония – кубическая.

P; КЧ = 8, куб

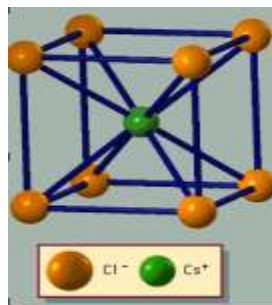
$$Cs^+: 8 \cdot (1/8) = 1$$

$$Cl^-: 1$$

Количество атомов: 2

$$A : B = 1 : 1$$

$$z = 1$$



*Рис. 18. Расположение атомов в решетке хлорида цезия*

**Mg:** гексагональная система:

P – тип p. Бравэ,

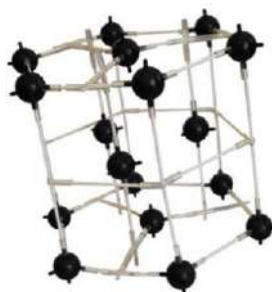
КЧ = 12, кубооктаэдр

$$12 \cdot (1/6) + 2 \cdot (1/2) + 3 = 6 \text{ атомов}$$

$$6 : 3 = 2 \text{ атома –}$$

3 ромбические призмы

$$z = 2$$



*Рис. 19. Расположение атомов в решетке магния*



Если известны размеры ЭЯ (по рентгенографическим измерениям) и плотность вещества, можно определить  $z$ :

$$z = \frac{m_{\text{ЭЯ}}}{M_{\text{м.}}} \cdot N_A = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M_{\text{м.}}}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{ЭЯ}} = \rho \cdot V$ , М.м. – молярная масса вещества;

$V = a^3$ , куб. синг;

$V = a^2 \cdot c \cdot \sin 60^\circ$ , гексагональная сингония;

$V = a^2 \cdot c$ , тетрагональная сингония;

$V = abc$ , ромбическая сингония;

$V = abc \cdot \sin \beta$ , моноклинная сингония;

$$V = abc \cdot (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)^{1/2}.$$

триклинная сингония

Пример

$\text{NaCl}$ ,  $a = 5,64 \text{ \AA} = 5,64 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ;

$\rho = 2,17 \text{ г/см}^3 = 2,17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$

$$z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M_{\text{м.}}} = \frac{2,17 \cdot 10^3 \cdot (5,64 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{23 + 35,5} = 4.$$

## 1.5 Основные факторы, определяющие структуру кристалла

### Размеры атомов и ионов

**Атомы** являются основным строительными элементом в кристаллических структурах, и их размеры – радиусы можно считать одним из главных кристаллографических факторов, определяющих периодичность кристаллических построек, размеры ЭЯ, расстояния между атомами, а, следовательно, и длины химических связей.

Еще в 1749 г. Ломоносов, предложив, что форма молекул (корпускул) шарообразна, представил кристалл как совокупность соприкасающихся шаров – атомов. Согласно современным воззрениям атом состоит из положительного ядра, вокруг которого по орбитали вращаются отрицательно заряженные электроны. В случае неравенства зарядов ядра и электронные оболочки возникают отрицательно заряженные анионы и положительно заряженные катионы. При равномерном окружении каждого иона в кристалле ионами

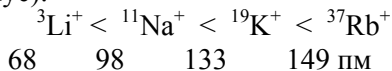
противоположного знака можно с достаточной степенью достоверности считать ионы несжимаемыми шарами и характеризовать их размер величиной радиуса. Но поскольку атомы одного и того же химического элемента в зависимости от типа химической связи могут находиться в различных электронных состояниях, их размеры будут разными. Например, размеры атомов в металлических кристаллах ( $r_{\text{Na}} = 166$  пм и  $r_{\text{Cu}} = 135$  пм) будут отличаться от их размеров в структурах с иным типом химической связи NaCl и CuCl, где их радиусы – 102 и 77 пм, соответственно.

В кристаллохимии пользуются не **орбитальными радиусами**, отражающими расстояние от ядра до максимума электронной оболочки атома, а **эффективными радиусами**, которыми понимают *радиус сферы действия атомов*, т.е. минимальные расстояния, на которые центры сфер данных атомов могут приблизиться к поверхности сфер соседних атомов. **Значение эффективных радиусов зависит от положения элемента в периодической системе элементов.**

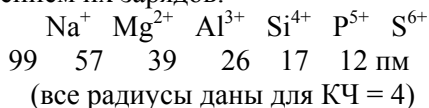
**Кристаллохимия** изучает связь структуры кристаллов с их физико-химическими свойствами. Различие и многообразие кристаллических структур зависит от химической природы веществ, от размеров атомов или ионов, от сил связи между ними.

Структура кристалла определяется числом структурных элементов (СЕ), соотношением их размеров, и их поляризационными свойствами (закон Гольдшмидта).

1. В группах периодической системы (П.С) ионные радиусы возрастают с увеличением их порядкового номера, т.к. число электронных оболочек вокруг ядра растет (а значит, возрастает и эффективный радиус):

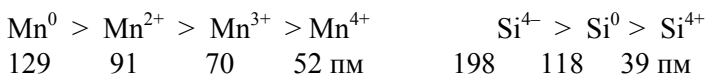


2. В горизонтальных рядах П.С. радиусы катионов уменьшаются с увеличением их зарядов:



По мере роста числа удаленных электронов ядро с большей силой притягивает к себе оставшиеся электроны, что приводит к снижению эффективного радиуса иона.

3. Размеры одного и того же элемента могут изменяться в зависимости от заряда: ионный радиус уменьшается с ростом положительного заряда, и увеличивается с ростом отрицательного заряда:



Потеря электронов приводит к более сильному притяжению оставшихся электронов ядром, что обуславливает заметное сжатие внешних электронных орбит и уменьшение ионного радиуса.

4. Ионные радиусы зависят от координационного числа. Чем больше КЧ, тем больше радиус данного иона:

$\text{Al}^{4+}$ : значение радиуса для КЧ 4 = 39 пм, КЧ 5 = 48 пм, КЧ 6 = 53 пм.

$\text{CsCl}$  (КЧ  $\text{Cl}^-$  = 8),  $\text{NaCl}$  (КЧ  $\text{Cl}^-$  = 6),  $r_{\text{Cl}^-}$  в  $\text{CsCl}$  >  $r_{\text{Cl}^-}$  в  $\text{NaCl}$ .

Однако эти изменения радиусов в общем случае незначительны (~3-4 %), редко 11-12 %.

5. В группе лантаноидов (трехзарядные редкоземельные элементы) наблюдается так называемое “лантаноидное” сжатие – уменьшение ионных радиусов с увеличением порядкового номера элемента от 57 (лантан La) до 71 (лютеций Lu): для  $\text{La}^{3+}$  104 пм,  $\text{Lu}^{3+}$  80 пм. Это явление является следствием distortion не внешних, а внутренних электронных орбит в ряду редкоземельных элементов; в результате возрастающий заряд ядра все больше притягивает внешние электроны, что приводит к значительному уменьшению ионного радиуса по мере увеличения порядкового номера металлов (трехзарядные ионы редкоземельных элементов уменьшают свой радиус с увеличением атомного номера).

6. Величина атомного (ионного) радиуса меняется в зависимости от так называемой **поляризационной способности атома**. Поляризационной способностью называется способность иона под влиянием внешнего электростатического поля деформироваться, смещая свое положительное ядро относительно отрицательной электронной оболочки (происходит искажение сферической формы ионов).

Внешнее электростатическое поле, необходимое для поляризации, создается соседними ионами. Ионы с большими радиусами способны сильнее поляризоваться, чем ионы с малыми радиусами, т.е. анионы способны больше поляризоваться, чем катионы.

Катионы, имеющие малые радиусы и большие заряды, обладают большей поляризующей способностью, чем анионы, но сами почти не поляризуются.

Результатом поляризации обычно является уменьшение ионных радиусов. Это может привести к уменьшению расстояния между частицами и вызвать изменение координационного числа и типа структуры:

$\text{AgF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  – галоидные соединения серебра типа  $\text{NaCl}$ ,  $\text{КЧ} = 6$ ;

$\text{AgI}$  – галоидное соединение серебра типа сфалерита,  $\text{КЧ} = 4$ .

В результате сильной поляризации структура типа  $\text{NaCl}$ , характерная для  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ , заменяется для  $\text{AgI}$  структурой типа сфалерита с  $\text{КЧ} = 4$ .

Ион  $\text{Ag}^+$  обладает сильным поляризующим действием, ионы тем легче поляризуются, чем больше их радиусы  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , в этом ряду поляризуемость растёт от  $\text{F}$  к  $\text{I}$ .

Вследствие поляризации изменяется не только расстояние между ионами, но и энергия решетки. Эффективный радиус зависит от атомного номера и степени его ионизации.

**Явление поляризации** выражается в том, что сферы ионов взаимно проникают друг в друга. Они как бы сплющиваются. В связи с этим суммарное расстояние между центрами радиусов будет меньше сумма радиусов. Если в обычном случае  $A = R_1 + R_2$  ( $A$  – суммарное расстояние между центрами сфер ионов,  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы сфер), то при явлении поляризации  $A < R_1 + R_2$ . Например, для  $\text{AgCl}$  радиус  $\text{Ag}^+ = 113$  пм, для  $\text{Cl}^- = 181$  пм, суммарное расстояние между центрами сфер ионов  $A = 277$  пм. Расстояние между ионами сократилось на 5,8% за счет поляризации.

## **Координационное число. Координационный многогранник**

**Координационным числом (К.Ч.)** данного атома называется число ближайших соседей атомов. Координационным числом иона называется число ближайших окружающих ионов противоположного знака. Если эти ближайшие атомы или ионы соединить друг с другом прямыми линиями, то получится *многогранник*, называемый *координационным*. Атом или ион, для которого строится координационный многогранник, располагается в случае высокой симметрии структуры в центре координационного многогранника.

**Координационный многогранник (К.М)** никак не связан с внешней формой кристалла и не соответствует ей.

Алмаз: КЧ = 4, К.М. – тетраэдр

NaCl – каменная соль, галит: КЧ = 6, К.М. – октаэдр

ZnS – сфалерит: КЧ = 4, К.М. – тетраэдр

CsCl – хлорид цезия: КЧ = 8, К.М. – куб

CaF<sub>2</sub> – флюорит: КЧ<sub>Ca/F</sub> = 8, К.М. – куб: КЧ<sub>F/Ca</sub> = 4, К.М. – тетраэдр.

Mg – гексагональная структура: КЧ = 12, К.М. – гексагональный кубооктаэдр.  $c/a = 1,633$  – идеальный случай; для Mg константы решетки:  $a = 3,202 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,199 \text{ \AA} = 520 \text{ пм}$ ,  $c/a = 1,624$ .

В **ОЦК** (объемно-центрированная решетка) (рис. 20 а) атом А (в центре) находится на наиболее близком равном расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах куба, т.е. координационное число этой решетки равно 8 (КЧ).

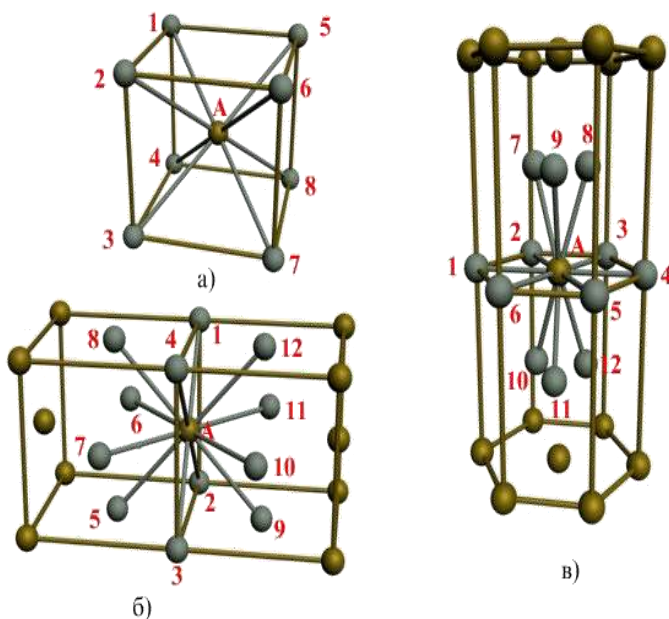


Рис. 20. Координационное число в различных кристаллических решетках для атома А: а – объемно-центрированная кубическая (КЧ 8); б – гранецентрированная кубическая (КЧ 12); в – гексагональная плотноупакованная (КЧ 12)

В ГЦК (гранецентрированная решетка) (рис. 20 б) атом  $A$  (на грани куба) находится на наиболее близком равном расстоянии от четырех атомов 1, 2, 3, 4, расположенных в вершинах куба, от четырех атомов 5, 6, 7, 8, расположенных на гранях куба, и, кроме того, от четырех атомов 9, 10, 11, 12, принадлежащих расположенной рядом кристаллической ячейке. Атомы 9, 10, 11, 12 симметричны атомам 5, 6, 7, 8. Таким образом, ГЦК решетки координационное число равно 12 (КЧ12).

В ГПУ (гексагональная плотноупакованная решетка) при  $c/a = 1,633$  (рис. 20 в) атом  $A$  в центре шестигранного основания призмы находится на наиболее близком равном расстоянии от шести атомов 1, 2, 3, 4, 5, 6, размещенных в вершинах шестигранника, и от трех атомов 7, 8, 9, расположенных в средней плоскости призмы. Кроме того, атом  $A$  оказывается на таком же расстоянии еще от трех атомов 10, 11, 12, принадлежащих кристаллической ячейке, лежащей ниже основания. Атомы 10, 11, 12 симметричны атомам 7, 8, 9. Следовательно, для ГПУ решетки координационное число равно 12 (КЧ 12).

### **Плотнейшие упаковки частиц в кристаллах**

Устойчивой кристаллической структурой будет тогда, когда будет обладать минимальной потенциальной энергией. Одним из факторов, ведущих к уменьшению потенциальной энергии структуры кристалла, является максимальное сближение структурных единиц, их **плотнейшая упаковка**.

Если мы имеем атомы одного вида, то их полнейшая упаковка может быть либо кубической, либо гексагональной (рис. 21).

Все типы кристаллических структур стремятся к осуществлению плотнейших упаковок. Особенно большое распространение плотнейшие упаковки имеют в металлических и ионных структурах, где химические связи не направлены, а атомы и ионы приближаются по своей форме к шарам.

Рассмотрим модель структуры, построенной из СЕ одного сорта, имеющих форму шара. При рассмотрении принимаем следующее допущение: атомы одного сорта и не поляризуются. Ионы не поляризуются, т.е. их сферичность не нарушается.

Если шары укладывать в одном слое, то наиболее плотным образом их можно упаковать только одним способом. При этом каждый шар будет окружен в слое шестью ближайшими соседями и шестью лунками (пустотами), а каждая лунка – тремя шарами.

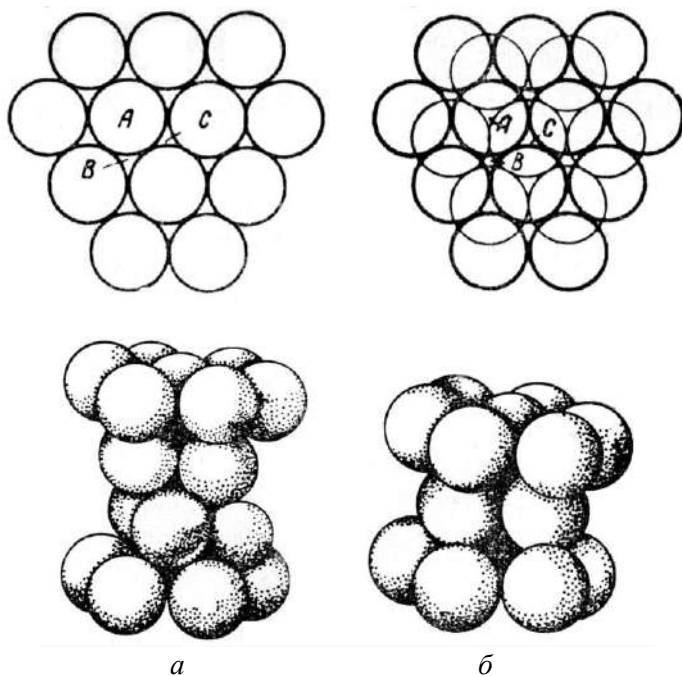


Рис. 21. Изображения плотнейших упаковок, а – кубическая;  
б – гексагональная

Шары обозначим буквой **А** (рис. 21 а). В проекции на плоскость эти лунки имеют вид треугольников, три из которых обращены вершинами вверх (**С**), а три – вниз (**В**), т.е. они отличаются только поворотом в плоскости слоя, а координационное окружение у них одинаково. Как можно на этот плоский слой наложить второй такой же плотноупакованный слой? Очевидно шары **А** второго слоя уложить в лунку **В** или **С** – безразлично.

Параллельно плоскости слоя проходят: через центр каждого шара плоскости симметрии  $6m$ , через лунку –  $3m$ . ЭЯ слоя – ромб со стороной равному диаметру шара.

Рассматривая комбинацию двух плотно упакованных слоев, можно заметить, что между этими слоями возникло два типа совершенно различных **пустот**:

а) над лункой (пустотой) первого слоя находится шар второго слоя (или лунка второго слоя над шаром первого слоя). Пустота в

обоих случаях окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр. Такие **пустоты** называются **тетраэдрическими Т**;

б) пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя; пустота окружена шестью шарами, центры которых образуют октаэдр. **Пустоту** называют **октаэдрической О**. Т.е. эти пустоты образованы сквозными отверстиями, проходящими между тремя шарами верхнего и тремя – нижнего слоя (сквозное отверстие).

Когда накладывается второй слой, меняется симметрия упаковки: исчезает  $L_6$ , присутствующая в первом слое, она превращается в  $L_3$ : исчезают три плоскости симметрии из шести. Имеем – оси симметрии третьего порядка, проходящие через центры шаров и центры пустот обоих типов =  $[3L_33P]$ .

Третий слой – шары укладываются либо в пустоты **Т**, либо в пустоты **О**.

Если шары третьего слоя уложены в лунки (несквозные) **Т**, то они оказываются точно над шарами первого слоя. Получаем упаковку ...**АВАВАВ**... – двухслойная или **гексагональная плотнейшая упаковка** (ГПУ) – рис. 21 б.

Если шары третьего слоя уложены в лунку **О**, то третий слой не будет повторение первого или второго слоев. При этом только четвертый слой может быть наложен на третий так, чтобы он был повторение первого. Получаем упаковку ...**АВСАВСАВС**... – трехслойная или **кубическая плотнейшая упаковка** (КУП) – рис. 21 а.

В **ГПУ** шары четного ряда находятся над шарами четного слоя, а шары нечетного слоя, над нечетными (КЧ = 12). Сквозные углубления (октаэдрические дырки), возникшие в двух слоях, будут сохраняться при наложении других слоев, образуя сплошные каналы, по которым может происходить диффузия примесей в кристалле. В гексагональной структуре имеется лишь одно направление, параллельно к которому расположены плотнейшие слои  $L_6$ .

ГПУ характерна для металлов Mg, Be, Zn, Cd, Tl, Ti, Zr, Sz, Os и др. В ГПУ отношение  $c/a = 1,633$ .

В **кубической плотнейшей упаковке** (трехслойной) – параллельно плотнейшим слоям располагается ось третьего порядка, их четыре направления (4  $L_3$ ). Сплошных колонок нет. Над пустотой **О** размещается пустота **Т** и наоборот. Четвертый слой повторяет расположение первого. В результате шары размещаются по узлам гранцентрированной кубической решетки (ГЦК).



Плотно упакованные слои перпендикулярны четырем объемным диагоналям куба, т.е. направлениям  $\langle 111 \rangle$ . КЧ = 12 – Cu, Au, Ag, Al, Pb, Ca, Sr, Pb, Nb,  $\alpha$ -Co,  $\gamma$ -Fe, Pd, Ni, Pt.

В пустотах между шарами плотнейших упаковок металлов могут располагаться Si, C, O, H, N, образуя силициды, карбиды, оксиды, гидриды, нитриды. Принцип плотнейших упаковок остается и для ионных соединений: анионы образуют плотнейшую упаковку, а катионы размещаются в пустотах.

### Степень заполнения пространства структурными единицами

Число пустот **O** равно числу шаров, а число пустот **T** вдвое больше (если  $n$  шаров, то  $O = n$ , а  $T = 2n$ ). Размеры пустот между шарами характеризуются радиусом шара, который можно в них разместить:

$$r_{T \text{ пустоты}} = 0,22 \cdot r_{\text{аниона}}, \quad r_{O \text{ пуст}} = 0,41 \cdot r_{\text{аниона}}.$$

Стремление к минимуму потенциальной энергии должно означать, что каждая частицы должна взаимодействовать с возможно большим числом других частиц; иначе говоря, координационное число (КЧ) должно быть максимальным. Чем больше КЧ, тем больше коэффициент компактности в структуре.

$a_v$  – **степень заполнения**, показывает какой объем элементарной ячейки заполнен шарами:

$$a_v = \left( \frac{\text{объем шаров}}{V_{\text{эя}}} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$a_v = \frac{z \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{V_{\text{эя}}}, \quad (3)$$

где  $z$  – формульная единица,  $r$  – радиус атома.

В гексагональной и кубической упаковках, коэффициент компактности или степень заполнения  $a_v = 74,05\%$ .

В табл. 4 представлены значения плотности упаковок для некоторых структур.

Таблица 4 – Плотность упаковок для некоторых структур

Тип решетки	КЧ	$a_v, \%$
Алмаз	4	<b>34</b> $(\frac{\pi \cdot \sqrt{27}}{6 \cdot 8}) \cdot 100$
Кубическая Р	6	<b>52</b> $(\frac{\pi}{5} \cdot \sqrt{1}) \cdot 100$
Кубическая J	8	<b>68</b> $(\frac{\pi}{6} \cdot \frac{\sqrt{27}}{4}) \cdot 100$
Кубическая F (Cu)	12	<b>74</b> $(\frac{\pi}{6} \cdot \sqrt{2}) \cdot 100$
Гексагональная плотнейшая (Mg)	12	<b>74</b> $(\frac{\pi}{6} \cdot \sqrt{2}) \cdot 100$

Для металлов характерны:

КЧ 12, где  $a_v = 74,05\%$  (Cu – КГЦ (ABC), Mg – ГПУ (AB));

КЧ 8,  $a_v = 68\%$  (вольфрам – КОЦ).

### Типы химических связей

Изучение структур кристаллов позволило определить основные типы химической связи:

- ионный (гетерополярный);
- металлический;
- ковалентный (молекулярный);
- Ван-дер-ваальсовый (остаточный);
- водородный.

Кристаллы с одним типом связи называются *гомодезмическими*, со смешанным типом связей – *гетеродезмическими*. Для ионной связи, например, в структуре хлористого натрия атом натрия отдает электрон своей внешней оболочки и становится положительно заряженным ионом натрия, а хлор, приняв этот электрон, становится отрицательным ионом. Разноименные ионы притягиваются, при этом уровень электронной плотности падает до нуля. В ковалентной связи электроны обобщаются и возникают своеобразные электронные мостики. Как правило, этот тип связи реализуются в устойчивых соединениях (например, алмаз). Ван-дер-ваальсовая связь менее

прочная, в этих случаях отдельные молекулы разделяются промежутками с нулевой электронной плотностью. В чистом виде этот тип связи наблюдается между благородными газами, а также в таких минералах как каолинит, монтмориллонит, состоящих из своеобразных пакетов, внутри которых наблюдается ионная связь. Водородная связь возникает в результате взаимодействия атома водорода с другими атомами соседних молекул. Металлическая связь характерна для многих металлов. Она осуществляется за счет равномерного распределения электронов по всей решетке в виде электронного облака (рис. 22). Особенности строения этой связи обуславливают многие свойства металлов: высокую электро-теплопроводность, блеск, ковкость и др.

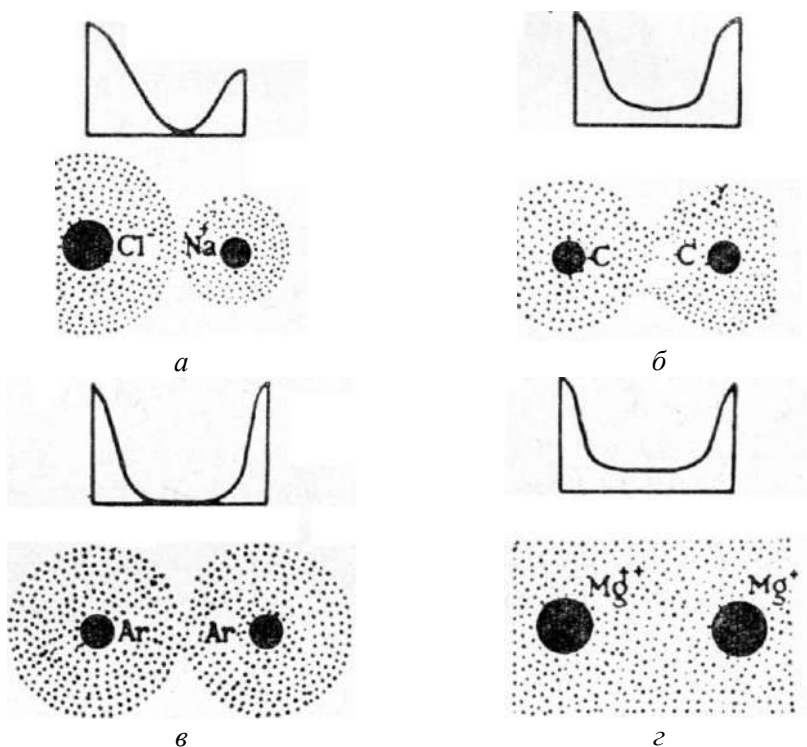


Рис. 22. Распределение электронов в различных типах связи:  
 а – ионная связь; б – атомная или ковалентная связь;  
 в – ван-дер-ваальсовская связь; г – металлическая связь

В зависимости от характера связи, выделяют структуры с металлической, ковалентной, ионной, ван-дер-ваальсовой, водородной и смешанной связями.

В кристаллах с металлическим типом связи основную роль играют слабо связанные электроны. Как правило, эти кристаллы характеризуются большими координационными числами и плотнейшей кубической и гексагональной упаковками. Характерными свойствами кристаллов с металлической связью являются ковкость, высокая электропроводность, непрозрачность и металлический блеск. Структуры с ковалентным типом связи, как правило, характеризуются малыми координационными числами и отсутствием плотнейших упаковок. Ковалентная связь обуславливает ряд характерных свойств атомных кристаллов. При низкой температуре образуются молекулы ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}_2$  и др.), обладающие низкими температурами плавления и испарения. Вещества с более высокой координацией (алмаз, карбиды) характеризуются нерастворимостью, имеют большую твердость, высокие температуры плавления, низкую электропроводность, высокие показатели преломления. В структурах с ионным типом связи катионы и анионы удерживаются электростатическими силами притяжения, при этом структуры характеризуются высокими координационными числами и плотнейшими упаковками.

Стабильность ионного кристалла зависит от типа и поляризуемости кристалла. Небольшая поляризация обуславливает устойчивые и высокосимметричные структуры. Характерными свойствами ионных кристаллов являются низкие электропроводность и теплопроводность, высокая температура плавления, средняя плотность и хорошая растворимость в воде. Ионные структуры наиболее распространены среди кристаллов природных минералов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.). Структуры с остаточной или ван-дер-ваальсовой связью характеризуются дипольными взаимодействиями между полярными молекулами и объемными силами у неполярных молекул. Часто наблюдаются плотнейшие упаковки, координационные числа весьма разнообразны. Характерными свойствами кристаллов с данным типом связи является летучесть, легкоплавкость, отсутствие электро-теплопроводности, низкие показатели твердости и преломления. Структуры с водородной связью наряду с вандер-ваальсовой связью отмечают в гидроксидах.

## Описание кристаллических структур, построенных по закону плотнейших упаковок

В каких структурах структурные единицы (СЕ) будут располагаться по законам плотнейших упаковок (**П.у.**). Очевидно, структуры таких кристаллов должны состоять из одинаковых атомов (в первом приближении – несжимаемых шаров), связь между которыми ненаправленная и ненасыщенная; это условие сразу отсылает нас к структурам металлов и благородных – газовых элементов. И действительно, как в большинстве структур металлов, так и во всех кристаллах «благородных газов» мы имеем дело с плотнейшими упаковками атомов. Описание таких структур предельно просто: Си или Ag – кубическая плотнейшая упаковка атомов, Mg – гексагональная, La – четырехслойная и т.д.

С ненаправленными и ненасыщаемыми связями мы встречаемся и в ионных структурах. Однако здесь приходится иметь дело с ионами не только разных зарядов, но и разных размеров. Поэтому для описания таких структур в терминах плотнейшей упаковки следует рассматривать эти разные по размеру частицы отдельно: часть ионов (как правило, более крупных) может образовать ту или иную плотную упаковку, а другие (меньшего размера) окажутся в пустотах этой упаковки.

Следует отметить, что о «шарах, касающихся друг друга», можно говорить лишь в случае металлических и благородно-газовых кристаллов, считая радиусами таких атомов половины расстояний между ними. При кулоновском взаимодействии между атомами, т.е. в ионных структурах, катион, попав в окружение анионов, не должен «болтаться»: он раздвигает своих соседей, разрушая тем самым их укладку. Фактически здесь речь может идти не о плотнейшей упаковке в строгом смысле слова, т.е. не о максимальном коэффициенте заполнения пространства, а лишь о расположении центров тяжести ионов одного и того знака (размера) по закону плотнейшей упаковки ( $KЧ = 12$ ). Итак, с учетом указанной оговорки принцип **П.у.** вполне может быть применен для описания ионных структур.  $n = O$ , где  $n$  – число шаров **П.у.**,  $O$  – октаэдрическая пустота,  $n = 2 T$ .

### Дефекты в кристаллах

В реальных кристаллах всегда имеются отклонения от упорядоченного расположения частиц в узлах решетки, называются **дефектами кристаллической решетки**.

В решетке идеального кристалла атомы (ионы) располагаются в пространстве строго упорядоченно и закономерно, а электроны должны находиться на уровнях с минимальной энергией.

Дефекты структуры разделяют на динамические и статические.

К *динамическим дефектам* относят искажения кристаллической решетки, вызванные тепловыми колебаниями или же колебаниями атомов в поле, проходящей через кристалл электромагнитной волны. Эти дефекты связаны со смещениями атомов относительно их равновесных положений, они существуют даже в идеальных кристаллах. *Статические дефекты*, связаны с нарушениями в расположении атомов в кристаллической решетке, например один атом в узле решетки отсутствует или замещен другим, или же атомы перегруппировались и сформировали внутри кристалла более крупный дефект.

Статические дефекты принято разделять на 4 группы, различающиеся «формой» дефекта: 1) точечные дефекты, например, отсутствие атома в узле решетки; 2) линейные дефекты – дислокации, в которых сильные отклонения от периодичности наблюдаются вдоль линии; 3) поверхностные дефекты, например, границы кристалла и зерен поликристалла; 4) объемные дефекты, например, поры, микротрещины или малые включения другой фазы.

Многие физические свойства кристаллов сильно зависят от дефектов разных групп. Например, прочность и пластичность материала сильнее всего зависят от линейных, поверхностных и объемных дефектов. Электросопротивление в основном зависит от точечных дефектов. Коэффициент диффузии, теплопроводность, окраска кристаллов также сильно зависят от наличия дефектов.

По геометрическому признаку дефекты различают: точечные, нульмерные, линейные – одномерные, двумерные – поверхностные, трехмерные дефекты – объемные.

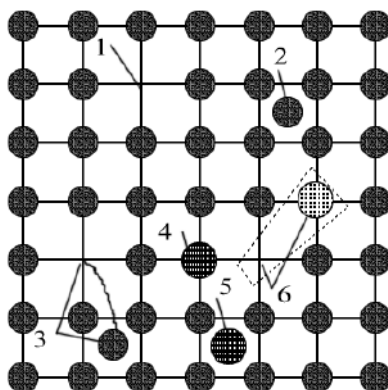
Дефекты делятся на *макроскопические*, которые возникают в процессе образования и роста кристаллов (трещины, поры, инородные макроскопические включения) и двумерные *микроскопические*, которые обусловлены микроскопическими отклонениями от периодичности.

Микродефекты делятся на точечные и линейные дислокации.

**Точечные (нуль-мерные) дефекты**, называют нарушения структуры, бесконечно малые в трех измерениях, самые мелкие дефекты, обычно связаны с «ненормальной» ситуацией вокруг одного

атома (отсутствием одного атома, замещением одного атома другим или же появлением "лишнего" атома) – бывают трех видов:

– **вакансия** – отсутствия атома в узле кристаллической решетки: дефект по Шоттки (рис. 23, 1). Дефект по Шоттки в ионных кристаллах возникают при перемещении положительных или отрицательных ионов на поверхности кристалла с образованием положительных или отрицательных вакансий. Концентрации положительных и отрицательных вакансий примерно равны и электронейтральность решетки в целом сохраняется.



*Рис. 23. Типы точечных дефектов: 1 – вакансия; 2 – межузельный атом; 3 – дефект по Френкелю; 4 – примесный атом замещения; 5 – примесный атом внедрения; 6 – атом замещения большей валентности*

– **междуузельный атом** – атом, внедрившийся в междуузельное пространство: дефект по Френкелю (рис. 23, 2). Появляется междуузельный атом, как и вакансия, часто при кристаллизации - случайно один из атомов в результате теплового движения попадет в промежуток между соседними атомами, и, если его место займет какой либо другой атом, то междуузельный атом так и останется в новом ненормальном положении. Часто вакансии и междуузельный атом возникают парами, в этом случае один из атомов перескакивает из узлового положения в соседнее междуузелье. Причиной такого перескока может быть тепловое движение при сравнительно высоких температурах, порядка температуры плавления, или выбивание атома

быстродвижущейся частицей (радиационный дефект). Такая пара дефектов называется *дефектом по Френкелю* (рис. 23, 3). Чаще всего дефекты по Френкелю в ионных кристаллах создаются катионами, т.к. они меньше анионов и могут разместиться в междоузлиях.

– **примесный атом** – атом примеси, либо замещающий атом основного вещества в кристаллической решетке (*примесь замещения*), либо внедрившийся в междоузельное пространство (*примесь внедрения*), часто наблюдаются в тех кристаллах, где плотность упаковки атомов не велика. Часто примесями внедрения оказываются атомы водорода, бора, углерода. Если атом примеси превосходит по размерам атомы кристалла, то, как правило, он замещает атомы кристалла. Часто атомы примеси, отличающиеся валентностью от атомов кристалла, обуславливают появление вакансий, как это происходит в кристаллах KCl при добавлении к нему Ca, так, что кристалл в целом остается нейтральным. В таком случае атом двухвалентного кальция занимает место одного атома калия, а место, где должен был бы находиться атом калия, оказывается пустым (рис. 23, 4-6).

– **электронные дефекты** – избыточные электроны, дырки, экситоны – это пара электронной дырки.

Дефекты внедрения и замещения часто наблюдаются в тех веществах, где плотность упаковки атомов относительно невелика.

Вакансии катионов имеют отрицательный заряд, в вакансии анионов – положительный заряд.

Точечные дефекты нарушают лишь ближний порядок в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка, – в этом состоит их характерная особенность.

Во всех трех измерениях они не превышают одного или нескольких междоатомных расстояний (параметров решетки).

Точечные дефекты могут двигаться через кристалл, взаимодействовать друг с другом и с другими дефектами. Встречаясь друг с другом, вакансии и междоузельный атом могут аннигилировать.

Концентрация точечных дефектов равна нулю при температуре абсолютного нуля и быстро растет по мере повышения температуры:

$$n_{\text{шоттки}} = N \cdot e^{-E/kT}, \quad (4)$$

где  $N$  – общее число атомов,  $n$  – число дефектов по Шоттки (число вакансий),  $E$  – энергий активации процесса образования дефекта, равная работе его образования,  $k$ - постоянная Больцмана.



$$n_{\text{ФРЕНК.}} = \alpha \cdot N \cdot e^{-E/kT}, \quad (5)$$

где  $\alpha = N_i / N$  – отношение числа междоузлий и общего числа атомов.

При обычных температурах концентрация точечных дефектов невелика, но при высоких температурах достигает больших значений. Например, для золота концентрация вакансий при обычных температурах достигает  $\sim 10^{-15}$  (т.е. одна вакансия на  $10^{15}$  атомов), а вблизи температуры плавления ( $1063^\circ\text{C}$ ) она увеличивается до  $10^{-4}$  (т.е. 1 вакансия на 10000 атомов).

Энергия активации процесса образования точечных дефектов зависит от их типа, химические природы вещества и его структуры, поэтому, хотя в решетке любого немолекулярного кристалла присутствуют одновременно все виды точечных дефектов, одни из них (с меньшей энергией активации) обычно преобладают над другими. Энергия образования дефектов по Шоттки при прочих равных условиях меньше, чем дефектов по Френкелю, так как размещение атома в междоузлии требует обычно значительных энергетических затрат. В связи с этим дефекты по Шоттки образуются легче, чем дефекты по Френкелю.

Например, для NaCl энергия образования пары вакансия – катион в междоузлии имеет порядок 7-8 эВ, а энергия образования пары вакансий при той же температуре – всего 2эВ. Поэтому в NaCl есть вакансии, но ионы в междоузлиях практически отсутствуют. В кристалле меди при  $1000^\circ\text{C}$  концентрация вакансий составляет  $\sim 10^{-4}$ , а междоузельных атомов  $\sim 10^{-39}$ .

Экситон – это пара электрон-дырка, который можно рассматривать как электрически нейтральное, подвижное, возбужденное состояние кристалла.

В реальном кристалле электроны могут быть возбуждены и переходят на более высокие уровни энергии, оставляя свободные положения, **называемые дырками**.

Атом или ион может переместиться из узла решетки, оставляя там вакансию, в междоузлие, удаленное от узла на некоторое расстояние. Такой дефект в виде пары вакансия – междоузельный атом называется **дефектом по Френкелю**.

Если атом (ион) покидает узел решетки, оставляя в нем вакансию, и уходит за пределы решетки на поверхность кристалла, достраивая ее, то в решетке остаются только вакансии. Такой тип дефекта в виде незанятых (вакантных) узлов решетки называется **дефектом по Шоттки**.

Влияние точечных дефектов на свойства кристаллов существенно:

1. Наличие дефектов Шоттки уменьшает плотность кристалла, так как атом, образовавший вакансию, диффундирует на поверхность кристалла.

Дефекты Фенкеля не влияют на плотность.

2. Велико влияние точечных электронных дефектов на электропроводимость кристалла.

Миграция электронов по решетке приводит к электронной проводимости  $n$ -типа.

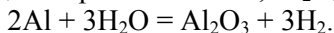
В полупроводниках перенос заряда осуществляется движением электронов (« $\leftarrow$ » заряд) или дырок (несущих « $\rightarrow$ » заряд). В очень чистых полупроводниках число  $\bar{e}$  = числу  $p$  (дырок) и имеет место только собственная проводимость.

В примесных полупроводниках условие  $n = p$  нарушается, и проводимость определяется концентрацией примесных точечных дефектов и их валентной структурой. Так, 1 атом бора на  $10^5$  атомов в монокристалле кремния повышает его электропроводность в  $10^3$  раз (при комнатной температуре).

Точечные дефекты в кристалле образуются в процессе роста, пластической деформации или термообработки. Точечные дефекты сильно меняют такие свойства кристаллов: его окраску, плотность, электропроводимость.

Род и концентрация дефектов в решетках не свойства веществ: не способность к реакциям в твердом виде, к рекристаллизации, к спеканию, на их проводимость.

Нитевидные кристаллы  $\text{MgO}$  –  $d = 1\text{--}3$  мкм, предел прочности –  $25 \cdot 10^{-4}$  кг/см<sup>2</sup>. Нитевидные кристаллы  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ .



Условия получения –  $1300\text{--}1450$  °C в среде водяного пара.

$\text{BeO}$  кристаллы возникают  $\sim 1600$  °C в струе водяного пара. Применяется также вытягивание нитевидных кристаллов из расплава.

Наличие в кристаллах точечных дефектов по Шоттки и Френкелю оказывает существенное влияние на многие свойства кристаллических тел. В частности, их присутствие в кристалле и способность к миграции обуславливают ионную электрическую проводимость и процессы массопереноса (диффузии) в кристаллической решетке (в бездефектном кристалле процесс массопереноса практически невозможен). В связи с этим присутствие *точечных*

*дефектов* ускоряет также важные в технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов процессы, как твердофазовые реакции, спекание, рекристаллизацию и т.д., скорость которых определяется скоростью диффузии материальных частиц.

*Точечные дефекты* приводят к изменению химической реакционной способности веществ, механических характеристик (пластичности, упругости и др.), окраски.

При нагревании точечные дефекты становятся подвижными, и происходит как бы их «диффузия» из одного места в другое. Иногда эта подвижность существенно влияет на некоторые из свойств – пластичность, электрическую проводимость и вообще на склонность к диффузии атомов или ионов, приводит к изменению окраски минералов, которые сами по себе бесцветны.

Обычно в структуре любого немолекулярного кристалла все виды точечных дефектов присутствуют одновременно, но вследствие различий в энергии образования концентрация одних дефектов больше других.


*Линейные дефекты (или одномерные дислокации)* – они вызывают нарушения кристаллической структуры малые в двух измерениях и достаточно протяженные в третьем измерении.

*Одномерные (линейные) дефекты* → – это цепочки точечных дефектов, т.е. протяженные в одном измерении: нарушения периодичности в одном измерении простираются на расстояния, сравнимые с размером кристалла [исчез (ушел) ряд атомов], а в двух других измерениях не превышают нескольких параметров решетки.

*Поверхностными (или двумерными) дефектами* ↗ называют нарушения структуры, достаточно протяженные в двух измерениях и малые в третьем, нарушается периодичность решетки. Двухмерные (поверхностные) дефекты простираются в двух измерениях на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в третьем – составляют несколько параметров решетки – часть плоскости исчезла, образовались ступеньки. (Таковы плоскости двойникования, границы зерен, дефекты упаковки, сама поверхность кристалла, мозаичная структура кристалла и т.д.). Бывают бездислокационного и дислокационного характера. Типичные их виды – дефекты упаковки и межзеренные (субзеренные) границы.

*Дефекты упаковки* – это нарушения в чередовании плотноупакованных плоскостей.

*Межзеренные дефекты* представляют собой область между участками кристаллов, различно ориентированных в пространстве.

*Объемные (трехмерные) дефекты*  – это пустоты, поры, частицы другой фазы.

*Объемными (трехмерными) дефектами* называют дефекты кристаллической решетки, значительные во всех трех измерениях. К ним относят дефекты типа пор или включений другой фазы (инородные включения, размеры которых существенно больше характерного размера решетки).

Характеристики структурных дефектов представлены в табл. 5.

*Таблица 5 – Характеристика структурных дефектов*

Дефект	Примеры	Структурно–зависимые свойства
Точечный (0-мерный)	Вакансии, атомы и ионы, межузельные примесные (замещающий) в узлах чужой подрешетки	Диффузия (обмен местами) атомов и ионов, адсорбция, катализ, электрическая проводимость
Линейный (1-мерный)	Цепочки точечных дефектов, дислокации-дефекты, нарушающие правильное чередование плоскостей	Кристаллизация и декристаллизация, пластическая деформация, отверждение сплавов, зародышеобразование в твердом состоянии
Поверхностный (2-мерный)	Грубозерновые и неправильно уложенные слои атомов, границы блоков, зерен двойников, доменов	Мозаичная структура, зародышеобразование в твердом состоянии, массоперенос
Объемный (3-мерный, композиционный материал)	Поры включения, выделения, в том числе образованные за счет конденсации и появления вакансий	Образование поверхностных пленок, ускорение химических взаимодействий, дисперсное отвердевание, электрохимическое и коррозионное поведение, образование композиционных (многофазных) материалов

Все дефекты полезны, когда требуется реакция между твердыми фазами, для катализа.

Вредные дефекты – при создании точных приборов, при получении чистых веществ, монокристаллов.

### **Зависимость физико-химических свойств кристаллов от реальной структуры**

Любой кристалл заполнен дефектами. Дефекты эти появляются при росте кристалла (без них кристалл не может расти) и при всех видах обработки.

Как влияют дефекты на свойства кристаллов?

1. Дефекты понижают прочность кристаллов в сотни, тысячи раз.

Научились выращивать кристаллы, в которых совсем нет дефектов, или есть один – единственный, очень удачно расположенный.

Такие идеальные кристаллы очень прочны. Обычное техническое железо выдерживает, не разрушаясь, усилие в  $(2-3) \cdot 10^8$  Па, конструкционная сталь –  $(2-3) \cdot 10^9$  Па, а бездефектный кристалл железа –  $14 \cdot 10^{19}$  Па, т.е. бездефектные кристаллы железа прочнее обычного технического Fe в 40-50 раз.

Бездефектные кристаллы – нитевидные кристаллы (усы) – это волоски диаметром не более 1-2 мкм. Такой потеряешь на ладони, не возьмешь обычным пинцетом, его прочность можно измерить лишь на специальной установке. Растить такой кристалл очень сложно, а чуть он по толще – в нем обязательно появляются дефекты, и прочность его снижается.

Сейчас сверхпрочные упругие нитевидные кристаллы применяют как материалы для тончайших пружин и подвесок в сверхтонких измерительных приборах. Такой усик выдержит нагрузку значительно большую, чем обычная проволока. Он деформируется упруго, восстанавливает свою форму после деформации, не меняется при высоких температурах.

Широко применяют нитевидные кристаллы для создания высокопрочных *композиционных материалов*. Композит, или композитный материал – это основа металл или полимер, пронизанный нитевидными кристаллами.

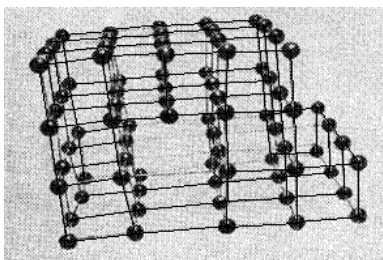
## Дислокации

**Дислокация** – это нарушение правильности расположения атомов в структуре вдоль определенной линии (линии дислокации).

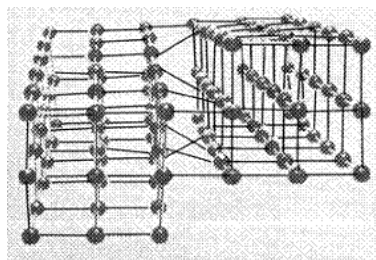
Относятся к линейным дефектам решетки, протяженность которых в одном направлении значительно превосходит размер атомов, а ширина дислокаций не превышает нескольких междуатомных расстояний.

**Линией дислокации** называется та воображаемая линия в кристалле, вдоль которой концентрируются максимальные искажения решетки. Фактически при возникновении дислокации кристаллическая решетка остается неискаженной везде, за исключением области, непосредственно окружающей линию дислокации. Линия дислокации не обязательно должна быть прямой, а может иметь перегибы, ступени, т.е. любую форму. Особенность этой линии заключается в том, что она никогда не заканчивается (не обрывается) в кристалле, а выходит на его поверхность, замыкается на себя, образуя петлю, или замыкается на другие линии дислокации.

Дислокации нарушают правильное чередование атомных плоскостей. Нарушают дальний порядок в кристалле, искажая всю его структуру. Дислокации бывают краевые и винтовые (рис. 24, 25).



*Рис. 24. Модель краевой дислокации*



*Рис. 25. Модель винтовой дислокации*

### Краевая дислокация

Если одна из атомных плоскостей обрывается внутри кристалла, то край этой плоскости образует краевую дислокацию.

Образование краевой дислокации можно представить следующим образом (рис. 26).

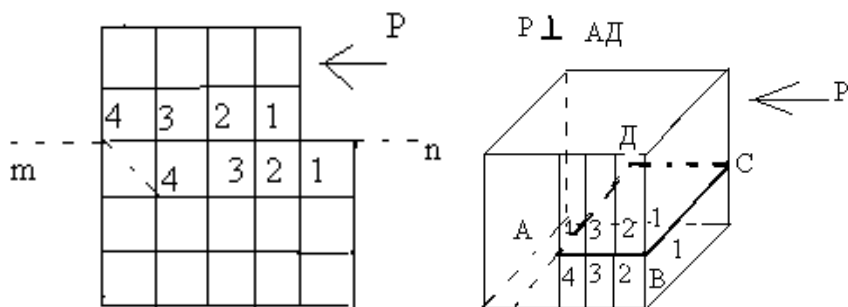
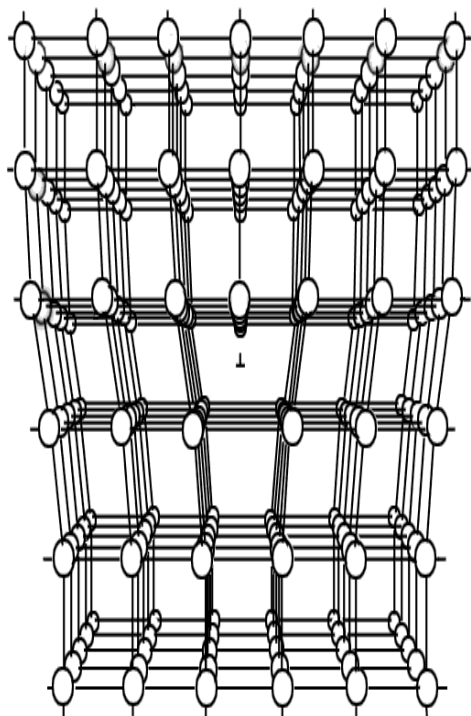


Рис. 26. Образование краевой дислокации

Допустим, что на кристалл действует сила  $P$ , вызывающая сдвиг одной его части относительно другой по определенной плоскости скольжения  $mn$ .

Имеем кристалл, мысленно надрезанный вдоль плоскости  $ABC$  по линии  $AB$ . Атомные сетки, лежащие друг над другом, пронумеруем. Приложим усилие  $P \perp AD$ . Произойдет смещение атомов, лежащих в плоскости  $ABCD$  на одно межатомное расстояние. Последняя перед краем разреза  $AD$  верхняя полуплоскость окажется как бы “подвешенной” в решетке: под ней никакой полуплоскости нет. Выход дислокации  $AD$  отмечен знаком  $\perp$  перпендикуляра.

Краевая дислокация представляет собой особое расположение атомов, изображенное для случая простой кубической решетки на рис. 27. На рисунке изображена «лишняя половинка» плоскости, помещенная между двумя другими целыми соседними плоскостями типа 100. Атомы этих целых плоскостей восстановили связи друг с другом, при этом вблизи края вставленной полуплоскости возникли очень сильные деформации. Линию, проходящую через край лишней полуплоскости, называют линией краевой дислокации, а иногда просто краевой дислокацией. Она проходит через места, находящиеся около границы лишней полуплоскости, с наиболее сильными искажениями кристаллической решетки, вызванными этой полуплоскостью. Область сильных искажений вблизи дислокации простирается на 2-3 периода кристаллической решетки. На больших расстояниях искажения малы и их можно описывать в рамках теории упругости.



*Рис. 27. Схема расположения атомов вблизи краевой дислокации*

Появляется краевая дислокация чаще всего при деформации кристалла. Прежде всего, заметим, что появляются дислокации при сдвиговых деформациях в плоскостях, наиболее густо занятых атомами, называемых плоскостями скольжения. Мы будем рассматривать случай простой кубической решетки и ее плоскость типа  $\{100\}$ . Отметим, что для ОЦК решетки плоскостями скольжения являются  $\{110\}$ ,  $\{112\}$ , и  $\{123\}$ , а для ГЦК решетки –  $\{111\}$ .

Ширина дислокаций не превышает нескольких межуатомных расстояний.

Условно подразделяют дислокации на положительные и отрицательные (рис. 28). *Положительная дислокация* соответствует случаю, когда сверху есть лишняя атомная полуплоскость. Соответственно в верхней половине кристалла действуют сжимающие напряжения, в нижней – растягивающие.



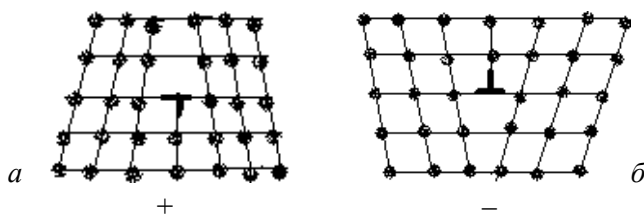


Рис. 28. Положительная (а) и отрицательная дислокации (б).  
Эти «+» и «-» отличаются лишь поворотом на  $180^\circ$

Отрицательная дислокация – когда верхняя половина кристалла растянута, нижняя сжата.

Положительная дислокация соответствует случаю, когда сверху есть лишняя атомная полуплоскость. Соответственно, в верхней половине кристалла действуют сжимающие напряжения, в нижней – растягивающие.

### Винтовая дислокация

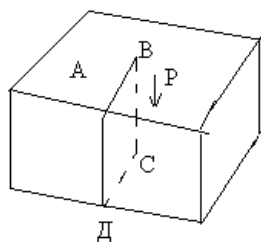


Рис. 29. Расположение атомных плоскостей в случае винтовой дислокации

**Винтовая дислокация** – это непрерывный ряд, вокруг которого отдельные кристаллографические плоскости приобретают спиральный вид. В случае винтовой дислокации ни одна из атомных плоскостей внутри кристалла не обрывается, а все параллельные атомные плоскости превращаются в единую атомную плоскость (наподобие винтовой плоскости) и наличие на поверхности кристалла дислокационной атомной ступеньки (рис. 29).

Ее образование можно представить себе, если мысленно сделать в кристалле разрез ABCD до линии BC, а затем за счет силы  $P$  сдвинуть одну часть кристалла в этой плоскости по отношению к другой части на одно межатомное расстояние вниз. Усилие  $P$  приложено параллельно линии BC – линии винтовой дислокации, отделяющей часть кристалла от несдвинутой. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла заканчивается незарастающей ступенькой ABE (рис. 30).

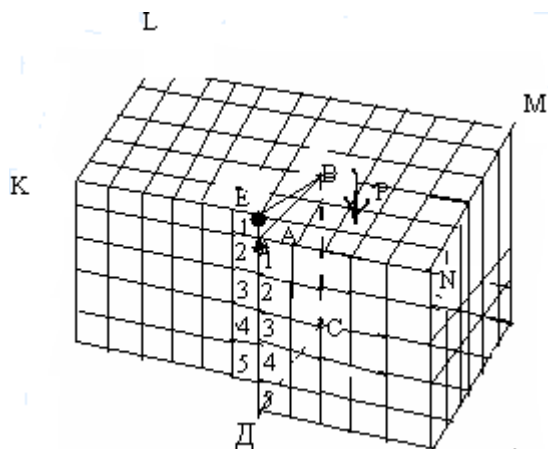


Рис. 30. Искажение при винтовой дислокации

Максимальное искажение в случае винтовой дислокации сосредоточены вблизи линии дислокации. Если мысленно поместить себя в узле решетки Е и обойти вокруг линии дислокации ВС по контуру ЕКLMNA, то попадем в точку А, сместившись вниз на одно межатомное расстояние (в идеальном кристалле без винтовой дислокации попали снова в точку Е), сделав еще один такой же оборот, сместимся вниз еще на одно межатомное расстояние и т.д. То есть кристалл, содержащий винтовую дислокацию, состоит не из параллельных атомных плоскостей, а как бы из одной единственной атомной плоскости, закрученной как винтовая лестница. Ось этого винта ВС и есть линия винтовой дислокации.

Атомы сетки 1 подойдут к атомам сетки 2, атомы сетки 2 – к атомам сетки 3 и т.д. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла представляет собой ступеньку, к которой легко может присоединиться новая частица. Присоединение частицы не восполняет и не залечивает ступеньку. Рост происходит путем спирально-слоистого нарастания грани.

Для роста не требуется образования двумерного зародыша. Слоисто-спиральный рост, осуществляемый с помощью винтовой дислокации, может происходить из паров, растворов при, сколь угодно малых пересыщениях.

Следует отметить, что линии дислокации (и краевых, и винтовых) никогда не заканчиваются в кристалле: они заканчиваются

либо на его поверхности, либо замыкаются сами на себе, либо соединяются с другими дислокационными линиями. При винтовой дислокации выход ее на поверхность сопровождается образованием своеобразной атомной ступеньки, играющей большую роль при росте кристаллов.

Количественной и геометрической характеристикой дислокаций является так называемый **вектор Бюргерса**. Для краевой дислокации это вектор получается следующим образом. Возьмем в решетке кристалла какой-либо узел, например А (рис. 31, а), и отсчитаем от него определенной число межатомных расстояний (например, семь) в одном кристаллографическом направлении, а затем такое же число межатомных расстояний в другом направлении, продолжая это до завершения полного оборота.

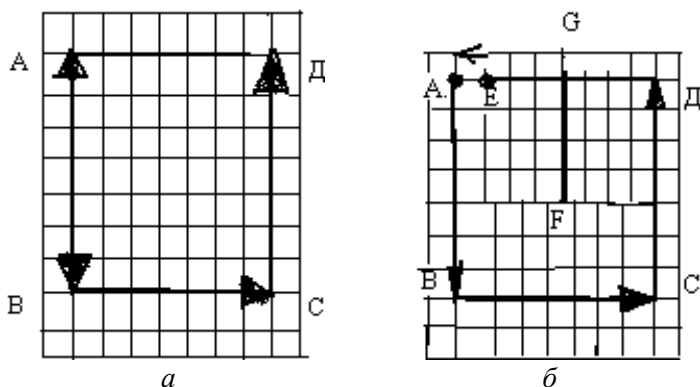


Рис. 31. Построение векторов Бюргерса при краевой дислокации:  
а – идеальная решетка; б – решетка с дислокацией

Если в кристалле нет дислокаций, то в конечном итоге мы придем в ту же исходную точку А (полученный контур ABCD называется **контуром Бюргерса**). Если же в кристалле есть краевая дислокация (рис. 31, б), что равносильно появлению в одной из частей кристалла лишней атомной плоскости GF, то контур не замкнется, и мы придем в какую-то другую конечную точку Е, поскольку в верхней части кристалла на одну атомную плоскость больше. Вектор ЕА, связывающий два узла решетки и необходимый для замыкания контура между исходным и конечным узлом решетки, и является

*вектором Бюргерса*. Длина этого вектора определяет мощность дислокации, а направление характеризует ее геометрию, т.е. ее характер: при краевой дислокации вектор Бюргерса  $\vec{b}$  всегда перпендикулярен линии дислокации (линия дислокации на рис. 31, б, проходит через точку F перпендикулярно плоскости чертежа), а при винтовой – параллелен ей. Дислокация, в которой вектор Бюргерса не перпендикулярен и не параллелен линии дислокации, будет смешанной, и иметь как краевую, так и винтовую составляющие.

Количество дислокаций в кристалле или их плотность определяется числом дислокаций. **Плотность дислокации** – число линий дислокаций, пересекающих единичную площадь в кристалле ( $\text{см}^{-2}$ ). Плотность дислокаций для монокристаллов составляет  $10^2$ - $10^3 \text{ см}^{-2}$ , для деформированных кристаллов –  $10^{10}$ - $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Плотность дислокаций определяется путем подсчета числа так называемых ямок травления, образующихся в точках выхода линии дислокации, например, на поверхность кристалла при химической обработке подходящим травителем. При такой обработке кристалла растворение вещества происходит повсеместно, однако избыточная энергия деформации вблизи дислокации приводит к более быстрому растворению вещества в этом месте, вызывая образование углубления (ямки) у выхода каждой линии дислокации. Число ямок на единице площади подсчитывается под микроскопом.

Чем сильнее искажена атомная структура кристалла, чем больше в ней дефектов, тем больше значение плотности дислокаций.

Качество кристаллов проверяют по его однородности, по электропроводимости, по смещению света, по фотопроводимости и по числу дислокаций в нем. Хотя дислокация – это всего лишь линия, вдоль которой нарушен порядок атомов, и хотя саму дислокацию нельзя увидеть простым глазом, тем не менее, дислокации в кристалле пересчитывают.

## 1.6 Силикаты в кристаллическом состоянии

Силикаты – соли или эфиры кремниевых кислот (обозначенные в случае оксокислот как  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Большинство камней (кроме карбонатов, сульфатов и некоторых других) содержат силикаты. Многие минералы являются ими. Силикаты – основа строительной промышленности и производства керамических изделий, а также в

случае их длительного разрушения – источником питательных катионов для растений в почве.

Кристаллические структуры силикатов разнообразны ввиду способности атомов кремния образовывать между собой прочные химические связи типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ .

Как правило, силикаты (кремнекислые соли) бесцветны, тугоплавки и практически нерастворимы в воде. К числу немногих растворимых относится  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – «растворимое стекло».

Для силикатов характерен сложный химический состав и изоморфные замещения одних элементов и комплексов элементов другими. Большинство силикатов не имеет постоянного состава. Главными химическими элементами, входящими в состав силикатов, являются O, Si, Al,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Mg, Mn, Ca, Na, K, а также Li, B, Be, Zr, Ti, F, H в виде  $(\text{OH})^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

В зависимости от типа исходного гидрата кремнезема простые силикаты иногда подразделяются на метасиликаты (производные  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), ортосиликаты (производные  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) и силикаты с иным соотношением n и m. Важным простым силикатом является тальк ( $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  или  $3\text{MgO}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ ).

Значительно более распространены в природе сложные силикаты, производящиеся главным образом от кислот общей формулы  $x\text{Э}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Важнейшими соединениями этого типа являются алюмосиликаты (где Э – Al), особенно относящихся к группе полевых шпатов, на долю которых приходится более половины массы земной коры. Минералы: ортоклаз  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  или  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ; альбит  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  или  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ; анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  или  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  могут быть названы в качестве основных их представителей.

Силикаты и алюмосиликаты являются породообразующими минералами. Из них сложена основная масса горных пород: полевые шпаты, кварц, слюды, роговые обманки, пироксены, оливин и др. Самыми распространенными являются минералы группы полевых шпатов и затем кварц, на долю которого приходится около 12% от всех минералов. Абсолютное большинство силикатных минералов является твердыми кристаллическими телами, и только незначительное количество минералов находится в аморфном состоянии (халцедон, опал, агат и др.) или в коллоидно-дисперсном состоянии: глины, цеолиты, палыгорскит и др.

Каждый минерал, как известно, обладает совокупностью физических и химических свойств, которые всецело определяются его кристаллической структурой и химическим составом.

Основными элементами структуры силикатов являются тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  которые соединяясь друг с другом вершинами, способны образовывать непрерывные в одном, двух или трех измерениях крупные комплексы, которые называют *кремнекислородными мотивами* или *радикалами*. Тетраэдры соединяются друг с другом вершинами через атомы кислорода. Кроме кремнекислородных групп в состав силикатов входят многие другие ионы (Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Al и др.).

Известны геометрические параметры группировки  $\text{SiO}_4$ : расстояние Si—O 0,162 нм, расстояние O—O по ребру тетраэдра 0,265 нм, валентный угол связи O—Si—O внутри тетраэдра  $109^\circ 29'$ . Если сравнивать ортосиликатный ион с другими тетраэдрическими ионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), то он имеет больший размер и характеризуется меньшей энергией связи. Поэтому силикаты по своим свойствам приближаются к сложным оксидам.

Особую роль в силикатах играет алюминий, который в структуре может занимать двойственное положение. Катион  $\text{Al}^{3+}$  крупнее катиона  $\text{Si}^{4+}$ , поэтому он способен замещать его и входить в состав кремнекислородного мотива (такие силикаты называются алюмосиликаты), а также может находиться вне кремнекислородного мотива (силикаты называются силикатами алюминия). Алюминий с КЧ 4 может входить в кремнекислородный мотив, а с КЧ 6 – играет роль катиона. Двойственную роль в силикатах могут играть и такие катионы как B, Be, Ti, Zr. Они также могут замещать кремний в кремнекислородных мотивах, давая берилло-, боро-, титано- и цирконосиликаты, либо выступать в роли катиона, давая силикаты бора, бериллия, титана, циркония.

В смешанные кремнекислородные мотивы могут входить и некоторые анионы ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), и нейтральные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ), замещая анионы кислорода. Не все анионы кислорода входят в кремнекислородный мотив. Часть из них может оставаться вне этого мотива в виде свободных анионов кислорода. Катионы, входящие в состав Силикаты, разделяются прежде всего на 2 группы: малые катионы –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др., частично  $\text{Ca}^{2+}$ , имеющие обычно октаэдрическую координацию, и крупные катионы –  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , редкоземельных элементов, образующие соответственно более крупные координацион-

ные полиэдры: 8-, 9-, 12-вершинники, ребра которых соизмеримы уже с размерами не одиночных  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  тетраэдров, а групп  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ .

### Структурная классификация силикатов

Она основана на типе кремнекислородного мотива (радикала). Число возможных сочетаний тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  между собой весьма велико и классифицировать силикаты по этому признаку можно по-разному (рис. 32). В табл. 6 представлена классификация силикатов.

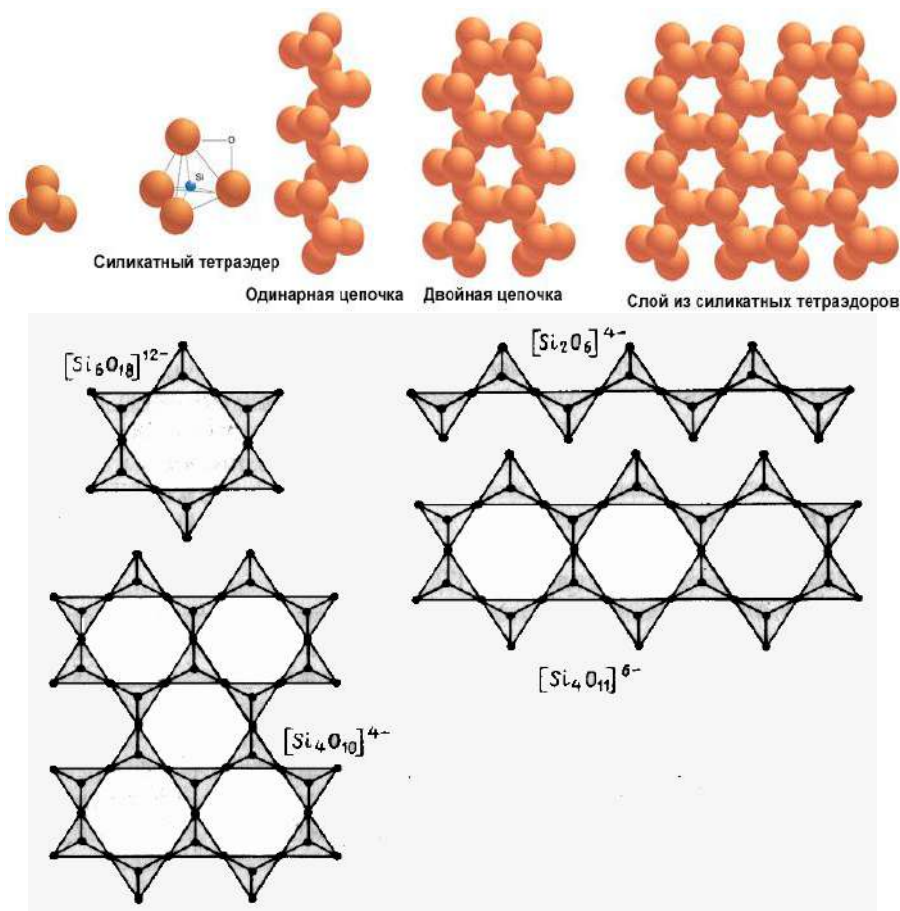

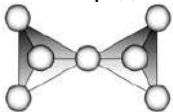
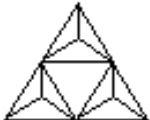
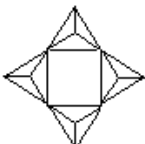
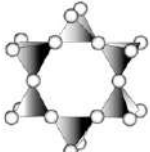
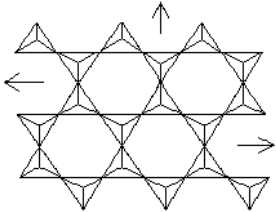
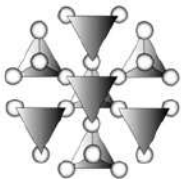
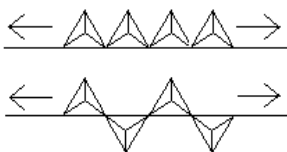


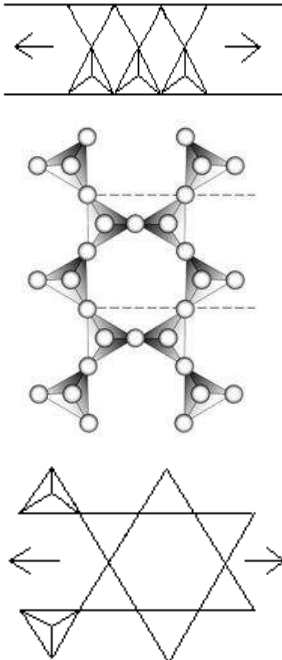
Рис. 32. Структурные разновидности силикатов

Таблица 6 – Структурные разновидности силикатов

Классификация	SiO <sub>4</sub> -тетраэдры, их взаимное расположение	Силикат-ный анион	Примеры минералов
1	2	3	4
Ортосиликаты (островные)	 <p>Изолированные тетраэдры</p>	[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Белит Ca <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] Форстерит Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] Топаз Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]F <sub>2</sub>
Диортосиликаты	<p>Сдвоенные тетраэдры с одним общим атомом кислорода</p> 	[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Гемиморфит Zn <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Ранкинит Ca <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]
Кольцевые силикаты (циclosиликаты)	<p>Замкнутые кольца из тетраэдров, имеющих два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами</p>   	<p>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup></p> <p>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>8-</sup></p> <p>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12-</sup></p>	<p>Бенитоит BaTi[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]; Волластонит Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>],</p> <p>Аксинит Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>) [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]·(OH) Тарамеллит Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] (OH)<sub>2</sub></p> <p>Берилл Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] Кордиерит Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>[AlSi<sub>5</sub>O<sub>18</sub>]</p>



1	2	3	4
Слоистые силикаты	<p>Непрерывные слои из тетраэдров; каждый тетраэдр имеет три общих атома кислорода с соседними тетраэдрами</p> 	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_{\infty}$	<p>Каолинит  <math>\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4</math>  Тальк  <math>\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2</math></p>
Каркасные силикаты	<p>Трехмерный каркас из тетраэдров, у которых все четыре атома кислорода являются общими с соседними тетраэдрами</p> 	$[\text{SiO}_2]^{0}_n$  $[\text{Al}_m\text{Si}_{n-m}\text{O}_{2n}]^{m-}$	<p>Кварц <math>\text{SiO}_2</math>   Альбит <math>\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]</math>  Ортоклаз <math>\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]</math>  Анортит <math>\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]</math>  Цеолиты</p>
Цепочечные силикаты (пироксены)	<p>Непрерывные одинарные цепочки из тетраэдров, бесконечные в одном направлении; каждый тетраэдр имеет два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами</p> 	$[\text{SiO}_3]^{2-}_{\infty}$	<p>Энстатит <math>\text{Mg}[\text{SiO}_3]</math>  Диопсид <math>\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2</math></p>

1	2	3	4
Ленточные силикаты (амфиболы)	<p>Двойная цепочка; чередование тетраэдров с двумя и тремя атомами кислорода по отношению к соседним тетраэдрам</p> 	<p><math>[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty</math></p> <p><math>[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_\infty</math></p>	<p>Силлиманит <math>\text{Al}[\text{AlSiO}_5]</math></p> <p>Роговая обманка <math>\text{Ca}_2\text{Na}[\text{Mg,Fe}]_4[\text{Al,Fe}][(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH,F})_2</math> Тремолит <math>\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH,F})_2</math></p>

1. Структура силикатов с изолированными одиночными тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – *ортосиликаты (островные силикаты)*. В этих структурах тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  соединяются через катионы металлов, входящих в структуру силикатов. В состав этих силикатов входят катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , такие катионы как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  в них почти не встречаются, а  $\text{Al}^{3+}$  никогда не замещает  $\text{Si}^{4+}$ . К ортосиликатам относят силикаты, в которых отношение числа атомов кислорода к атомам кремния равно или больше 4 ( $\text{O}/\text{Si} \geq 4$ ).

Главными представителями островных силикатов являются минералы групп оливинов, силлиманита, а также циркон.

2. Структура силикатов с группами из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  конечных размеров:

а) *диортосиликаты* – в структуре таких силикатов содержатся группы конечных размеров из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , связанных между собой через общие (мостиковые) атомы кислорода.

б) *кольцевые (циclosиликаты)* – несколько тетраэдров соединяются в кольцо. Если в каждом тетраэдре обобществляются два аниона кислорода, могут образоваться одинарные трех-, четырех- и шестичленные кольца, содержащие, соответственно, 3, 4 и 6 кремнекислородных тетраэдров, каждый из которых имеет два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами.

3. Структура силикатов с кремнекислородными мотивами бесконечных размеров.

а) структура с двухмерными слоями из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – *слоистые структуры*. Если каждый тетраэдр соединяется тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами, то они могут образовывать бесконечные в двух измерениях слои (листы или сетки). Каждый тетраэдр имеет в слоях одну свободную валентность, с помощью которой через катионы металлов слои соединяются между собой.

б) Структуры с трехмерным непрерывным каркасом из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – *каркасные структуры*. Каркасные силикаты характеризуются трехмерным бесконечным каркасом кремнекислородных тетраэдров типа  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , соединенных всеми четырьмя вершинами друг с другом так, что каждый атом кислорода одновременно принадлежит только двум таким тетраэдрам; общая формула  $[\text{Al}_m\text{Si}_{n-m}\text{O}_{2n}]^{m-}$ .

в) Структуры с одномерными (бесконечными в одном измерении) цепочками или лентами из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – *цепочечные и ленточные структуры*. Цепочечные силикаты представлены непрерывными цепочками кремнекислородных тетраэдров, соединенных вершинами, типа  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  или сдвоенными цепочками-лентами типа  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ . Каждый тетраэдр в цепочке имеет два общих атома кислорода с двумя соседними тетраэдрами и две свободные валентности, через которые катионы металлов будут соединять цепочки в решетку. Число тетраэдров определяется размером данного кристалла. Состав кремнекислородного мотива в структурах с бесконечными радикалами определяется составом периода повторяемости (идентичности) этого мотива.

Большинство силикатов, в связи с их сложным строением, имеет низкую симметрию: около 45 % кристаллизуется в моноклинной, 20 % имеют ромбическую симметрию, 9 % – триклинную, 7 % – тетрагональную, 10 % – тригональную и гексагональную и 9 % – кубическую.

Физические свойства силикатов, как и других минералов тесно связаны со структурой. Островные силикаты характеризуются наиболее высокой плотностью и твердостью, высокими показателями преломления, средней или несовершенной спайностью по нескольким направлениям. Кольцевые силикаты обладают низкой плотностью.

Высокой твердостью, низким показателем преломления. Цепочечные и ленточные силикаты обладают средними значениями плотности, твердости и показателя преломления, высокой анизотропией свойств вдоль и поперек цепочек. Они выделяются в виде столбчатых, игольчатых, волокнистых кристаллов. Слоистые силикаты обладают малой плотностью, самой низкой твердостью, очень высокой анизотропией свойств вдоль и поперек слоев. Они имеют таблитчатый, листоватый, чашуйчатый облик. Каркасные силикаты имеют самую низкую плотность, среднюю плотность, наиболее низкий показатель преломления.

Цвет большинства силикатов определяется ионами железа ( $\text{Fe}^{2+}$  – зеленый,  $\text{Fe}^{3+}$  – бурый, красный, желтый,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  – синий и др.), в отдельных группах – ионами  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и их сочетаниями с ионами железа и др.; в некоторых минералах – электронно-дырочными центрами. В ряде случаев окраска связана с микровключениями окрашенных минералов.

## **Структура простых и сложных оксидов металлов**

Характерная особенность строения кристаллических решеток оксидов многих металлов заключается в том, что их основу составляет плотная кубическая или гексагональная упаковка из анионов кислорода. Катионы металла при этом могут располагаться полностью или частично октаэдрических или тетраэдрических пустотах этой упаковки или одновременно и в тех и в других.

Распространенной среди простых оксидов металлов с общей формулой  $\text{Me}^{2+}\text{O}$  является структурный тип каменной соли ( $\text{NaCl}$ ). Кубическую решетку со структурой  $\text{NaCl}$  имеют  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ .

В простых оксидах с общей формулой  $\text{Me}_2\text{O}_3$  часто встречается структурный тип корунда, к которому кроме  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  принадлежат структуры гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ . В основе структур лежит гексагональная плотная упаковка анионов кислорода, в которых уже не все, а только  $2/3$  октаэдрических пустот заняты катионами металла.

Многие простые оксиды с формулой  $\text{MeO}_2$  кристаллизуются в структурном типе флюорита  $\text{CaF}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и др.) или структурном типе рутила  $\text{TiO}_2$  ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  и др.).

Большая группа сложных двойных оксидов кристаллизуются в структурном типе шпинели. Шпинелями называют кристаллизующиеся в кубической системе двойные оксиды с общей формулой  $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me}^{2+}$  – Mg, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba и др., а  $\text{Me}^{3+}$  – Al, Fe, Mn, Cr, La. В зависимости от вида катиона  $\text{Me}^{3+}$  различают алюмошпинели (благородная шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), феррошпинели (магнезиоферрит  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнезит  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), хромошпинели (феррохромит  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Собственно шпинели имеют гранецентрированную кубическую ячейку, содержащую 8 формульных единиц. В нормальных шпинелях двухзарядные катионы металла располагаются в тетраэдрических пустотах, а трехзарядные катионы металла – в октаэдрических. Общую структурную формулу шпинелей можно записать в виде  $\text{Me}^{2+}_{(4)}\text{Me}^{3+}_{(6)}\text{O}_4$  (индекс означает координационное число катиона по кислороду) ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и др.).

В обратных шпинелях катионы  $\text{Me}^{2+}$  и одна половина катионов  $\text{Me}^{2+}$  находятся в октаэдрических пустотах, а другая – в тетраэдрических, что соответствует формуле  $\text{Me}^{2+}_{(6)}\text{Me}^{3+}_{(4)}\text{Me}^{3+}_{(6)}\text{O}_4$  ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  и др.).

## Структура боридов, карбидов, нитридов и силицидов

**Бориды**, соединения бора с металлами. Большинство боридов, карбидов и нитридов относятся к фазам внедрения. Бориды обладают физическими свойствами, характерными для веществ как металлического типа (возрастание коэффициента электрического сопротивления с повышением температуры, высокие значения электропроводности и теплопроводности, металлический блеск), так и неметаллического (с полупроводниковыми свойствами). Бориды переходных металлов – промежуточный класс между интерметаллическими соединениями

(типа бериллидов) и т. н. фазами внедрения. Характерная кристаллохимическая черта боридов – наличие в их структурах обособленных конфигураций из атомов бора. Химическая стойкость боридов определяется в основном силами связи бор–бор в решетках боридов и увеличивается с повышением содержания в них бора. Наибольшая химическая стойкость (по скорости гидролитического разложения) наблюдается у гексаборидов и додекаборидов. Большинство боридов устойчивы к кислотам, например на  $TaB_2$  не действует даже кипящая царская водка.

Наибольшее распространение в технике получили дибориды –  $MeB_2$ . Самым важным показателем для этих материалов является изменение их основных свойств от температуры. Большую группу образуют бориды редкоземельных металлов – лантанидов и близких к ним по свойствам скандия и иттрия. Из этой группы боридов наибольший интерес представляют гексабориды –  $MeB_6$ . Структура гексаборидов имеет двойственный характер – кристаллическую решетку гексаборидов можно рассматривать как простую кубическую решетку атомов металла, центрированную октаэдром из атомов бора, или как кубическую решетку комплексов атомов бора, в центре которой свободно располагаются атомы металла. Бориды имеют ничтожную пластичность и весьма высокую твердость (микротвердость  $20-30 \text{ Гн/м}^2$ ). Предел прочности на разрыв  $TiB_2$  при пористости 2-3% составляет  $380 \text{ Мн/м}^2$ , при пористости 7-9 % –  $140 \text{ Мн/м}^2$  ( $1 \text{ Гн/м}^2 = 100 \text{ кгс/мм}^2$ ,  $1 \text{ Мн/м}^2 = 0,1 \text{ кгс/мм}^2$ ). Высокая жаропрочность этого диборида характеризуется сравнительно малой скоростью ползучести (при напряжении  $90 \text{ Мн/м}^2$  скорость ползучести при температурах 1920, 2080 и 2270 °C составляет 1, 5, 9,2 и 57  $\text{мкм/мин}$  соответственно). Модуль упругости, полученный на беспористых образцах путем измерения скорости продольных ультразвуковых колебаний для  $NbB_2$  650,  $TaB_2$  700,  $Mo_2B_5$  685 и  $W_2B_5$  790  $\text{Гн/м}^2$ .

Большинство **карбидов** переходных металлов имеют плотноупакованную решетку из атомов металла, в междоузлиях которой расположены атомы углерода. Карбид кремния  $SiC$  также относится к одному из типов плотноупакованных структур (плотную упаковку создают атомы кремния, а в ее пустотах находятся атомы углерода).

Кристаллическую структуру  $SiC$  можно представить как состоящую из слоев, образованных тетраэдрическими группами  $[SiC_4]$  и  $[CSi_4]$ . Политипные разновидности  $SiC$  отличаются тем, что повторяющиеся в элементарной ячейке слои чередуются через различные расстояния (через различное число слоев).

Большинство **нитридов** переходных металлов представляют собой типичные фазы внедрения. Нитриды бора, алюминия и кремния имеют слоистую или цепочечную структуру. Структура высокотемпературной модификации  $\alpha$ -BN аналогична слоистой структуре графита, но отличается тем, что гексагональные кольца из атомов азота и бора расположены точно друг над другом. Нитрид алюминия имеет гексагональную решетку структурного типа вюртцита ZnS.

В структуре **силицидов** можно выделить структурные типы с изолированными атомами кремния ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Si}$ ), с изолированными парами атомов кремния ( $\text{FeSi}_{2,5}$ ,  $\text{Zr}_5\text{Si}_4$ ), с цепочками из атомов кремния ( $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{W}_5\text{Si}_3$ ), со слоями из атомов кремния ( $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ), с кремниевым каркасом ( $\text{SrSi}_2$ ). Большинство фаз типа  $\text{Me}_3\text{Si}$  имеют кубическую решетку, фазы типа  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  и  $\text{MeSi}_2$  чаще всего имеют гексагональную и тетрагональные структуры.

Изучение структур силикатов позволяет правильно установить их химические формулы, отвечающие составу в тех случаях, когда правильная формула нарушилась колебаниями в составе вследствие изоморфных замещений. Также установлена связь между кристаллическими структурами и физическими, химическими свойствами силикатов. Такие свойства, как твердость, плотность, расщепляемость, термическая устойчивость, незначительная растворимость, определенным образом связаны с внутренним строением силикатов.

## **Изоморфизм и полиморфизм силикатов**

**Изоморфизм** (от изо- и греч. *morphe* – форма, вид), способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах. Свойство веществ, аналогичных по химическому составу, кристаллизоваться в одинаковых формах.

Состав природных химических соединений меняется не случайно, а закономерно – в зависимости от величины радиусов ионов и координационного числа. Если существует определенная структура, в нее могут войти (путем замещения или внедрения) не любые химические элементы, а лишь те, размер ионов которых будет отвечать данной структуре.

У твердых растворов физические свойства и размеры элементарной ячейки с изменением концентрации растворенного вещества постепенно изменяются. При этом кристаллическая форма сохраняется до определенной концентрации. Изменение кристал-

лической формы с достижением определенной концентрации называется морфотропией.

Различают твердые растворы:

- 1) замещения (в узлах решетки ионы (атомы) растворителя замещаются ионами (атомами) растворяющегося вещества);
- 2) внедрения (элементы растворенного вещества располагаются в межузловых промежутках решетки растворителя);
- 3) вычитания (остаются вакантными некоторые позиции одного или нескольких видов ионов (атомов) растворенного компонента или обоих компонентов твердого раствора).

*Твердые растворы замещения.* Вследствие различия радиусов атомов или ионов растворителя и растворенного вещества в решетке возникают, наиболее интенсивно при внедрении, значительные искажения, изменяющие свойства твердых тел (коэффициент диффузии, спекаемость, химические свойства и активность и др.).

***Правила изоморфного замещения:***

- замещаться могут только ионы одного знака, т.е. катионы на катион, анион на анион;
- изоморфное замещение должно происходить без нарушения электростатического баланса кристаллической решетки;
- замещаться могут только ионы, близкие по степени поляризации (т.е. по степени ионности или ковалентности связи), имеющие одинаковое координационное число в данной кристаллической структуре;
- изоморфные замещения протекают в сторону приращения энергии кристаллической решетки.

Если величина  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} \cdot 100\%$  ( $r_1$  и  $r_2$  – радиусы большого и

меньшего замещающих друг друга ионов) не превышает 10-15 %, то возможен совершенный изоморфизм (неограниченная смешиваемость); если же она больше 25-40 %, изоморфизм при низких температурах отсутствует, а вблизи точки плавления является несовершенным.

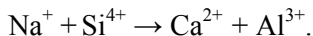
Различают изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. Более простой, когда взаимозамещаются ионы, имеющие одинаковую валентность, – он называется *изовалентным изоморфизмом*, и сложный, когда происходит замещение ионов разных валентностей, *гетеровалентный изоморфизм*. По степени совершенства изоморфных



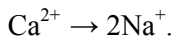
замещений можно выделить два случая. В первом случае замещение одного элемента другим может быть в пределах до 100 % – это совершенный, или полный, изоморфизм. Во втором случае замещение может быть частичным от сотых долей, до нескольких процентов – это несовершенный, или ограниченный, изоморфизм. При изовалентном изоморфизме происходит замещение равнозарядных (одинаково-валентных) ионов.

Так, химический состав минерала вольфрамита отображается формулой  $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{WO}_4]$ . Он представляет собой изоморфную смесь, где атомы марганца замещают в структуре атомы железа.

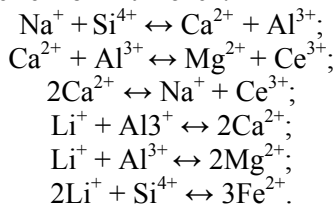
Например, замена  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$  в оливинах  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , взаимозамена  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  в гранатах  $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ . При гетеровалентном изоморфизме замещаются разнозарядные ионы (ионы разных валентностей). Пример, замена  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в алюмосиликатах, при этом сумма положительных зарядов должна обязательно равняться сумме отрицательных зарядов. Замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  приводит к увеличению отрицательного заряда в радикале на единицу ( $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{AlO}_4]^{5-}$ ). Для компенсации разницы в заряде одновременно происходит и замещение других ионов. Так в плагиоклазах – твердых растворах альбита и анортита – одновременно происходит замена  $\text{Na}^+$  и  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Сумма зарядов равна:



В структурах с большими пустотами, например, в цеолитах, возможно замещение одного двухзарядного иона двумя однозарядными:



Наиболее часто встречающимися в силикатах парами взаимозаменяемых элементов являются:



Параметры кристаллических решеток являются функцией химического состава и изменяются линейно с изменением состава твердого раствора (правило Вегарда).

**Твердые растворы внедрения.** Растворами внедрения называются растворы, в которых атомы одного компонента относительно малы и внедряются в пространства или промежутки между атомами другого компонента. Внедряются атомы малых размеров, соизмеримые с пустотами, имеющимися в структуре. Такими атомами чаще всего являются H, N и C. К фазам внедрения относятся гидриды, карбиды, нитриды, бориды тяжелых металлов. Внедряющиеся атомы несколько раздвигают кристаллическую решетку. Структурами внедрения можно назвать и цеолиты: растворителем является цеолит, а растворенным веществом – вода, находящаяся в структурных пустотах. Многие вещества со слоистой структурой образуют растворы внедрения. Графит образует твердые растворы со щелочными металлами, фтором. Монтмориллонитовые глины также могут поглощать воду или некоторые вещества.

Образование твердых растворов внедрения или замещения зависит в основном от двух факторов: размерного и электрохимического. Известны два полуэмпирических правила Юм-Розери, согласно которым твердые растворы замещения образуются лишь теми атомами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам радиусы (отличающиеся не более чем на 15%, а в случае твердых растворов на основе Fe – не более чем на 8%) и, во-вторых, электрохимически подобны (находятся не слишком далеко друг от друга в ряду напряжений). Твердые растворы внедрения образуются в тех случаях, когда размеры атомов компонентов существенно отличаются друг от друга и возможно внедрение атомов одного сорта в пустоты (межузлия) кристаллической решетки, образованной атомами другого сорта. Образование подобных твердых растворов типично для растворения в металлах таких неметаллов, как бор, кислород, азот и углерод. Твердые растворы как замещения, так и внедрения могут быть либо неупорядоченными – со статистическим распределением атомов в решетке, либо частично или полностью упорядоченными – с определенным расположением атомов разного сорта относительно друг друга. Полностью упорядоченные твердые растворы принято называть сверхструктурными. В некоторых случаях в твердые растворы атомы одного сорта могут стремиться к объединению, образуя скопления, которые, в свою очередь, могут определенным образом ориентироваться или упорядоченно распределяться.

**Твердые растворы вычитания.** Образованы они вакантными узлами кристаллической решетки, такие растворы образуются лишь на основе химических соединений. Пример, система, образованная нефелином  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  и кварцем  $\text{SiO}_2$ . Структурный мотив обоих веществ – каркас из тетраэдров, соединенных между собой вершинами. В структурных пустотах нефелина между тетраэдрами находятся ионы  $\text{Na}^+$ . В кристаллической структуре твердого раствора остаются пустоты, не занятые  $\text{Na}^+$ . Такой твердый раствор электронейтрален. Имеются также твердые растворы вычитания с образованием вакансий анионов ( $\text{ZrO}_{2-x}$ ,  $\text{TiO}_{2-x}$ ), их можно рассматривать как твердые растворы  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ .

**Твердые растворы внедрения:** растворы такого типа образуются путем размещения атомов растворимого элемента в порах решетки растворителя (рис. 33).

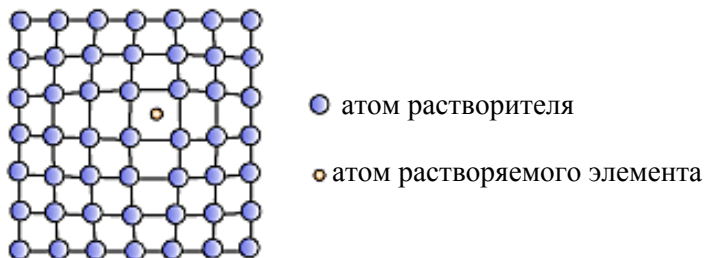


Рис. 33. Твердые растворы внедрения

**Твердые растворы замещения:** Растворы такого типа образуются путем замены атомов металла – растворителя в его кристаллической решетке атомами растворенного элемента.

**Полиморфизм** – способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе. Это слово происходит от греческого «*πολιморфос*» – многообразный. Явление полиморфизма было открыто М. Клапротом, который в 1798 г. обнаружил, что два разных минерала кальцит и арагонит имеют одинаковый химический состав  $\text{CaCO}_3$ .

Полиморфизм является одним из характерных свойств кристаллических веществ. Формы существования называются

**полиморфными модификации**, отличаясь внутренней структурой, имеют в связи с этим и различные свойства. Полиморфизмом обладают  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , углерод и др.

Полиморфизм простых веществ обычно называют *аллотропией*. Типичный пример полиморфных форм – модификации углерода (алмаз, лонсдейлит, графит, карбины и фуллерены, содержащие шарообразные  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{120}$ ), которые резко различаются по свойствам (рис. 34).

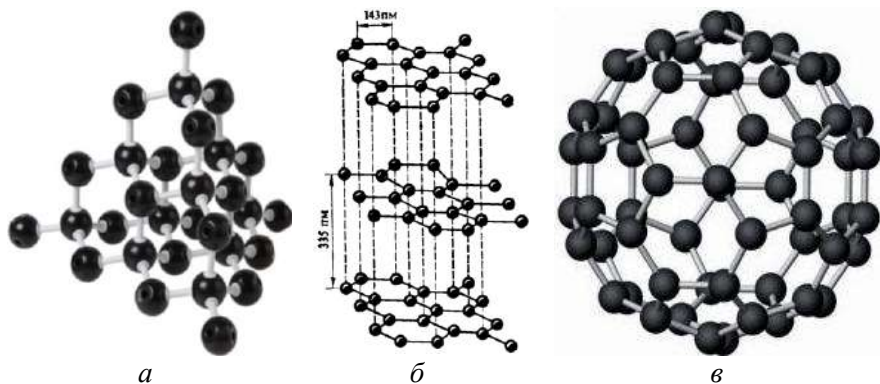


Рис. 34. Кристаллические структуры решетки алмаза (а); графита (б) и фуллерена  $\text{C}_{60}$  (в)

Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго. При высоких температурах они переходят в графит. В случае алмаза это происходит при нагревании выше  $1000^\circ\text{C}$  в отсутствие кислорода. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура ( $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$ ), но и гигантское давление – до 100 тысяч атмосфер. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и других).

Некоторые простые и сложные вещества имеют более двух полиморфных модификаций. Например, диоксид кремния имеет десять модификаций, фторид кальция – шесть, нитрат аммония – четыре. Полиморфные модификации принято обозначать греческими

буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,... начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах.

Переход одной полиморфной модификации в другую называется **полиморфными превращениями**. Эти переходы происходят при изменении температуры или давления и сопровождаются скачкообразным изменением свойств.

Процесс перехода одной модификации в другую может быть обратимым или необратимым. Так, при нагревании белого мягкого графитоподобного вещества состава BN (нитрид бора) при 1500-1800 °C и давлении в несколько десятков атмосфер образуется его высокотемпературная модификация – *боразон*, по твердости близкий к алмазу. При понижении температуры и давления до значений, отвечающих обычным условиям, боразон сохраняет свою структуру.

Примером обратимого перехода может служить взаимные превращения двух модификаций серы (ромбической и моноклинной) при 95 °C.

Полиморфные превращения могут проходить и без существенного изменения структуры. Иногда изменение кристаллической структуры вообще отсутствует, например, при переходе  $\alpha$ -Fe в  $\beta$ -Fe при 769 °C структура железа не меняется, однако исчезают его ферромагнитные свойства. Частный случай полиморфизма – *политипизм (политипия)*. Политипные модификации представляют собой различные варианты наложения одинаковых двухмерных структурных фрагментов; при этом два параметра решетки неизменны, а третий меняется, оставаясь кратным постоянной величине. Напр., для SiC известно более 40 политипных модификаций (политипов). Политипия наблюдается также у ZnS, CdI<sub>2</sub>, глинистых минералов и др.

С точки зрения термодинамики, полиморфные модификации обычно являются фазами, причем различают два типа полиморфизма. Если каждая из двух модификаций устойчива в определенном интервале т-р и давлений, эти фазы называют *энантиотропными* (обратимые).

Схематически это можно изобразить следующим образом:  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \text{жидкость}$ , т. е. переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  энантиотропен. Примерами энантиотропных полиморфных превращений являются превращения между полиморфными формами SiO<sub>2</sub> (табл. 7):

$\beta$ -Кварц  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -Кварц  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -Тридимит  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -Кристобалит.

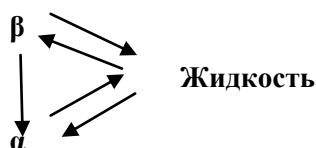
Таблица 7 – Полиморфные модификации кремнезема, их структура и свойства

Название минерала	Система	Давление, ам*	Температура, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
β-кристобалит	Кубическая	1	1728-1470	2190
β-тридимит	Гексагональная	1	1470-870	2220
α-кварц	Гексагональная	1	870-573	2530
β-кварц	Тригональная	1	ниже 573	2650
β <sub>1</sub> -тридимит	Гексагональная	1	163-117	ок. 2260
α-тридимит	Ромбическая	1	ниже 117	ок. 2260
α-кристобалит	Тетрагональная	1	ниже 200	2320
Коэсит	Моноклинная	35 тыс.	1700-500	2930
Стишовит	Тетрагональная	100-180 тыс.	1400-600	4350
Китит	Тетрагональная	350-1260	585-380	2500

Одна энантиотропная фаза должна переходить в другую при вполне определенных условиях, и переход должен осуществляться в любом направлении. Однако энантиотропные превращения могут быть настолько кинетически заторможены, что метастабильная модификация существует неограниченно долго. Например, алмаз и многие другие минералы метастабильны при атмосферном давлении и комнатной температуре. Вместе с тем, некоторые полиморфные переходы протекают настолько быстро, что можно визуально наблюдать растрескивание кристалла или движение границы раздела фаз.

Если одна из двух модификаций термодинамически неустойчива при всех температурах ниже точки плавления, эти две модификации называются *монотропными* (необратимыми) – например, модификации пропилбензола. В этом случае осуществим только односторонний переход метастабильной модификации в стабильную. Метастабильную фазу можно получить только из переохлажденной жидкости (или пара).

При монотропных полиморфных превращениях переход одной модификации в другую необратим, т.е. может идти только в одном направлении. Схематически это можно изобразить следующим образом:



т.е. переход  $\beta \rightarrow \alpha$  в равновесных условиях монотропен.

Примерами монотропных превращений являются переходы (при обычном давлении):  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (технический глинозем)  $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд);  $\text{CaCO}_3$  (арагонит)  $\rightarrow \text{CaCO}_3$  (кальцит);  $\text{TiO}_2$  (брукит)  $\rightarrow \text{TiO}_2$  (рутил) и т.д.

При энантиотропии каждой из двух модификаций соответствует определенная область на диаграмме состояния; при монотропии такая область имеется лишь для устойчивой модификации. Интерпретация таких диаграмм состояния осуществляется с помощью кривых зависимости свободной энергии  $F$  от температуры при постоянном давлении. Поскольку при любой температуре устойчива фаза с минимальной свободной энергией, в случаях, показанных на рис. 35, а и б, модификации I и II соответственно энантиотропны и монотропны (точки пересечения кривых отвечают равновесию модификаций между собой и с жидкой фазой).

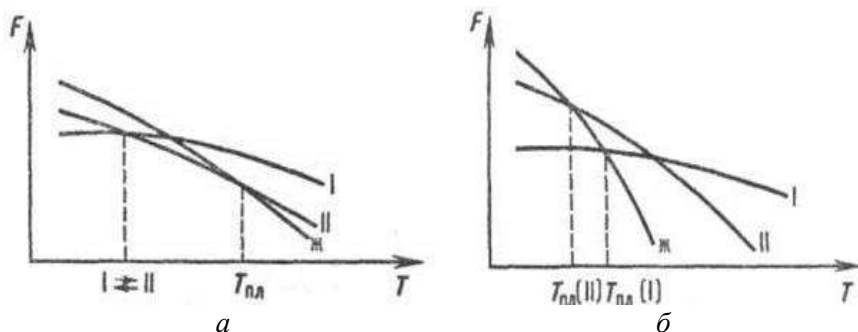


Рис. 35. Зависимость свободной энергии от температуры для жидкости и полиморфных модификаций: а – модификации I и II энантиотропны; б – модификации I и II монотропны; жс – жидкость

Для кристаллов с преимущественно ионным типом связи полиморфизм должен быть менее характерен, чем для кристаллов с преимущественно ковалентной связью. Например, такие оксиды, как  $\text{CaO}$  или  $\text{MgO}$ , не имеют полиморфных форм, а  $\text{SiO}_2$  со значительной степенью ковалентности связи обладает ярко выраженным полиморфизмом.

К внешним условиям, определяющим полиморфизм, относятся, прежде всего, температура и давление, поэтому каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и

давлений, при которых она существует в термодинамически стабильном (равновесном) состоянии и вне которых она стабильной быть не может, хотя и может существовать в метастабильном, т.е. неравновесном, состоянии. Наиболее стабильной является модификация, обладающая наименьшей свободной энергией, и такой модификацией обычно является низкотемпературная форма, энтропия которой меньше, чем у высокотемпературной формы. Низкотемпературная модификация, как правило, имеет более плотную упаковку атомов.

### Фазовые переходы первого и второго рода

По характеру изменения термодинамических свойств в точке полиморфного превращения эти превращения разделяют на фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы, характеризующиеся в точке превращения непрерывным изменением энергии Гиббса  $G$  и резким скачкообразным изменением ее первых производных по параметрам состояния, называются фазовыми превращениями первого рода.

В точке перехода две полиморфные формы находятся в равновесии и, следовательно, значения их энергий Гиббса равны (рис. 36 а). Поскольку при фазовых переходах первого рода в точке перехода наблюдается скачкообразное изменение энтальпии (рис. 36 б), энтропии, объема, а также плотности и т.д.

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H \quad \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (6)$$

Таким образом, условия фазовых переходов первого рода в точке превращения можно представить в виде:  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta S \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ . Скачкообразное изменение энтальпии, энтропии и объема при фазовых переходах первого рода является следствием резкой перестройки структуры, причем одновременно скачкообразно меняются и свойства. Такие переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты.

Большинство полиморфных превращений принадлежит к фазовым превращениям первого рода, в частности, к ним относят полиморфные превращения, связанные с изменением типа химической связи или координационного числа атомов. Примеры: испарение, плавление и обратные им процессы - конденсация, кристаллизация, а также полиморфные превращения веществ.



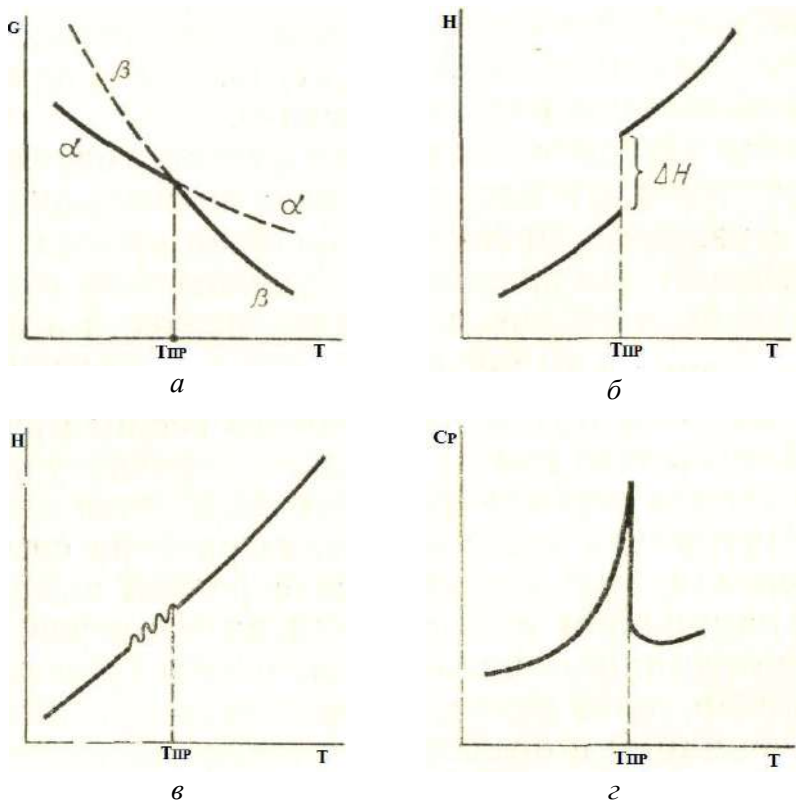


Рис. 36. Изменение энергии Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$  и теплоемкости  $c_p$  в зависимости от температуры при фазовых переходах первого (а, б) и второго (а, в, г) рода ( $T_{пр}$  – температура фазового превращения)

Фазовые переходы, характеризующиеся в точке превращения непрерывным изменением энергии Гиббса и ее первых производных по параметрам состояния – энтальпии (рис. 36 в), энтропии, объема, но резким скачкообразным изменением ее вторых производных, называются фазовыми переходами второго рода.

Поскольку

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}; \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial p} = -\beta V; \quad (7)$$

где  $\beta$  – коэффициент изотермического сжатия,  $c_p$  – теплоемкость.

При фазовых переходах второго рода в точке превращения наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости, сжимаемости, а также коэффициента термического расширения. Из-за наблюдаемой при этом характерной формы кривой изменения некоторых свойств от температуры (рис. 36 г), напоминающей греческую букву  $\lambda$ , такие переходы называют  $\lambda$ -переходами. Условиями фазовых переходов второго рода в точке превращения являются:  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta V = 0$ .

Фазовые переходы второго рода, при которых термодинамические функции изменяются непрерывно, а теплота не выделяется и не поглощается. Подобные превращения происходят в определенном интервале температур и не связаны с резкой перестройкой структуры, которая изменяется постепенно и непрерывно вплоть до температуры превращения, после чего переход прекращается. Следствием постепенной перестройки структуры является и непрерывное, а не скачкообразное изменение свойств.

Фазовые переходы второго рода могут происходить по различным механизмам, например, за счет незначительного смещения атомов в решетке; изменения степени упорядоченности атомов в кристаллической фазе (переходы типа порядок–беспорядок); за счет перехода вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитной; за счет перехода металлов из обычного состояния в сверхпроводящее; переход аморфных материалов в стеклообразное состояние и др.

### **Факторы, влияющие на скорость и последовательность полиморфных превращений. Правило Оствальда. Фиксация полиморфных форм в метастабильном состоянии**

Различают два типа фазовых превращений: с разрывом связей в решетке и без разрыва. Переход высокотемпературных модификаций в низкотемпературные *без разрыва связей* или изменения координации осуществляется легко путем простого смещения в положении атомов.

Примером полиморфного превращения с изменением координации атомов может служить рис. 37, из которого следует, что переход от одной модификации  $\text{SiO}_2$  к другой требует существенной перестройки связей. Поскольку для этого необходима относительно высокая энергия активации, превращение, особенно в соединениях, зачастую идет весьма медленно.

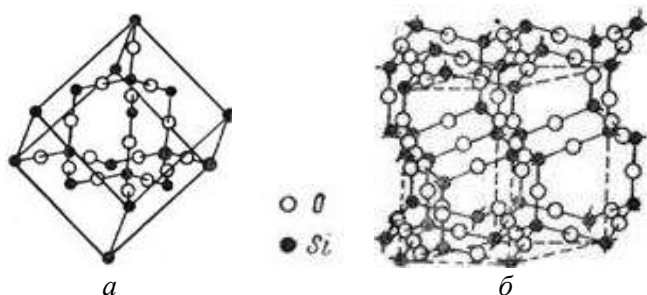


Рис. 37. Полиморфное превращение с изменением координации атомов (диоксид кремния): а – структура кристобалита; б – структура тридимита

Полиморфное превращение, сопровождающееся смещением атомов, возникает в случае «распрямления связей», когда атомы остаются окруженными теми же соседями. Примером является переход от низкотемпературной к высокотемпературной модификации  $\text{SiO}_2$ , схематически представленный на рис. 38.

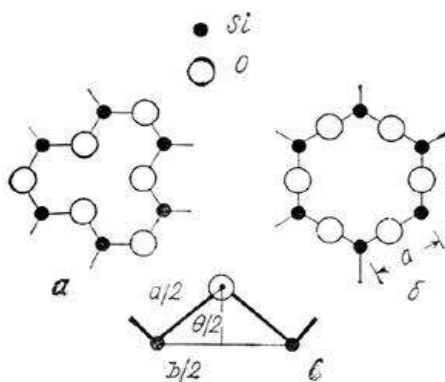


Рис. 38. Превращение со смещением атомов (диоксид кремния): а – низкотемпературная модификация; б – высокотемпературная модификация

Поскольку не происходит разрыва связей, превращение может идти с очень большой скоростью. Однако изменения структуры способны вызывать значительные изменения объема, которые могут

явиться причиной сильного растрескивания, особенно хрупких материалов.

Полиморфные превращения с разрывом связей и изменением структуры требует большей энергии активации, идут весьма медленно и могут быть вообще исключены с сохранением термодинамически неустойчивой формы.

Перестройка пространственной решетки в процессе фазового превращения может происходить разными способами.

Возможно появление центров кристаллизации новой фазы и ее образование в твердом состоянии. Полиморфные превращения могут быть ускорены испарением нестабильной фазы и образованием из конденсата новой фазы с более низким давлением пара. Присутствие жидкой фазы также ускоряет процесс перехода, поскольку в ней происходит нестабильной фазы и образование стабильной. Фазовым переходам способствуют также механические воздействия, что используется, например, при получении искусственных алмазов.

Большую роль при полиморфных превращениях играет наличие дефектов в кристаллической решетке. По некоторым данным, дефектность решетки исходной модификации является необходимым условием для ее превращения в другую форму. Дефекты типа вакансий, внедренные в решетку атомы, облегчают образование зародышей новой фазы, а дефекты типа дислокаций обеспечивают их рост.

Среди внешних факторов, влияющих на скорость и последовательность полиморфных превращений, следует отметить температуру, давление, влияние различных нетепловых форм энергии, влияние примесей.

**Влияние температуры.** Полиморфные превращения относятся к твердофазовым процессам, контролируемым процессом диффузии. При повышении температуры подвижность атомов в структуре возрастает и, следовательно, скорость полиморфного превращения увеличивается. При охлаждении, наоборот, она уменьшается.

При умеренных температурах последовательность полиморфных превращений часто отклоняется от равновесной. Это проявляется в том, что образование стабильной при данных условиях формы с минимальной энергией Гиббса происходит не сразу, а через промежуточные состояния с более высокой энергией. Это явление называется *правилом ступенчатых переходов Оствальда*, согласно которому образование вещества, существующего в нескольких

полиморфных модификациях, протекает ступенчато таким образом, что сначала стремится образоваться неустойчивая (или менее устойчивая) форма с большей энергией Гиббса, которая затем при соответствующих условиях превращается в стабильную форму с минимальной энергией Гиббса. Подобная последовательность объясняется тем, что вероятность возникновения той или иной фазы определяется не энергией Гиббса, а энергетическим барьером, который, необходимо преодолеть для образования зародышей новой фазы, что, в свою очередь, будет зависеть от глубины перестройки структуры при полиморфном переходе.

**Влияние давления.** С термодинамической точки зрения влияние давления на полиморфные превращения регулируется уравнением Клаузиуса–Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V}. \quad (8)$$

Если при полиморфном превращении, например, низкотемпературной модификации  $A_1$ , с удельным объемом  $V_1$ , в высокотемпературную модификацию  $A_2$  с удельным объемом  $V_2$  теплота фазового перехода  $Q$  положительна (теплота поглощается), то знак

величины  $\frac{dp}{dT}$  будет зависеть от знака  $\Delta V = V_2 - V_1$ . При  $\Delta V > 0$

(высокотемпературная форма имеет больший удельный объем)

величина  $\frac{dp}{dT} > 0$ , т. е. увеличение давления будет смещать

температуру полиморфного превращения в сторону повышения, при  $\Delta V < 0$  (высокотемпературная форма имеет меньший удельный объем)

величина  $\frac{dp}{dT} < 0$ , т. е. увеличение давления будет облегчать по-

лиморфный переход, приводя к снижению температуры полиморфного превращения.

Изменение давления влияет и на кинетику полиморфных превращений и на образование метастабильных форм. С кинетической точки зрения увеличение давления, препятствующего расширению решетки, должно уменьшать скорость полиморфного превращения и способствовать образованию метастабильных форм. По той же причине, если две полиморфные формы существенно отличаются по

плотности, то переход более плотной модификации в менее плотную, будет сопровождаться значительным увеличением удельного объема и увеличение давления будет препятствовать подобному переходу.

**Влияние примесных веществ. Кристаллохимическая стабилизация неустойчивых полиморфных форм.** Примесные вещества, входящие в решетку кристаллов в виде твердого раствора, могут оказывать весьма существенное влияние на скорость и характер полиморфных превращений, причем это влияние в зависимости от природы матричного кристалла и примеси, концентрации последней и других факторов может быть в принципе различным.

Примесные вещества могут тормозить полиморфное превращение и способствовать фиксации (стабилизации) полиморфных модификаций в метастабильном состоянии. Это явление называется кристаллохимической стабилизацией, под которой понимается фиксация при нормальной температуре неустойчивых в обычных условиях полиморфных форм вещества за счет внедрения в его структуру примесных атомов с образованием твердых растворов. Кристаллохимическую стабилизацию часто используют на практике для предотвращения полиморфного превращения, если оно по тем или иным причинам нежелательно.

Однако некоторые соединения, образуя твердые растворы с матричным веществом, могут не только не стабилизировать неустойчивую в данном температурном интервале форму, а наоборот, способствовать полиморфному превращению и даже оказывать дестабилизирующее действие на ранее стабилизированную форму. Например, если примеси  $MnO$  и  $NiO$  предотвращают переход метастабильной  $\gamma$ -формы  $Fe_2O_3$  в гематит ( $\alpha$ -форма), то  $Cr_2O_3$  способствует этому переходу.

Предполагается, что содержание примесного вещества, необходимого для стабилизации той или иной формы, определяется степенью перестройки структуры при ее переходе в другую форму. Чем больше отличаются по структуре полиморфные модификации и, следовательно, чем существеннее перестройка структуры при полиморфном переходе, тем легче его предотвратить и тем меньше стабилизатора для этого требуется. При сходных структурах полиморфные превращения осуществляются легче и, следовательно, тем больше стабилизатора требуется, чтоб затормозить полиморфный переход.

Для кристаллохимической стабилизации необходимо, чтобы данное вещество образовывало твердые растворы с матричным веществом, однако это условие является необходимым, но не всегда достаточным, поскольку, не все такие вещества могут играть роль стабилизаторов. По-видимому, большую роль играет различие в степени растворимости примесного вещества в различных полиморфных модификациях матричного вещества. Если, предположим, примесь обладает большей растворимостью в высокотемпературной форме, чем в низкотемпературной, то для реализации полиморфного превращения при охлаждении она должна, по крайней мере, частично выделиться из высокотемпературной формы, образуя отдельную фазу. Этот твердофазный процесс, особенно при низких температурах, протекает достаточно трудно, и при соответствующих условиях в интервалах температур, при которых примесь уже не в состоянии выделиться, создаются условия для стабилизации высокотемпературной формы в температурной области существования другой формы. В противном случае, например, при равной растворимости в обеих формах, примесь уже не может препятствовать полиморфному превращению, и не будет являться стабилизатором. Указанное объяснение механизма кристаллохимической стабилизации подтверждается известным фактом влияния примесей на температуру полиморфного превращения: при большей растворимости примеси в высокотемпературной форме температура полиморфного превращения может при охлаждении значительно снижаться по сравнению с равновесной температурой. Например, температура полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \alpha' - 2\text{CaO} - \text{SiO}_2$  снижается в присутствии 8 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  на 151 °С, 1,3 %  $\text{Na}_2\text{O}$  на 110 °С, 2,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на 61 °С, 20 %  $\text{BaO}$  на 200 °С и т.д. по сравнению с температурой превращения в чистых препаратах.

## 1.7 Неорганические нанокристаллы

Нанокристаллы неорганического состава имеют весьма широкое распространение, как в природе, так и в технике. Существующие методы позволяют получать неорганические нанокристаллы самого разнообразного состава:

- металлов и сплавов (чаще всего на основе Fe);
- керамики на основе простых оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др.), двойных оксидов (шпинели  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), тройных оксидов

(кордиерит  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ), нитридов ( $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$  и др.), оксинитридов ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$  и др.), карбидов ( $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$  и др.);

– углерода (алмаза, графита);

– полупроводников ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{InP}$  и др.).

Возможно также получение композиционных неорганических нанокристаллов, например, состава  $\text{WC-Co}$ .

Размеры получаемых нанокристаллов могут изменяться в довольно широких пределах: от 1 до 100 нм и более – в зависимости от вида нанокристаллов и методов их получения. В большинстве случаев они не превышают 100 нм для металлов и керамики, 50 нм для алмаза и графита и 10 нм для полупроводников.

Чаще всего неорганические нанокристаллы получают в виде нанопорошков. Индивидуальные кристаллические наночастицы могут быть образованы в ходе приготовления наносuspensions, где они играют роль дисперсной фазы. Кроме того, они могут входить в состав матрицы нанокompозитов. Такие нанокристаллы называют матричными.

Кристаллические наночастицы неорганических веществ довольно широко распространены в природе. Чаще всего они распределяются в атмосфере, образуя наноаэрозоли. В значительных количествах содержатся наночастицы в гидротермальных растворах, обычно имеющих температуру около  $400^\circ\text{C}$ . Однако при охлаждении растворов (в результате соединения с холодной водой), наночастицы укрупняются, становясь визуальным наблюдением. Также они существуют в горных породах и магме. В горных породах наночастицы образуются в результате процессов химического выветривания кремнезема, алюмосиликатов, магнетитов и других видов минералов. Изливающаяся на поверхность Земли магма, находясь в ее глубине, участвовала в высокотемпературных геологических процессах и проходила образования стадию наночастиц, которые затем становились зародышем для роста крупных кристаллов полезных ископаемых и просто силикатов, формирующих земную кору.

Кроме того, кристаллические наночастицы существуют в космосе, где они образуются при физических процессах, включающих ударный (взрывной) механизм, а также электрические разряды и реакции конденсации, происходящие в солнечной туманности. Еще в конце 1980-х годов американцы на своих космических кораблях собрали протопланетную пыль. Анализ, выполненный в земных лабораториях, показал, что эта пыль имеет размеры от 10 до примерно



150 нм и относится углистым хондритам. Подобный состав имеют минералы, содержащиеся в мантии Земли, Отсюда можно сделать вывод, что, по крайней мере, планеты земной группы Солнечной системы произошли из наночастиц, состав которых отвечает углистым хондритам.

Нанокристаллы обладают рядом необычных свойств, важнейшая особенность которых заключается в проявлении размерных эффектов.

Нанокристаллы имеют значительную удельную поверхность, которая заметно увеличивает их реакционную способность. Для сферической наночастицы с диаметром  $d$  и толщиной поверхностного слоя  $\delta$  доля поверхностного слоя в общем ее объеме  $V$  определяется выражением 9.

При  $d = 10\text{-}20$  нм и  $\delta = 0,5\text{-}1,5$  нм (что соответствует 3-4 атомным монослоям) на поверхностный слой приходится до 50 % всего вещества наночастицы:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\pi d^3/6 - \pi (d - 2\delta)^3/6}{\pi d^3/6} \approx 6 \frac{\delta}{d}. \quad (9)$$

Считается, что традиционные представления о поверхностной энергии макрочастиц оказываются вполне приемлемыми для наночастиц размером более 10 нм. При размере менее 1 нм практически вся наночастица может приобретать свойства поверхностного слоя, т.е. переходить в особое состояние, отличное от состояния макрочастиц. Характер состояния наночастиц в промежуточной области размеров 1-10 нм может проявляться различным образом для наночастиц разных видов.

В энергетическом отношении нанокристаллам выгодно принимать такие состояния, при которых их поверхностная энергия уменьшается. Поверхностная энергия является минимальной для кристаллических структур, характеризующихся плотнейшими упаковками, поэтому для нанокристаллов наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структуры.

Так, например, электронографические исследования показывают, что нанокристаллы ряда металлов (Nb, Ta, Mo, W) размером 5-10 нм имеют ГЦК или ГПУ решетки, в то время как в обычном состоянии эти металлы имеют объемно-центрированную (ОЦК) решетку.

В плотнейших упаковках (рис. 39) каждый шар (атом) окружен двенадцатью шарами (атомами), следовательно, эти упаковки имеют координационное число 12. Для кубической упаковки координационный многогранник – кубооктаэдр, для гексагональной упаковки – гексагональный кубооктаэдр.

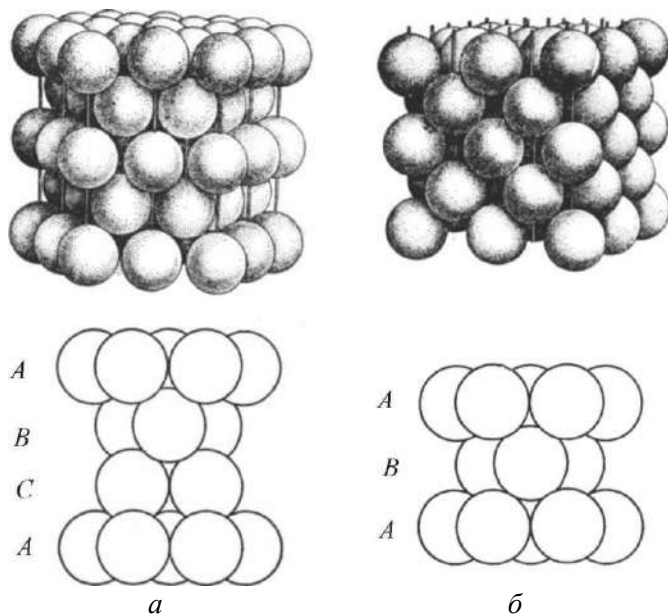


Рис. 39. Кристаллические структуры с плотнейшими упаковками атомов: а – трехслойная кубическая упаковка ABCABCABC; б – двухслойная гексагональная упаковка, ABABAB

Переход от массивных кристаллов к нанокристаллам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки. Например, методом электронографии установлено, что уменьшение размера нанокристаллов Al от 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решетки на 1,5%. Аналогичное уменьшение периода решетки на 0,1% наблюдалось при уменьшении размера частиц Ag и Au от 40 до 10 нм (рис. 40).

Размерный эффект периода решетки отмечен не только для металлов, но также для соединений, в частности, нитридов титана, циркония и ниобия.

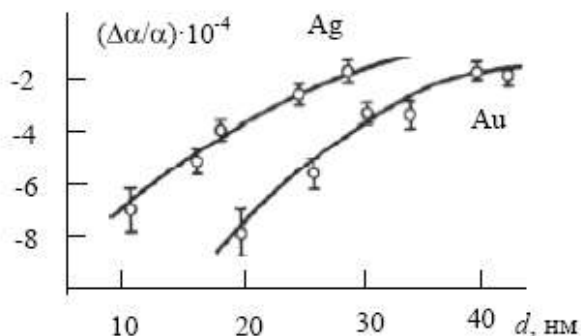


Рис. 40. Относительное изменение периода решетки  $\Delta\alpha/\alpha$  в зависимости от диаметра  $d$  наночастиц серебра Ag и золота Au

В качестве возможных причин этого эффекта рассматриваются такие, как: влияние избыточного давления Лапласа  $\Delta p = 2\sigma/r$ , создаваемого поверхностным натяжением  $\sigma$ , величина которого повышается с уменьшением размера частиц  $r$ ; а также некомпенсированность для сравнительно малых наночастиц межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри наночастиц, и, как следствие, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности наночастиц.

При анализе изменения периода решетки наночастиц следует принимать во внимание отмеченную выше возможность перехода от менее плотных структур к более плотным структурам, при уменьшении размера наночастиц. Например, согласно электронографическим данным при уменьшении диаметра наночастиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu и Yb от 8 до 5 нм сохранялись ГПУ структура и параметры решетки, характерные для массивных металлов, а при дальнейшем уменьшении размера наночастиц наблюдалось заметное уменьшение параметров решетки; однако одновременно с этим изменялся вид электронограмм, что свидетельствовало о структурном превращении – переходе от ГПУ к более плотной ГЦК структуре, а не об уменьшении параметров ГПУ решетки. Таким образом, для достоверного выявления размерного эффекта на периоде решетки наночастиц необходимо учитывать также возможность структурных превращений.

Размерная зависимость поверхностной энергии нанокристаллов предопределяет соответствующую зависимость температуры

плавления, которая в случае нанокристаллов изометрической формы может быть приблизительно описана формулой

$$T_{mr} = T_m \left( 1 - \frac{\alpha}{r} \right), \quad (10)$$

где  $T_{mr}$  – температура плавления нанокристалла, зависящая от его размера  $r$ ;  $T_m$  – температура плавления массивного кристалла,  $\alpha$  – постоянная зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии.

Как правило, размерный эффект температуры плавления имеет место для нанокристаллов размером менее 10 нм. Для нанокристаллов размером более 10 нм этот эффект практически не проявляется и наночастицы при плавлении ведут себя подобно массивным образцам.

Особенности размерного эффекта температуры нанокристаллов изучались в основном в ходе плавления островковых пленок ряда металлов с использованием метода элеткронографии. Островковые пленки получали путем испарения металла и его последующего осаждением на подложку. При этом на подложке формировались нанокристаллы в виде островков размерами около 5 нм. Уменьшение температуры плавления наблюдалось экспериментально для нанокристаллов различных веществ: Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ga, In, Pb, Sn и др. На рис. 41 показан типичный вид зависимости  $T_{mr}$  для нанокристаллов золота.

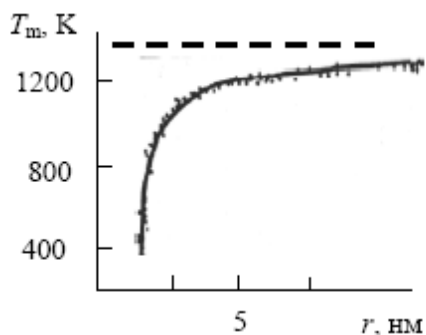


Рис. 41. Зависимость температуры плавления  $T_m$  от радиуса  $r$  наночастиц Au.

Причины размерного эффекта температуры плавления до сих пор до конца не выяснены. Согласно так называемому поверхностному механизму плавления, нанокристаллы начинают плавиться с поверхности с образованием жидкой оболочки, после чего фронт плавления распространяется вглубь объема. При этом за температуру плавления нанокристалла принимается температура равновесия между кристаллическим ядром и окружающей его жидкой оболочкой. Сплошная линия расчетная, пунктир – температура плавления макроскопического образца Au.

Согласно так называемому колебательному механизму плавления нанокристаллов, по мере повышения температуры амплитуда тепловых колебаний атомов около их равновесного положения в кристаллической решетке увеличивается и, когда она достигает некоторой критической доли расстояния между равновесными положениям соседних атомов, колебания начинают взаимно интерферировать таким образом, что нанокристалл становится механически нестабильным.

При этом температура плавления носит случайный характер, а наиболее вероятные ее значения определяются величиной, связанной с характерным временем флуктуационного преодоления энергетического барьера плавления.

В нанокристаллах в сравнении с массивными кристаллами наблюдается изменение тепловых свойств, что связано с изменениями параметров фононного спектра, т.е. характера тепловых колебаний атомов или молекул. В частности, предполагается, что уменьшение размеров нанокристаллов вызывает смещение фононного спектра в область высоких частот. Особенности фононного спектра нанокристаллов отражаются, прежде всего, на их теплоемкости – отношении элементарного количества теплоты, сообщаемого им в каком-либо процессе, к соответствующему изменению их температуры. Теплоемкость нанокристаллов зависит не только от их размеров, но также от состава. Например, у неметаллических материалов наибольший вклад в теплоемкость дает энергия тепловых колебаний атомов или молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки (решеточная теплоемкость), в то время как у металлов, кроме того, сравнительно малый вклад в теплоемкость вносят электроны проводимости (электронная теплоемкость).

Исследования теплоемкости нанокристаллов проводились в основном на примере металлов. Установлено, что теплоемкость

наночастиц Ni размером  $\sim 20$  нм почти в 2 раза больше теплоемкости массивного никеля при температуре 300–800К. Аналогично, теплоемкость наночастиц Cu размером  $\sim 50$  нм почти в 2 раза больше теплоемкости массивной меди при температуре менее 450К. Результаты измерения теплоемкости наночастиц Ag размером 10 нм в области очень низких температур 0,05–10,0 К в магнитном поле с плотностью магнитного потока до 6Тл показывают, что при  $T > 1$ К теплоемкость наночастиц Ag в 3–10 раз больше теплоемкости массивного серебра. На рис. 42 показана температурная зависимость теплоемкости наночастиц Pd разных размеров.

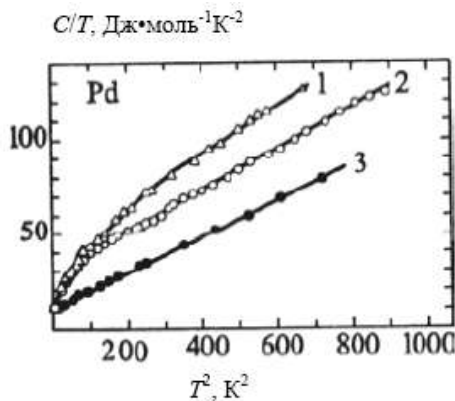


Рис. 42. Температурная зависимость теплоемкости  $C$  наночастиц Pd. 1, 2 – наночастицы размерами 3 нм и 6,6 нм; 3 – массивный палладий

Нанокристаллы характеризуются особыми электронными, магнитными и оптическими свойствами, которые обусловлены различными квантово-механическими явлениями.

Особенности электронных свойств нанокристаллов начинают проявляться при условии, когда размер области локализации свободных носителей заряда (электронов) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля

$$\lambda_B = h / \sqrt{2m^*E}, \quad (11)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электронов, значение которой определяется особенностями движения электронов в кристалле,  $E$  – энергия электронов,  $h$  – постоянная Планка.

При этом влияние размера на электронные свойства может быть различным для нанокристаллов разного состава. Например, для металлов  $\lambda_B = 0,1-1,0$  нм, т.е. влияние размера становится заметным лишь для очень малых нанокристаллов, в то время как для полуметаллов (Bi) и полупроводников (особенно узкозонных – InSb)  $\lambda_B \sim 100$  нм, т.е. влияние размера может быть ощутимо для нанокристаллов с довольно широким диапазоном размеров.

Характерным примером особого проявления магнитных свойств нанокристаллов является изменение магнитной восприимчивости и коэрцитивной силы с уменьшением размера нанокристаллов.

Магнитная восприимчивость  $\chi$  устанавливает соотношение между намагниченностью  $M$ , характеризующей магнитное состояние вещества в магнитном поле и представляющей собой векторную сумму магнитных моментов элементарных носителей магнетизма в единице объема, и напряженностью намагничивающего поля  $H$  ( $M = \chi H$ ). Значение  $\chi$  и характер ее зависимости от напряженности магнитного поля и температуры служат критериями для разделения веществ по магнитным свойствам на диа-, пара-, ферро- и антиферромагнетики, а также ферримагнетики. С учетом этого обстоятельства влияние размера на магнитную восприимчивость может быть различным для нанокристаллов разных типов магнитных веществ. Например, уменьшение размеров нанокристаллов от 1000 до 1 нм приводит к росту диамагнетизма в случае Se и к падению парамагнетизма в случае Te.

Коэрцитивная сила является важной характеристикой кривой намагничивания, численно равной напряженности поля  $H_c$ , которое необходимо приложить в направлении, обратном направлению намагничивающего поля, чтобы снять остаточную намагниченность. Величиной  $H_c$  определяется ширина петли магнитного гистерезиса, образующейся при прохождении полного цикла намагничивания – размагничивания, с учетом которой различают магнитные материалы подразделяются на магнитно-твердые (с широкой петлей гистерезиса, трудно перемагничиваются) и магнитно-мягкие (с узкой петлей гистерезиса, легко перемагничиваются). Результаты исследований ферромагнитных нанокристаллов ряда веществ показывают, что коэрцитивная сила растет при уменьшении нанокристаллов до некоторого критического размера. В частности, максимальные

значения  $H_c$  достигаются для нанокристаллов Fe, Ni и Cu со средними диаметром 20-25, 50-70 и 20, соответственно.

Оптические свойства нанокристаллов, в частности, такие как рассеяние и поглощение света, довольно существенно проявляют свои особенности, заключающиеся в наличии размерной зависимости, при условии, когда размеры нанокристаллов заметно меньше длины волны излучения и не превышают 10-15 нм.

В большинстве случаев свойства нанокристаллов, обусловленные квантово-механическими явлениями, оказываются наиболее ярко выраженными в ансамблях наночастиц, в частности, в нанокристаллических материалах или в матричных нанокompозитах.

Технологии получения кристаллических наночастиц весьма разнообразны. Обычно их синтезируют в виде нанопорошков.

Наиболее часто синтез наночастиц осуществляют из парогазовой фазы или плазмы, используя соответственно технологии испарения-конденсации и плазмохимического синтеза.

Согласно технологии испарения-конденсации наночастицы формируются путем кристаллизации из парогазовой смеси, которая образуется при испарении исходного материала при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа (Ar, He, N<sub>2</sub>) низкого давления и затем конденсируется вблизи или на холодной поверхности. Кроме того, испарение и конденсация могут происходить в вакууме. В этом случае наночастицы кристаллизуются из чистого пара.

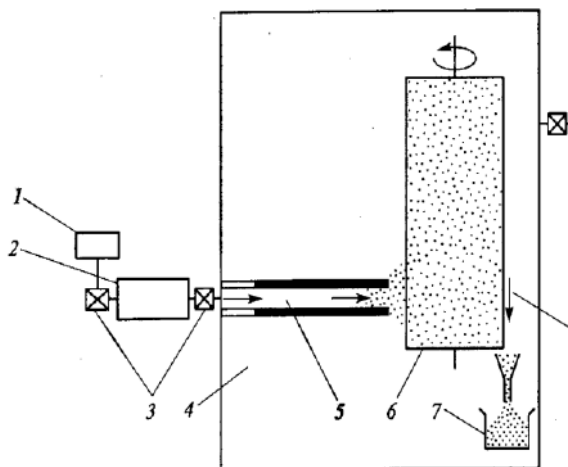
Технология испарения-конденсации широко используется для получения наночастиц металлов (Al, Ag, Au, Cd, Cu, Zn) и сплавов (Au–Cu, Fe–Cu), керамики (карбидов, оксидов и нитридов металлов), а также полупроводников (Se, As).

Для испарения материала применяют различные способы нагрева. Так, например, металлы можно нагревать в тигле, помещенном в электрической печи. Можно также подвергать нагреву металлическую проволоку путем пропускания через нее электрического тока. Подвод энергии к испаряемому материалу может осуществляться электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным или электронным лучом. Наночастицы оксидов, карбидов и нитридов получают путем нагрева металлов в разреженной атмосфере газа-реагента – кислорода O<sub>2</sub> (в случае оксидов), метана CH<sub>4</sub> (в случае



карбидов), азота  $N_2$  или аммиака  $NH_3$  (в случае нитридов). При этом для нагрева эффективно использовать импульсное лазерное излучение.

Парогазовая фаза может быть также образована в результате термического разложения металлоорганических соединений, используемых в качестве прекурсоров (исходных материалов). На рис. 43 показана схема установки, работающей с использованием такого рода прекурсоров, которые вместе с нейтральным газом-носителем подаются в нагреваемый трубчатый реактор. Образовавшиеся в реакторе наночастицы осаждаются на вращающийся охлаждаемый цилиндр, откуда они счищаются скребком в коллектор. Эта установка применяется для промышленного производства нанопорошков оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $CeO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ), а также карбидов и нитридов.



*Рис. 43. Схема установки для получения керамических нанопорошков: 1 – подвод газа-носителя; 2 – источник прекурсора; 3 – регулирующие клапаны; 4 – рабочая камера; 5 – нагреваемый трубчатый реактор; 6 – охлаждаемый вращающийся цилиндр; 7 – коллектор; 8 – скребок*

Высокотемпературная парогазовая смесь может конденсироваться при ее поступлении в камеру с большим объемом, заполненную холодным инертным газом. При этом парогазовая смесь будет охлаждаться как за счет расширения, так и благодаря контакту с

холодной инертной атмосферой. Возможен также способ конденсации, основанный на подаче в камеру коаксильно двух струй: парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. Конденсацией из парогазовой фазы можно получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров.

Размер, а также состав наночастиц можно варьировать путем изменения давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), интенсивности и длительности нагрева, температурного градиента между испаряемым материалом и поверхностью, на которую происходит конденсация пара. Если размеры наночастиц очень малы, то они могут оставаться во взвешенном состоянии в газе, не осаждаясь на поверхность. В этом случае для сбора получаемых порошков применяют специальные фильтры, осуществляется центробежное осаждение или же улавливание жидкой пленкой.

Согласно технологии плазмохимического синтеза наночастицы формируются в низкотемпературной (4000-8000 К) азотной, аммиачной, углеводородной или аргоновой плазме дугового, высокочастотного (ВЧ) или сверхвысокочастотного (СВЧ) разрядов. Характер процесса синтеза существенно зависит от типа плазмотрона – устройства, в котором генерируется плазма. Дуговые плазмтроны более производительны, однако ВЧ- и, особенно, СВЧ-плазмтроны обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков (рис. 44).

Высокой эффективностью отличаются технологии получения кристаллических наночастиц, основанные на использовании высокоэнергетических механических воздействий. К ним относятся механохимический, детонационный и электровзрывной синтез.

Механохимический синтез основан на обработке твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация материалов, интенсификация массопереноса и перемешивания компонентов смеси на атомарном уровне, активизация химического взаимодействия твердых реагентов.

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений, релаксация которого может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе.

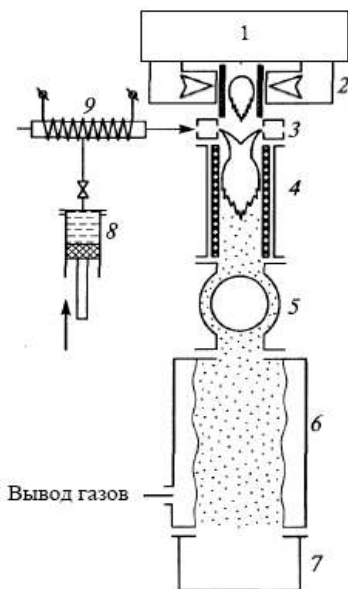


Рис. 44. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза:  
 1 – СВЧ-генератор; 2 – плазмотрон; 3 – устройство ввода реагентов; 4 – реактор; 5 – теплообменник; 7 – сборник порошка; 8 – дозатор реагентов; 9 – испаритель

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Кроме того, механическое воздействие является локальным, т.к. происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Механическое истирание представляет собой высокопроизводительный способ массового получения нанопорошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

Для механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, которые обеспечивают средний размер получаемых порошков от 200 до 5-10 нм.

Детонационный синтез основан на использовании энергии ударной волны. Он широко применяется для получения алмазных порошков со средним размером частиц 4 нм – путем ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа. Возможно, также получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Детонационный синтез применяется для получения нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn и других металлов. При этом в качестве исходного материала используются металлы, которые подвергаются обработке в активной кислородсодержащей среде (например,  $O_2 + N_2$ ). В этом случае на стадии разлета металла происходит его горение с образованием нанодисперсного оксида. Технология детонационного синтеза также позволяет получать нитевидные кристаллы MgO, средний диаметр которых составляет 60 нм, а отношение длины к диаметру достигает 100. Кроме того, при использовании углеродсодержащей атмосферы  $CO_2$  можно синтезировать нанотрубки.

Электровзрывной синтез, используемый для получения нанопорошков металлов и сплавов, представляет собой процесс электрического взрыва тонкой металлической проволоки диаметром 0,1-1,0 мм при кратковременном прохождении по ней мощного импульса тока. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и вызывает быстрый нагрев металлов со скоростью более  $1 \cdot 10^7$  К/с до температур, превышающих  $10^4$  К. Металл перегревается выше температуры плавления и испаряется. В результате конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы размером до 50 нм и менее.

Кристаллические наночастицы могут быть синтезированы в реакциях, стимулированных нагреванием. При термическом разложении в качестве исходного материала обычно используют сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Путем пиролиза формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470-530 К получают порошки металлов со средним размером частиц 100-300 нм.

В практическом отношении представляет интерес термическое разложение металлоорганических соединений путем ударного нагрева

газа, который происходит в ударной трубе. На фронте ударной волны температура может достигать 1000-2000 К. Образующийся сильно пересыщенный пар металла быстро конденсируется. Таким способом получают нанопорошки железа, висмута, свинца и других металлов. Аналогично, в ходе пиролиза создается сверхзвуковое истечение образующихся паров из камеры через сопло в вакуум. Пары при расширении охлаждаются и переходят в пересыщенное состояние, в результате чего формируются нанопорошки, истекающие из сопла в виде аэрозоля.

Термическим разложением получают нанопорошки карбида и нитрида кремния из поликарбосилоанов, поликарбосилокеанов и полисилазанов; карбида бора нитрида алюминия из полиамидимида алюминия (в среде аммиака); карбида бора карбид бора из поливинилпентаборана и т.д.

Эффективным методом получения металлических нанопорошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре менее 500 К.

Широкое распространение находят технологии получения нанопорошков с помощью коллоидных растворов, которые заключаются в синтезе наночастиц из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния, в дисперсное твердое. Например, нанопорошок сульфида кадмия получают осаждением из раствора перхлората кадмия и сульфида натрия. При этом рост размеров наночастиц прерывают скачкообразным увеличением pH раствора.

Процесс осаждения из коллоидных растворов обладает высокой селективностью и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам. Недостатком процесса является опасность коалесценции получаемых наночастиц, для предотвращения которой применяют различные полимерные добавки. Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия обычно содержат от 300 до 2000 атомов. Кроме того, для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокачивают. Например, нанопорошок карбида кремния (размер частиц 40 нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокачиванием в аргоне при 1800 К.

В ряде случаев для синтеза коллоидных частиц оксидов используют гидролиз солей металлов. Например, нанопорошки оксида

титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов.

Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка, в ходе которой раствор распыляется в камеру с криогенной средой, где капельки раствора замерзают в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше равновесного давления над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают нанопорошки.

Особый интерес представляет синтез кристаллических наночастиц в матрицах. Один из возможных методов получения матричных нанокристаллов основан на частичной кристаллизации быстро затвердевающих аморфных сплавов. При этом образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе кристаллические наночастицы. На рис. 45 показана микрофотография быстро затвердевшего аморфного сплава  $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{15}$  с дисперсными включениями кристаллической фазы и снятые с некоторых участков сплава электронограммы.

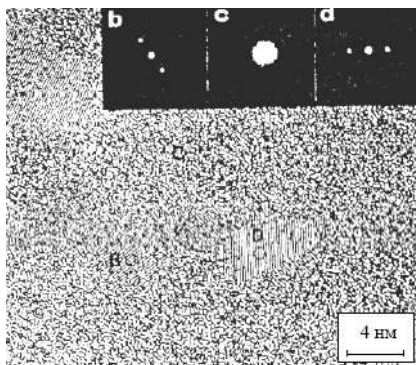


Рис. 45. Структура быстро затвердевшего аморфного сплава  $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{15}$


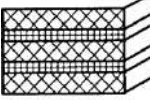
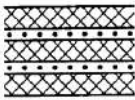
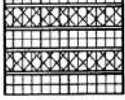
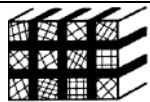
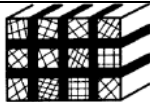
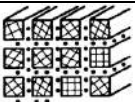




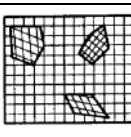
В матрице С распределены кристаллические наночастицы В, D и другие со средним размером 5-10 нм; b, c, d – фрактограммы с участков, принадлежащих соответственно областям В, С, D.

В качестве матриц, кроме металлов, широко используются полимеры, в частности, полиолефины и полиамиды, в которые могут быть введены металлические, керамические или углеродные наночастицы. Матричные наночастицы также могут быть получены в результате пропитки нанопористых материалов растворами с последующим осаждением веществ, содержащихся в растворах, в поры. Таким путем синтезируют, например, наночастицы металлов в цеолитах – алюмосиликатах щелочных или щелочноземельных металлов, обладающих регулярной пористой структурой. При этом размеры образующихся наночастиц определяются размерами пор цеолитов (1-2 нм). Обычно матричные наночастицы выступают в качестве структурных элементов специально получаемых объемных нанокомпозитов.

### Особенности наноструктур

Свойства наноматериалов, в том числе эксплуатационные характеристики, определяются их структурой. Согласно классификации Г. Глейтера выделяют основные типы структур неполимерных наноматериалов (табл. 8).

*Таблица 8 – Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих.*

Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

По химическому составу и распределению фаз можно выделить четыре типа структуры: однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные. Также выделяют три типа структуры по форме: пластинчатая, столбчатая и содержащая равноосные включения. Эта классификация учитывает возможность сегрегации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела).

Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, полимерных составляющих и т.д. Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры; последние характерны в большинстве случаев для пленок.

В целом для структуры наноматериалов характерно обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков – линий встречи трех зерен).

На рис. 46, а показана схема тройного стыка, образованного зернами в виде тетраэдрических додекаэдров; на рис. 46, б представлена зависимость общей доли поверхностей раздела, а также доли собственно межзеренных границ и доли тройных стыков от размера зерен. График на рис. 46, б построен на основании простых геометрических соображений.

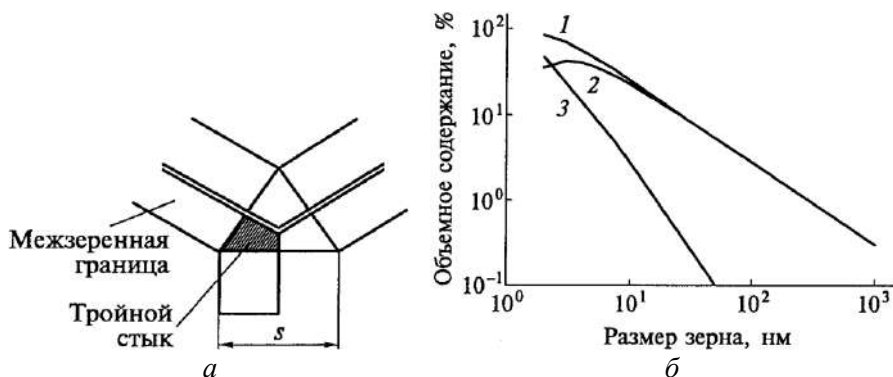


Рис. 46. Схема тройного стыка (а) и влияние размера зерна (б) на общую долю поверхности раздела (1), долю межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) при  $s=1$  нм



Так, общая доля поверхностей раздела составляет

$$V_{п.р.} = 1 - [(L - s) / L]^3 \sim 3s / L, \quad (12)$$

доля собственно межзеренных границ:

$$V_{м.г.} = [3s(L - s)^2] / L^3 \quad (13)$$

и собственно доля тройных стыков:

$$V_{т.с.} = V_{п.р.} - V_{м.г.}, \quad (14)$$

где  $L$  – размер зерна;  $s$  – ширина границы (приграничной зоны).

Из данных рис. 46 б следует, что существенная доля поверхностей раздела (несколько процентов) отвечает размеру зерен  $L < 100$  нм; при  $L < 10$  нм доля  $V_{п.р.}$  составляет уже несколько десятков процентов, причем в этом интервале значений  $L$  доля тройных стыков стремительно растет. Доля поверхностей раздела в общем объеме материала приблизительно равна  $3s/L$ , где при  $s \gg 1$  нм доля  $V_{п.р.} = 50\%$  достигается при  $L \ll 6$  нм.

Таким образом, если твердое тело состоит из кристаллитов размером несколько нанометров ( $< 10$  нм), то доля поверхностей раздела или доля областей с разупорядоченной структурой весьма велика.

Хотя данные рис. 46 б дают лишь приблизительную оценку, поскольку получены с использованием грубых моделей, но, в принципе, они правильно характеризуют долю поверхностей раздела в структуре наноматериалов. Рост этой доли с уменьшением размера зерен – один из факторов, определяющих неравновесное состояние наноматериалов за счет увеличения избыточной свободной поверхностной энергии. Отметим также, что значения межфазной и граничной поверхностной энергии наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических материалов. Надежные опытные данные об энергетических характеристиках поверхностей раздела в наноматериалах практически отсутствуют.

Следует также иметь в виду, что для пленок (в том числе столбчатых и многослойных) нужно принимать во внимание не только их общую толщину, но и диаметр столбов, и толщину отдельных слоев, а также наличие нанозерен внутри пленок, столбов и слоев.

Наиболее полно особенности структуры наноматериалов изучены применительно к консолидированным объектам и далее будут обсуждаться в основном эти объекты, хотя и остальным типам наноматериалов также будет уделено внимание.

Основной элемент структуры консолидированных наноматериалов – зерно или кристаллит (эти понятия далее используются как синонимы). По существу, это области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. На рентгенограммах меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением при высоком давлении и равноканальным угловым прессованием наблюдается заметное уширение пиков. Для различных кристаллографических направлений размер зерен может быть неодинаковым, что отражает роль текстуры, т.е. преимущественно ориентированного расположения зерен.

Кроме рентгеноструктурного анализа (РСА) важную информацию о форме и размере зерен дают электронно-микроскопические исследования. Высокое разрешение ПЭМ выявляет типичную полосчатую структуру (так называемый «муаровый узор» из атомных плоскостей), характерную для кристаллического состояния, хотя отдельные участки с размытым изображением и нарушением полосчатости можно отнести к аморфным областям.

### **Дефекты, поверхности раздела, пограничные сегрегации**

Как и в случае обычных дефектов в твердых телах, для наноматериалов различают нульмерные, одномерные, двухмерные и трехмерные дефекты – соответственно вакансии и межузельные атомы, дислокации, поверхности раздела, полости и нанопоры.

Известно, что многие малоразмерные объекты (кластеры, нитевидные кристаллы – «усы» и др.) практически бездефектны, что подтверждается, например, высокими показателями прочности «усов», сопоставимыми с теоретическими оценками. Концентрация тепловых (равновесных) вакансий на один атом для большинства металлов при температуре плавления составляет примерно  $10^{-4}$ , т.е. один незаполненный узел на 10000 атомов.

Для меди, энергия образования вакансий которой составляет 110 кДж на один атом, концентрация вакансий на один атом при комнатной температуре исчезающе мала ( $\sim 10^{-20}$ , т. е. одна вакансия на  $1 \text{ мм}^3$ ). Таким образом, для нанообъектов, состоящих из нескольких тысяч атомов, даже при температуре плавления, не говоря уже о комнатной температуре, равновесные точечные дефекты практически отсутствуют.

Здесь уместно обсудить минимальный размер нанокристаллов. По мере уменьшения размера нанокристалла может реализоваться

ситуация, когда элементы симметрии, присущие данному типу кристаллов, будут исчезать, что, по мнению А.М. Глезера, следует считать нижним пределом нанокристаллического состояния. В рамках такого подхода сохранение элементов симметрии считается разумным до размера, соизмеримого с тремя координационными сферами. Например, для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических структур минимальный критический размер кристаллитов будет составлять 0,5 нм ( $\alpha$ -Fe) и 0,6 нм (Ni) соответственно.

Относительно природы межкристаллитных границ в наноматериалах существуют различные мнения. Так, Г. Глейтер применительно к объектам, в которых объемная доля поверхностей раздела достаточно велика ( $L < 7-8$  нм), выдвинул идею о газоподобных границах, т.е. полностью разупорядоченных границах. Это положение основывалось на определении координационного числа (т.е. числа ближайших соседей) для нанокристаллического Pd по данным различных методов (диффузное рассеяние рентгеновских лучей, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия и др.). Многие исследователи, основываясь главным образом на данных, полученных с помощью ПЭМ высокого разрешения, полагают, однако, что нет особых различий в структуре межкристаллитных границ в наноматериалах и обычных поликристаллических объектах, т.е. встречаются как малоугловые границы (разориентация менее  $10^\circ$ ), так и большеугловые границы разных типов.

Еще одна особенность структуры наноматериалов состоит в том, что во многих случаях при денситометрических измерениях фиксируется наличие свободного объема. Это видно на примере нанокристаллических образцов никеля и золота (табл. 9), свободный объем (или пористость) которых может быть равен 1,5-7,0 %.

*Таблица 9 – Плотность нанокристаллических образцов никеля и золота*

Образец	Метод получения	L, нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Никель	Импульсное осаждение	11 $\pm$ 1	8,34 $\pm$ 0,02
		18 $\pm$ 2	8,32 $\pm$ 0,02
Золото	Магнетронное распыление	19	19,0 $\pm$ 0,5

Одна из возможных составляющих свободного объема – это несплошности на поверхностях раздела.

## 2. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы. При переходе от макро- к наносостоянию, известные «объемные» свойства материала существенно изменяются. Эти изменения связаны с проявлением размерных эффектов различной природы. Так, например, структурные размерные эффекты проявляются в виде изменения межатомных расстояний, перестройки кристаллической структуры вплоть до перехода в аморфное состояние, а при химических размерных эффектах изменяется фазовый состав вещества и его реакционная способность. Это означает, что с наночастицами возможно осуществление реакций, не идущих с веществами в компактном состоянии. Для большинства поликристаллических материалов характерно возрастание твердости и предела упругости при уменьшении среднего размера кристаллитов – это пример проявления механических размерных эффектов. Наиболее ярко наблюдаются некоторые физические размерные эффекты: уменьшение температуры плавления наноматериалов по сравнению с объемным состоянием в результате увеличения величины поверхностной энергии, резкое изменение электрофизических и магнитных свойств.

В последние годы интенсивно исследуют полупроводниковые наноструктуры, поскольку с их применением можно создавать новые электронные приборы, принципы работы которых, основаны на размерных эффектах (например, изменение цвета люминесценции и квантовых точек с изменением их размера вследствие проявления плазменного резонанса или необычные электрофизические свойства полупроводниковых гетероструктур).

Интерес к наноразмерным объектам объясняется тем, что при переходе от микрочастиц ( $10^{-6}$  м) к наночастицам ( $10^{-9}$  м) происходит качественное изменение многих физико-химических свойств дисперсной системы. Это связано с тем, что для частиц, размеры которых хотя бы по одному из направлений соизмеримы (или меньше) с радиусом корреляции какого-либо физического или химического свойства (длиной свободного пробега электронов, размером зародыша новой фазы и т.д.) начинают проявляться размерные (масштабные) эффекты.

Исследования сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Размерные эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда средний размер кристаллических зерен менее 10 нм.

Таким образом, размер частиц является одним из наиболее важных параметров, определяющих специфику свойств и область применения наноматериала. В этом заключена важная отличительная особенность наносистем. Зависимость относительной химической активности частиц металла от их размера схематично изображена на рис. 47.

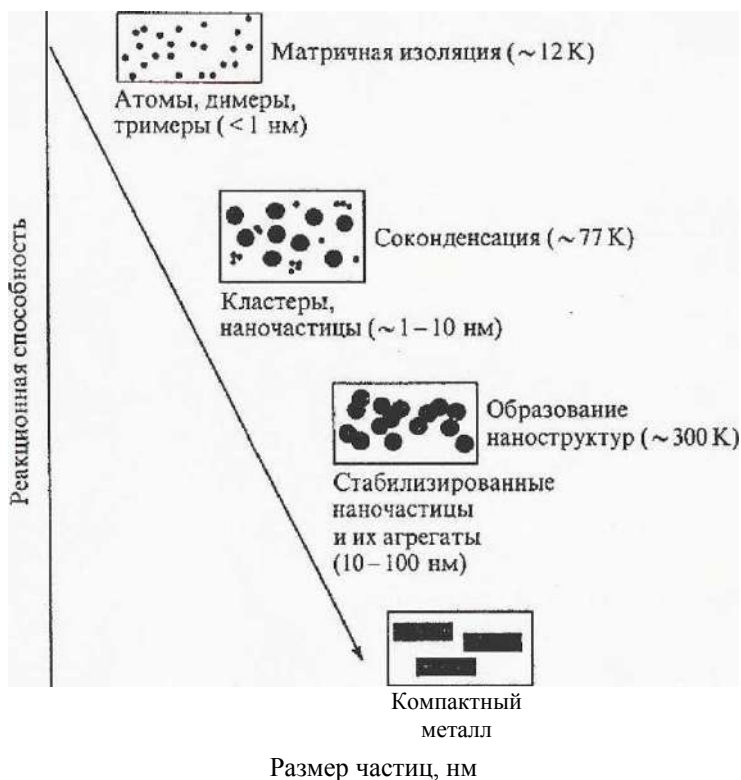


Рис. 47. Изменение относительной химической активности частиц металла в зависимости от их размера

На основании анализа экспериментальных данных по исследованию реакций атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы можно привести следующее определение: **размерные эффекты в химии** – это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

Проявление размерных эффектов – одно из основных отличий нанохимии от химических превращений при обычных условиях проведения реакции. На примере наночастиц металлов рассмотрим два типа размерных эффектов. Один – это собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы. Другой – внешний эффект, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, не связанных с внутренним эффектом.

Размер частиц можно рассматривать как термодинамическое свойство, определяющее состояние и химическую активность системы. По мере уменьшения размеров частиц в системе происходит увеличение их удельной поверхности, что изменяет термодинамику, тоже подтверждают тот факт, что многие вещества в наноформе не ведут себя так же, как в привычном для нас виде. Это объясняется тем, что с уменьшением размеров частиц увеличивается интенсивность их взаимодействия с окружающей средой, что приводит к изменению их газонасыщенности, окисленности, токсичности, взрывоопасности, плотности и т.д. по сравнению со свойствами тех же материалов в обычной форме.

Эксперименты с внутренним размерным эффектом направлены на решение проблем электронных и структурных свойств кластеров. К таковым относятся: химическая активность, потенциал ионизации, энергия связи между атомами в частице и между частицами, кристаллографическая структура. Температуру плавления и оптические свойства также можно рассматривать как функции размера частицы и ее геометрии. Зависимость пространственного расположения электронных уровней носит название квантового размерного эффекта.

Специфичность наночастиц обусловлена тем, что доля атомов, находящихся на их поверхности, сопоставима с общим числом атомов,

составляющих собственно наночастицу. Тогда как для частиц размером более 10 нм (при числе атомов  $10^4$ - $10^5$ ) доля поверхностных атомов составляет только 15% от общего числа.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов. Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены ультрадисперсные металлические частицы.

Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или меди) размером от 30 нм используют как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы.

Некоторые размерно-зависимые свойства, наблюдающиеся у наноматериалов, представлены в табл. 10.

*Таблица 10 – Размерная зависимость физических свойств наноматериалов*

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера структурного элемента
Фазовые превращения	Понижение температуры фазовых превращений, в том числе температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, повышение теплоемкости, снижение теплопроводности
Электрические	Повышение электросопротивления, возрастание диэлектрической проницаемости
Магнитные	Возрастание коэрцитивной силы, магнитосопротивления, появление супермагнетизма
Механические	Повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах

Температура фазового превращения в значительной степени определяется поверхностной энергией. Образование фаз с меньшей поверхностной энергией и более плотной упаковкой является предпочтительной.

Для ряда металлов (Al, Ag, Au, Gd и др.) наблюдалось уменьшение параметров решетки при уменьшении диаметра наночастиц. Значение межатомных расстояний непрерывно снижается с уменьшением размера частиц и составляет 90 % значения компактного металла для частиц размером 1 нм. Влияние размера наночастиц на параметр решетки отлично не только для металлов, но и для соединений. Как правило, это сопровождается фазовыми превращениями в соединениях. Так, обычно орторомбический оксид иттрия становится кубическим, если размер зерна уменьшается до 10 нм. Диоксид циркония, обычно моноклинный, становится тетрагональным или кубическим; тетрагональный титанат бария становится кубическим. Для каждого вещества существует критический размер  $r$  частицы (нанокристаллита), ниже которого термодинамически стабильной становится другая фаза.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы. Вместе с тем, теоретические расчеты не дают однозначного ответа на вопрос, как должен меняться параметр кристаллической решетки нановещества в зависимости от размера наночастиц. По-видимому, возможно как увеличение, так и уменьшение параметра решетки при уменьшении размера наночастиц.

Изменение температуры плавления  $T_{пл}$  металлов в зависимости от размера частиц, по-видимому, один из первых эффектов, привлечших внимание исследователей. С уменьшением размера частиц  $T_{пл}$  металлов может понижаться на несколько сотен градусов. Например,  $T_{пл}$  "компактного" золота составляет 1340 К, а при переходе к частицам размером 2 нм температура плавления понижается на 1000 градусов.

Экспериментально уменьшение температуры плавления малых частиц наблюдалось и у других металлов (Sn, Pb, Cu, Al, Bi) и некоторых соединений. Значительное понижение  $T_{пл}$  при уменьшении размеров свободных нанокристаллов является одним из наиболее ярких проявлений необычного поведения наноразмерных объектов.



Можно выделить два основных фактора, влияющих на формирование свойств наносистем – это изменение термодинамического состояния наносистем по сравнению с классическим и появление квантоворазмерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов.

## **2.1 Особенности термодинамических свойств наносред**

Теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частиц можно рассматривать как своеобразный эквивалент температуры, и в этом случае значение потенциала Гиббса будет отличаться от стандартных значений массивной фазы. Вследствие малых размеров они имеют высокую величину поверхности раздела. Как следствие, такие нанообъекты проявляют высокую физико-химическую активность. Высокая реакционная способность наночастиц часто приводит к потере их индивидуальности. Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими элементами, обуславливающие получение веществ с новыми свойствами. Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняют тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. Образование наночастиц из атомов сопровождается двумя процессами: формированием металлических ядер разного размера и взаимодействием между частицами, которое способствует созданию из них ансамблей, представляющих наноструктуру. Избыточная энергия таких объектов определяется в первую очередь некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных аналогичных макрочастиц.

Избыточная энергия таких объектов определяется в первую очередь некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Под термином «поверхность» или «межфазная граница» обычно понимают слой вещества конечной толщины,

разделяющий объемные фазы. Его толщина, как правило, составляет несколько атомных слоев. Если количества вещества на поверхности и в объеме становятся соизмеримыми, то роль поверхности как более активной составляющей существенно возрастает.

С изменением размеров частиц связан еще ряд термодинамических свойств наночастиц. Концентрация вакансий в наночастицах повышается с уменьшением их размера, одновременно снижаются температуры полиморфных превращений и параметры решеток, возрастает сжимаемость и растворимость.

Как отмечалось выше, одной из отличительных особенностей наносостояния является наличие больших площадей границ раздела или поверхности в материале. Поэтому в термодинамических соотношениях эта специфика дисперсного состояния должна найти свое отражение.

Поверхностная энергия жидкости всегда ниже поверхностной энергии соответствующего кристалла. Уменьшение размеров наночастиц ведет к увеличению доли поверхностной энергии и, следовательно, к снижению  $T_{пл}$  нанокристаллов.

С изменением размеров связан еще ряд термодинамических свойств наночастиц. Концентрация вакансий в наночастицах повышается с уменьшением их размера (под вакансией понимается замена атома в узле решетки), одновременно снижаются температуры полиморфных превращений и параметры решетки, возрастают сжимаемость и растворимость.

Размерные факторы также влияют на сдвиг химического равновесия. Согласно химической термодинамике, равновесие в процессе превращения исходных реагентов  $A_i$  в продукты  $B_j$  запишется в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \mu_j B_j, \quad (15)$$

где  $\nu_i$  и  $\mu_j$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия при фиксированных давлении и температуре связана с изменением изобарного потенциала уравнением

$$- \kappa T \ln K_p = \Delta G^0. \quad (16)$$

В стандартном состоянии  $\Delta G^0$  выражается уравнением

$$\Delta G^0 = \sum_j \mu_j G_{\beta_j}^0 - \sum_i \nu_i G_{\alpha_i}^0 = G_f^0 - G_{in}^0. \quad (17)$$

Изменение  $\Delta G^0$  можно записать в виде уравнения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (18)$$

через изменение стандартной энтальпии и энтропии.

Использование высокодиспергированных частиц может значительно сместить равновесие системы. Размер выполняет роль температуры. Это обстоятельство можно использовать для реакций, равновесие которых смещено в сторону исходных продуктов. В данном случае, если полная свободная энергия  $G_{in}^0$  исходных реагентов меньше  $G_f^0$ , то  $\Delta G^0 > 0$  и процесс не идет.

Участие наночастиц может изменить ситуацию. Значение потенциала Гиббса дисперсного реагента отличается от стандартных значений массивной фазы. При диспергировании реагента  $i$  изменение можно записать в виде

$$\delta G_i = \frac{2}{3} \frac{A}{N_a} \frac{\sigma_i F i}{\rho_i V_i} - kT(C_R - C_\infty) = \frac{A}{\rho_i N_a R_i} - kT(C_R - C_\infty), \quad (19)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $F$  – площадь поверхности;  $V$  – объем диспергированной частицы;  $\rho$  – плотность;  $C_R$  – относительное число вакансий на атом;  $R$  – радиус частицы;  $\Delta V$  – изменение объема при замене атома в узле решетки вакансией;  $C_\infty$  – концентрация вакансий в массиве;  $A$  – атомная масса;  $N_a$  – число Авагадро.

В уравнении (19) первое слагаемое отражает вклад поверхностной энергии, второе – вакансий. Если конечный продукт также диспергирован, то и потенциал Гиббса сдвигается согласно уравнению (17).

Изменение изобарного потенциала

$$\Delta G = G_j - G_{in}$$

для реакции с участием дисперсных реагентов можно записать в виде уравнения

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum \mu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i, \quad (20)$$

где суммирование идет по дисперсным компонентам. Реакция возможна, если  $G_{in}$  превышает  $G_j$ , т.е.  $\Delta G$ .

## 2.2 Классическое и квантовое приближения описания размерных эффектов

Электронные свойства наноразмерных систем отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они сделаны. Одной из основных особенностей наноразмерных систем является модификация их электронной структуры при ограничении размеров системы в одном или нескольких координатных направлениях до размеров, сравнимых с длиной волны де-Бройля. В этом случае в направлении, где происходит ограничение размеров, имеет место переход от непрерывной электронной структуры валентной зоны к дискретной электронной структуре. Это связано, прежде всего, с проявлением квантово-механических явлений. В классической физике электроны, как и все другие частицы, движутся по траекториям, которые можно рассчитать с помощью уравнений Ньютона. В квантовой механике картина движения электронов совершенно иная.

Аналогичная ситуация реализуется и в случае объединения атомов в кластер или в твердое тело. Электроны в изолированном атоме принимают лишь определенные значения энергий и находятся на определенных энергетических уровнях. При сближении двух атомов энергетические положения их внешних электронных подуровней несколько расходятся, образуя два отдельно стоящих уровня. А при переходе от отдельного атома к макрокристаллическому твердому телу происходит формирование сплошных энергетических зон. Положение и размер энергетических зон определяются силой связи атомов между собой. Промежутки между зонами в твердом теле называют запрещенными зонами или энергетическими щелями.

В отличие от макрокристаллических тел, в наночастицах число атомов весьма невелико ( $10^2$ - $10^6$ ), причем большая их часть составляет поверхность наночастицы. Если рассмотреть колебания по достаточно длинной, но не бесконечной последовательности из шариков и пружин, длина волны колебаний будет несколько различна в центре и по краям цепочки в виду отсутствия упругих связей у крайних шариков. Иначе говоря, лишь «внутренние» атомы будут формировать непрерывную энергетическую зону, тогда как энергетические уровни внешних (поверхностных) атомов будут дискретны и четко выражены. Именно в этом состоит одно из основных положений теории размерного квантования, согласно которой центр наночастиц имеет

зону с непрерывной электронной плотностью, а края состоят из дискретных уровней. Наиболее сильно этот эффект проявляется для полупроводниковых наночастиц с большим радиусом экситона. Для очень малых кластеров полупроводников вообще не происходит образования непрерывных энергетических зон вследствие больших зазоров между подуровнями.

В частицах размером меньше 10 нм электроны ведут себя подобно электронам в изолированном атоме, то есть как квантовые объекты, а эффекты, проявляющиеся в таких частицах, называют квантово-размерными. Кроме того, уменьшение размера частиц сопровождается уменьшением ширины энергетических зон, что приводит к росту энергии оптических переходов. Очевидно, что сокращение размера частицы в одном, двух или трех измерениях соответственно будет приводить к проявлению частичного квантования зоны в четко выраженных направлениях. В зависимости от формы нанокристалла можно выделить три основных типа тонкоразмерных наноструктур: квантовые ямы, (двумерные объекты, толщина которых лежит в нанодиапазоне), квантовые нити (одномерные объекты, диаметр которых лежит в нанодиапазоне) и квантовые точки ((нульмерные) объекты, наноразмерные во всех измерениях), причем последние, иногда называют искусственными атомами. В оптическом спектре таких структур происходит постепенный переход от линейчатого спектра отдельных атомов к непрерывному поглощению объемного материала. Этот эффект сегодня активно используется для формирования излучающих компонентов с четко заданной шириной и формой полос испускания, что необходимо, к примеру, при производстве оптических сенсоров и лазеров с перестраиваемой длиной волны.

### **2.3 Структура поверхности наноразмерных материалов**

Поверхностный слой является важнейшим и наиболее широко распространенным наноструктурным элементом природы, так как все вещества контактируют друг с другом через него. Этот элемент не является самостоятельным, так как он как бы прикреплен к твердым и жидким веществам и является их неразрывной частью.

Кроме этого, в природе имеются микропористые и микро-трещинные системы внутри твердых материалов, в зоне контакта друг с другом зерен минералов, частичек коллоидов, золь, ликвационных

капель жидкости, крупных биологических молекул, в микропористых ситах (цеолиты), в разных типах биологических и технических мембран, которые бывают заполнены жидкостями или газами и поэтому являются самостоятельными наноструктурными элементами, которые уже непосредственно не связаны с поверхностью того или иного вмещающего их вещества и ведут самостоятельное существование. Однако, их свойства в существенной степени определяются влиянием стенок тех веществ, между которыми они заключены.

В природе существуют также самостоятельные твердые наноструктуры, типичными представителями, которых являются, например, биологические молекулы, существующие в форме различного вида цепочек и лент. В технике изготавливаются и используются твердые наноструктуры в виде пленок, лент, нитей, различного вида покрытий. Хотя на их свойства и влияют поверхности тех веществ, с которыми они контактируют, но все же они имеют свои существенные особенности независимые от них.

Поэтому выделяют два типа наноструктур: 1) поверхностные наноструктуры; 2) собственно наноструктуры. Среди поверхностных наноструктур выделяются наноструктуры на поверхности жидких веществ, наноструктуры на поверхности твердых веществ и наноструктуры на поверхности газов. Среди собственно наноструктур выделяются жидкие, твердые и газообразные наноструктуры.

По существу все свойства этих наноструктур, обусловлены особенностями теплового движения молекул. В первую очередь это взаимодействие связано с возникновением силы разуплотнения поверхностного слоя. Сущность ее заключается в том, что в период образования новых участков поверхностного слоя веществ эти участки разуплотняются и расширяются с силой равной силе температурного расширения для веществ в целом и с силой осмотического давления для растворенных в них веществ. Эта сила создается в результате своеобразных особенностей теплового молекулярно-кинетического движения молекул во время возникновения новых поверхностей веществ (увеличения поверхности жидкости при ее растекании, появлении трещин в твердом теле, обтекании газами твердых тел и т.д.). Молекулы в это время начинают совершать в процессе теплового движения более высокоамплитудные отклонения от своих узлов в решетке или скачки в сторону от поверхности по сравнению с теми, что они совершали в глубине вещества. В результате этого они

создают разуплотненный поверхностный слой, т.е. своеобразную разуплотненную фазу вещества наноразмерную в поперечном направлении. За счет этого совершается работа против ван-дер-ваальсовых сил притяжения их назад и поэтому поверхностный слой охлаждается при температуре веществ ниже температуры инверсии в соответствии с дроссельным эффектом Джоуля-Томсона, запасая здесь свободную поверхностную энергию, а при температурах веществ выше температуры инверсии, он, наоборот, нагревается, выделяя эту энергию, например, в виде их гетерогенного горения. Сила разуплотнения поверхностного слоя вносит решающий вклад в образование наноструктур и формирование их свойств.

В отношении физического состояния поверхностного слоя жидкостей одним из первых высказался Ван-дер-Ваальс, который нижнюю половину его назвал "расширенной жидкостью", а верхнюю – "сжатым паром". Значит, поверхностный слой здесь представляет собой вещество промежуточное между газом и жидкостью, своеобразная газовой-жидкая фаза. По-видимому, близкое к таковому состоянию находится поверхностная фаза твердых веществ, где также присутствует в нижней половине слоя вещество в жидком или близком к нему состоянии, как например, это можно наблюдать на контакте со льдом или при повышенных температурах обжига на контакте с силикатными материалами, а верхней части этого жидкого слоя может присутствовать парообразная фаза. Здесь можно предполагать, что в поверхностном слое жидкая фаза преобладает над газообразной. Поэтому, в целом поверхностные наноструктуры твердых и жидких веществ представляют собой особую фазу вещества близкую к газовой-жидкому состоянию.

В механизмах образования поверхностных и собственно наноструктур имеются определенные различия. Поверхностные наноструктуры веществ образуются за счет того, что сила разуплотнения поверхностного слоя, разуплотняя поверхностный слой в момент его возникновения, придает ему особые свойства как своеобразной фазы вещества, существенно отличающейся по своим свойствам от его глубинной массы.

Собственно жидкие и газообразные наноструктуры создаются в момент проникновения жидкостей и газов в микропористые или микротрещинные системы или сближения двух стенок того вещества, в котором они заключены, вплоть до достижения ими толщины меньшей двойной толщины ее поверхностного слоя, т.е., по существу

полном переходе всей их глубинной массы в объем их собственного поверхностного слоя или, точнее говоря, исчезновении этой глубинной массы. Формирование их свойств обусловлено тем, что составляющие их молекулы, совершая тепловые движения в виде скачков, отскакивают от стенок вмещающего вещества и, приобретая за счет этого ускоренное движение назад от них, приводят наноструктуру в разуплотненное состояние под действием температурной составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя. Поэтому эти наноструктуры, хотя и обособлены, но в своем образовании не являются самостоятельными и их формирование определяется существованием стенок вмещающих их веществ. Растворенные в них вещества здесь также разуплотняются и проявляют тенденцию к ускоренному диффузионному движению из наиболее узких частей этих наноструктур в более широкие или в свободные пространства, но уже под действием осмотической составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя.

Для прикрепленных наноструктур, к которым относятся твердые наноструктуры нитевидной, ленточной и пленочной форм, нанесенные на поверхность какого либо твердого тела более или менее значительной толщины характерна тесная связь с подложкой, с которой они могут контактировать с разной степенью плотности. Если каждый атом наноструктуры (или их большинство) связан какими-либо прочными связями с атомами подложки, это их наиболее тесная связь. Можно полагать, что действие силы разуплотнения поверхностного слоя в поверхностном слое подложки будет также заметно проявляться и в прикрепленной наноструктуре и в наибольшей степени в ее самой тонкой разновидности. По существу, здесь наноструктура является поверхностным слоем подложки, в которой действие силы разуплотнения поверхностного слоя проявляется максимально, и поэтому она проявляет свои собственные свойства в минимальной степени.

Если наноструктура контактирует с подложкой только в некоторых точках или ограниченных участках, то она приближается к типу изолированных наноструктур со всеми их типичными свойствами. Правда в этом случае она будет слабее удерживаться на подложке и может оторваться от нее при механическом воздействии.

Если наноструктура той или иной формы заключена внутри твердого тела, то она, по существу, не самостоятельна в тепловом



движении, если она всеми атомами очень плотно соединена со всех сторон с вмещающим твердым телом. В этом случае она не имеет своей собственной силы разуплотнения поверхностного слоя и ведет себя, как глубинная масса вещества. В ней атомы также совершают тепловые скачки, инициированные атомами вмещающего вещества. Поэтому свойства такой наноструктуры далеки от свойств идеальных наноструктур. К наноструктурам, заключенным среди других веществ относятся жидкие пленки, в первую очередь воды, в микропорах и микротрещинах твердых тел.

В наноструктурах со смешанным типом прикрепления друг к другу, типичными представителями таких наноструктур являются волоконные канатики, составленные из нескольких сложенных вместе нитевидных или трубчатых наноструктур. Для них характерно, что округлые в поперечном сечении нити или трубки соприкасаются плотно друг с другом только вдоль определенных линий, а их большая часть поверхности контактирует с воздушной средой или с вакуумом. Поэтому свойства этих наноструктур наиболее близки к идеальным наноструктурам, в которых действие силы разуплотнения поверхностного слоя почти прекращается.

Важнейшими свойствами наноструктур, отличающими их от обычных материалов, являются повышенная диффузионная и миграционная способность атомов, молекул веществ и электронов по поверхности твердых наноструктур, а для жидких наноструктур – ускоренная диффузия внутри них, повышенная прочность изолированных твердых наноструктур и способность твердых наноструктур к самоорганизации и самосборке.

Как известно, диффузия по поверхности твердых веществ осуществляется на несколько порядков быстрее, чем в их объеме. Во многих случаях она отрицательно сказывается на работе приборов микроэлектроники и оптоэлектроники, так как при низких температурах зернограничная диффузия приводит к деградации микроструктуры прибора и его отказу.

Исследователи объясняют диффузию в глубине вещества тем, что атомы в процессе диффузии перескакивают в «пустоты», расположенные вблизи диффундирующего атома в виде вакантных позиций решетки (вакансии Шоттки) или в виде междузельного пространства (вакансии Френкеля), либо в виде дефекта структуры типа дислокации, границы и др. Считается, что на поверхности

вещества количество этих дефектов и вакансий возрастает, и соответственно возрастает и скорость диффузии.

В соответствии с представлениями о разуплотненном поверхностном слое и силы разуплотнения поверхностного слоя важнейшей причиной поверхностной диффузии является ослабление связей атомов с поверхностью в результате аномально больших тепловых колебательных их отклонений от узлов кристаллической решетки. Это особенно свойственно атомам с максимальными по амплитуде колебаниями, когда они настолько удаляются от поверхности, что, по существу, переходят в состояние жидкости или даже газа, где подвижность атомов во всех направлениях очень велика. Эти атомы могут относительно свободно перемещаться в тангенциальном направлении, оставив, таким образом, узел, решетки вакантным. Но в этот узел, по такому же механизму свободного перемещения перейдут соседние атомы, так что в целом кристаллическая структура не изменится, она станет только более подвижной, поскольку атомы будут чаще меняться местами. Частому обмену будут способствовать атомы с наибольшей амплитудой отклонения в сторону от поверхности. Но это, в свою очередь, ведет к их большей подвижности в тангенциальном направлении, т.е. к увеличению скорости диффузии на поверхности твердых веществ и в контакте между их зернами.

Следовательно, разуплотненный поверхностный слой, созданный действием силы разуплотнения поверхностного слоя, способствует ускорению диффузии на поверхности твердых веществ. По-видимому, именно благодаря ему на поверхности легко создается повышенное количество вакансий и дефектов кристаллической решетки, так как атомы обладают способностью легко покидать свои места в узлах решетки. Также благодаря этому здесь происходит сгущение плоскостей трансляции, способствующее пластическим деформациям твердых тел. По существу, не дефекты и вакансии ускоряют диффузию, а разуплотненный поверхностный слой способствует увеличению количества дефектов и вакансий и этим ускоряет диффузию, являясь первопричиной данного процесса.

Все сказанное относилось к диффузии вдоль обычного разуплотненного поверхностного слоя, создаваемого действием силы разуплотнения поверхностного слоя. Но в наноструктурах действие силы разуплотнения поверхностного слоя уменьшается и исчезает. Значит, казалось бы, должна уменьшиться и скорость диффузии

атомов веществ вдоль них. Но, с другой стороны, в идеальных наноструктурах полное прекращение действия силы разуплотнения поверхностного слоя ведет к тому, что их поверхность становится ровной и гладкой, так как атомы не совершают над нею скачков, тормозящих латеральную миграцию атомов. Можно предположить, что такое сглаживание поверхности сказывается на продольной диффузии атомов гораздо существеннее, чем скачки атомов над поверхностью. Некоторые оторвавшиеся атомы двигаются вдоль этой поверхности гораздо быстрее, чем вдоль обычного поверхностного слоя веществ. Кроме того, следует учитывать, что в прикрепленных наноструктурах или наноструктурах несколько повышенной толщины силы разуплотнения поверхностного слоя не исчезает полностью, а продолжает действовать, хотя и слабее. Значит, здесь будет достаточно большое количество атомов, способных оторваться от своих мест в решетке и начать мигрировать. Такое сочетание – относительно ровная поверхность наноструктуры и сравнительно повышенное количество слабо прикрепленных атомов – при определенном соотношении может способствовать очень высокой скорости миграции атомов вдоль поверхности, гораздо более высокой, чем при диффузии вдоль обычного поверхностного слоя веществ. Поэтому можно выделить два уровня диффузии веществ вдоль поверхности. Первый – самый низкий – свойственен поверхности обычных веществ. Второй – более высокий – характерен для поверхности наноструктур.

Одним из особенностей наноструктур является сверхпроводимость электрического тока, силы разуплотнения поверхностного слоя, являющаяся результатом ускоренного движения электронов по поверхности твердых наноструктур.

Здесь, как и в предыдущем случае, можно выделить два уровня ускоренного движения частиц, по поверхности веществ. Первый уровень – движение электронов вдоль поверхности обычного проводника при обычных температурах. Ускоренное движение электронов в этом случае хорошо известно и практически используется в ускорителях заряженных частиц Ван-дер-Граафа.

Второй более высокий уровень ускоренного движения электронов отмечается при обычных температурах для наноструктур, по поверхности которых электрический ток течет с еще меньшим сопротивлением. Это экспериментально подтверждается тем, что нагрев нанотрубок не наблюдается даже при плотностях тока

$10^9$  А/см<sup>2</sup>, в то время как обычный медный провод плавится при плотности тока  $10^6$  А/см<sup>2</sup>.

Существует также третий, самый высокий уровень ускоренного движения электронов, который осуществляется при сверхнизких температурах жидкого гелия, т.е. около 4 °С выше абсолютного нуля – сверхпроводимость электрического тока.

При обычных температурах в обычных проводниках электрическое сопротивление металла обуславливается главным образом рассеянием электронов на атомах кристаллической решетки. Атомы совершают тепловые колебания около узлов решетки и этим мешают свободному проходу электронов вдоль проводника, отталкивая их в стороны с прямого пути. Колебания решетки описываются как возбуждения твердого тела, называемые фононами, а вся совокупность колебаний описывается понятием фононного газа. Электрическое сопротивление является результатом электрон-фононного взаимодействия.

На поверхности обычных проводников силы разуплотнения поверхностного слоя, создавая разуплотненный поверхностный слой, способствует образованию слоя с более редким расположением атомов в нем. Поэтому в нем электрический ток протекает с меньшим сопротивлением, а значит, и с большей скоростью, чем в глубине проводника, создавая первый уровень ускоренного движения электронов.

В наноструктурах сила разуплотнения поверхностного слоя уменьшается или исчезает совсем. Поэтому практически разуплотненный поверхностный слой исчезает, но при этом поверхность изолированной наноструктуры становится ровной, не возмущаемой отдельными скачками атомов над поверхностью. По этой ровной поверхности электроны двигаются с минимальным сопротивлением, создавая электрический ток второго уровня ускорения.

При понижении температуры электрическое сопротивление обычных проводников и наноструктур уменьшается вследствие ослабления колебаний атомов решетки и уменьшения электрон-фононного взаимодействия. Скорость изменения сопротивления металла уменьшается при понижении температуры. При достаточно малой, но не сверхнизкой температуре она становится практически равной нулю, а сопротивление практически постоянно и не зависит от температуры. Такое сопротивление называется остаточным, т.е. это еще не сверхпроводимость.

Картина резко меняется при сверхнизких температурах, когда атомы практически перестают совершать тепловые колебания в глубине проводника и, что особенно важно, на его поверхности. Электронная масса, приобретая свойства свободного газа или жидкости, создает на поверхности разуплотненный слой заметной толщины, электроны которого свободно текут вдоль гладкой поверхности, не сталкиваясь с отклоняющимися при колебаниях атомами кристаллической решетки, потому что таких колебаний сейчас нет. Затем начинается процесс, основанный на принципе действия пульверизатора: сильный поверхностный сверхпроводящий ток электронов, движущихся с большой скоростью, как насос втягивает в себя более медленно движущиеся электроны из глубины проводника, увеличивая свою мощность и протекая по поверхности без соударения с атомами кристаллической решетки. Таким образом, создается явление сверхпроводимости. Иначе говоря, силы разуплотнения поверхностного слоя электронной массы за счет поверхностного разуплотнения создает сначала небольшой поверхностный сверхтекучий ток, который, достигнув определенной силы при сверхнизких температурах, втягивает в себя электроны из глубины проводника.

Значит, в отмеченных явлениях решающую роль играют поверхности веществ, способствуя приведению электронов в сверхпроводящее состояние. В этом плане становится понятным, что так называемая низкотемпературная сверхпроводимость проявляется в основном в проводниках, изготовленных из керамических материалов, обладающих высокой пористостью, а значит, имеющих большую удельную площадь на единицу веса. В этих материалах могут в значительных количествах присутствовать и наноразмерные составные частицы, также способствующие ускорению движения тока.

Повышенная прочность на разрыв изолированных твердых наноструктур силы разуплотнения поверхностного слоя способствует созданию и саморазвитию микротрещин в твердых телах при механическом воздействии на них других тел, например при ударе. По существу, все виды трещин обусловлены действием силы разуплотнения поверхностного слоя. Если бы эта сила отсутствовала, то все тела могли бы разрушаться сразу на составляющие их атомы и молекулы, так как только сила разуплотнения поверхностного слоя способствует созданию наиболее слабых для разрушения участков в виде трещин. При механическом ударе силы разуплотнения

поверхностного слоя сначала создает трещины скольжения, которые затем преобразует в открытые трещины, и под ее воздействием они саморазвиваются и удлиняются на их острие, разламывая тела на отдельные фрагменты.

В изолированных наноструктурах действие силы разуплотнения поверхностного слоя практически прекращается. Кроме того, в них вследствие ничтожной толщины невозможно образование поперечных трещин, ослабляющих прочность. Поэтому атомы в этих наноструктурах стягиваются друг с другом только ван-дер-ваальсовыми силами, величина которых огромна. На это их стягивание не влияют силы разуплотнения поверхностного слоя, обычно способствующая разрушению твердых тел. В прикрепленных наноструктурах или в заключенных внутри твердых тел их механическая прочность определяется практически полностью контактирующими с ними твердыми телами. Сами они вследствие своей незначительной толщины почти не проявляют своих собственных прочностных свойств, если толщина подложки твердого тела значительно больше их.

Наноструктуры, находящиеся в жидкой, газовой среде и в вакууме, обладают максимальными возможностями к самоорганизации и самосборке, так как эти среды не мешают им в полной мере проявить эти свои свойства. Типичным примером являются биологические молекулы в водной среде. Из отдельных атомов углерода, кислорода, азота, водорода, фосфора самопроизвольно складываются цепочки биологических молекул, причем совершенно однотипных для того или иного их вида. Они имеют огромное разнообразие в виде цепочек, лент, спиралей. Эти формы еще более усложняются за счет сворачивания их в клубки – своеобразные конформации, которые также приобретают строго определенную форму в зависимости от типа атомов, входящих в состав цепочечных молекул.

Решающий фактор в создании таких цепочек – является наличие на поверхности атомов своеобразных стыковочных узлов, которыми они связываются друг с другом в процессе многочисленных хаотических соударений.

Самосборка наноструктур на поверхности твердых веществ существенно отличается от таковой в жидких средах. Твердые вещества образуют кристаллическую решетку определенного строения в зависимости от типа и соотношения составляющих их атомов.

Эта решетка выходит на поверхность кристаллов и сохраняет здесь свою конфигурацию и поэтому весьма существенно может влиять на самосборку наноструктур на поверхности твердых веществ. Атомы решетки будут сильнее притягивать к себе определенные атомы наноструктуры, стремясь подчинить себе ее организацию. Но в то же время атомы наноструктуры также будут создавать свою самоорганизующуюся структуру в соответствии со своими свойствами. Поэтому в самосборке наноструктур на поверхности подложки будет происходить своего рода борьба между атомами подложки и наноструктуры за свое влияние на конечную форму наноструктуры. Эта форма будет зависеть от степени сродства атомов обеих фаз веществ друг к другу.

### **Поверхность металлов и оксидов металла**

Структура и свойства поверхности, включающей слой или более атомов металлов или их оксидов, значительно отличаются от отдельных атомов или атомных кластеров на поверхности. Поскольку появляется двумерная структура (а в действительности свойства поверхности распространяются вглубь твердого тела на десятки нанометров), то для характеристики свойств используются уже не отдельные атомные или молекулярные орбитали, их магнитные моменты и характеристические частоты, а электронные зоны, валентные зоны и зоны проводимости, фононные и магнонные возбуждения. Однако поверхностные состояния имеют энергии, отличные от массивных твердых тел. Одна из причин – это нарушение трехмерной периодичности на поверхности. В кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии для поверхности оксидов переходных металлов вырождение *d*-уровней снимается, и их энергия становится ниже энергии вырожденных *d*-электронов массивного оксида.

Поверхность металлов существенно отличается от оксидов, как в структурном, так и электронном аспектах. Ближайшими атомами служат атомы металла, а не кислорода. Валентная зона и зона проводимости перекрываются, что приводит к отсутствию термоактивационного характера переноса электрона и электронной проводимости. В массивных металлах длина носителей электронной проводимости составляет десятки нанометров, и, таким образом, уменьшение пленок металла до таких размеров приводит к размерной зависимости проводимости. Большое значение для определения

положения электронных уровней в металле имеет работа выхода электрона с поверхности. Работа выхода электрона или работа удаления электрона с верхнего заполненного уровня (уровня Ферми) в вакуум представляет собой вообще-то объемную характеристику и определяет положение уровня Ферми в объеме металла. Тем не менее, на нее влияет асимметрия потенциала на грани металл–вакуум и, таким образом, работа выхода может быть использована для исследования электронной структуры поверхности.

## **Поверхность монокристаллов, нанокластеров и пористых сорбентов**

На поверхности монокристалла атомы образуют уменьшенное число связей по сравнению с массивными кристаллами, уменьшается энергия связи, координационное число и как следствие, уменьшается энергия связи.

И.П. Суздаев приводит как наглядный пример положение атома металла на поверхности кристалла с простой кубической решеткой (например, NiO) для граней (100), (110) и (111). Согласно приведенной схеме расположения атома металла и лигандов на грани поверхности (100) катион окружен пятью анионами. В результате он втягивается вглубь твердого тела, и его координация понижена до квадратной пирамиды. На грани (110) координация центрального атома понижается до четырех, а на грани (111) – до трех. Это рассмотрение делает очевидным необходимость увеличения координации атома металла на поверхности, например, за счет адсорбции атомов или молекул. В связи с различными электронными конфигурациями атомов металлов различны и их координирующая способность и энергия связи.

Поверхность монокристалла представляет собой крайний, хотя и важный вид поверхности. Гораздо более распространен вид поверхности связанный с высокодисперсным и высокопористыми системами, например оксидами, силикагелями, аэросилом, оксидом алюминия, цеолитами, и т.д.

Силикагель – гидратированный аморфный кремнезем формы ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), который может быть подвергнут превращениям типа

$$n\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Si}_n\text{O}_{2n-m} + (2n-m)\text{H}_2\text{O}.$$

Процесс поликонденсации приводит к образованию наночастиц коллоидных размеров, близкой к сферической формы ~24-20 нм. При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты структурная



сетка между частицами Si сохраняется. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. В результате поликонденсации могут организоваться как тонкопористые, так и крупнопористые силикагели.

Структура поверхности силикагеля может включать изолированные силанольные группы  $-\text{Si}-\text{OH}$ , двойные силанольные группы  $-\text{Si}=(\text{OH})$  и соседние (вицинальные) группы  $-(\text{Si}-\text{OH})$ . Поверхность силикагеля модифицируется и может обладать как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты, в которых для компенсации отрицательного заряда, возникающего при замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , вводятся щелочные катионы или водород. Это регулярные пористые структуры, заполненные в обычных условиях водой. При нагревании вода выделяется, цеолиты «кипят», что и дало им греческое название от слов цео (кипение) и литое (камень). Общая химическая формула цеолитов дается в виде  $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где Me – щелочной металл или водород, n – валентность. Кристаллическая структура включает тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ .

Катионы должны компенсировать избыточный заряд  $[\text{AlO}_4]^-$ . Цеолиты встречаются в природе в виде минералов, например, шабазита, фожазита, морденита или синтезируются при нагреве в вакууме силикатов или алюминатов щелочных металлов. Алюмосиликатные тетраэдры образуют ажурные структуры, состоящие из содалитовых ячеек, кубооктаэдров, образующих большие и малые полости.

Для цеолита А структурная формула  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Большие полости имеют практически сферическую пору с диаметром  $d = 1,14 \text{ нм}$  и объемом  $V = 0,77 \text{ нм}^3$ , малые полости –  $V = 0,15 \text{ нм}^3$ . Цеолиты X со структурной формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$  более открыты. Здесь каждая большая полость имеет 4 входа, образованными двенадцатичленными кислородными кольцами с  $d = 0,84\text{--}0,9 \text{ нм}$  и  $V = 0,83 \text{ нм}^3$ , малые полости имеют  $V = 0,15 \text{ нм}^3$ .

### **Примесные атомы на поверхности**

Примесные атомы на поверхности играют важную, иногда и определяющую роль для характеристик поверхности или даже всего твердого тела. Особое значение имеют атомы переходных металлов в катализе. Существуют две особенности приемных атомов: первое,

изменение симметрии координации и координационного числа и второе – способность атомов собираться в нанокластеры. Рассмотрим несколько примеров.

*Ионы Ni на поверхности MgO ( $Ni_xMg_{1-x}O$ ).* Электронная конфигурация и координация Ni на поверхности отличаются от объемной: в твердом теле  $Ni^{2+}$  находится в октаэдрической координации, а на поверхности часть ионов находятся в тетраэдрическом окружении, другая же часть ионов в виде  $Ni^{3+}$  – в соединении с гидроксилами  $OH^-$ .

*Ионы  $Co^{2+}$  на поверхности MgO.* Ионы  $Co^{2+}$  также образуют центры с пониженной координацией. Кроме этого, ионы Co способны агрегировать в кластеры с числом атомов до несколько десятков на поверхности образуя связи  $Co^{2+}-O^{2-}-Co^{2+}$ . Образование кластеров при низкой температуре подтверждено данными магнитной восприимчивости. Нагрев поверхности приводит к концентрационной диффузии атомов Co, превращая кластеры в изолированные атомы.

*Ионы Cr на поверхности  $Al_2O_3$ .* Оксид алюминия может быть в различных модификациях, например в виде  $\alpha$ - или  $\gamma$ -модификации в зависимости от температуры обработки. Поэтому координация и валентное состояние Cr зависит от состояния поверхности корунда –  $\alpha$ -модификации или шпинели –  $\gamma$ -модификации. Кроме того, состояние атома Cr на поверхности определяется его атомной концентрацией. Ионы  $Cr^{5+}$  могут существовать в виде координационно укороченной пирамиды  $Cr_2O_5$ , в которой один из атомов кислорода имеет укороченную связь перпендикулярно плоскости четырех остальных атомов кислорода. Это состояние преобладает для концентраций 1-5 % хрома и вакуумировании при 300 °C.

В интервале концентраций 5-10 % существуют димеры типа  $Cr^{3+}-O-Cr^{3+}$ , которые могут преобразовываться в димеры типа  $Cr^{2+}-O-Cr^{4+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации ведет к образованию оксидных кластеров хрома. При низкой концентрации хрома 1-2 % и при температуре прокаливания 500 °C проявляется состояние  $Cr^{6+}$  которое при увеличении концентрации выше 5 % переходит в  $Cr^{3+}$ .

*Ионы Mo на поверхности  $Al_2O_3$  и MgO.* Ионы Mo могут находиться на поверхности этих оксидов в виде  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  и  $Mo^{6+}$ . При низких концентрациях (<6%) ионы  $Mo^{6+}$  образуют тетраэдрическую координацию в виде  $(MoO_4)^{3-}$ . При увеличении концентрации образуются вначале ионы  $Mo^{6+}$  в октаэдрической координации, а

затем кластеры  $\text{MoO}_3$ . При восстановлении ионов  $\text{Mo}^{6+}$  образуются ионы Mo в более низких валентных состояниях.

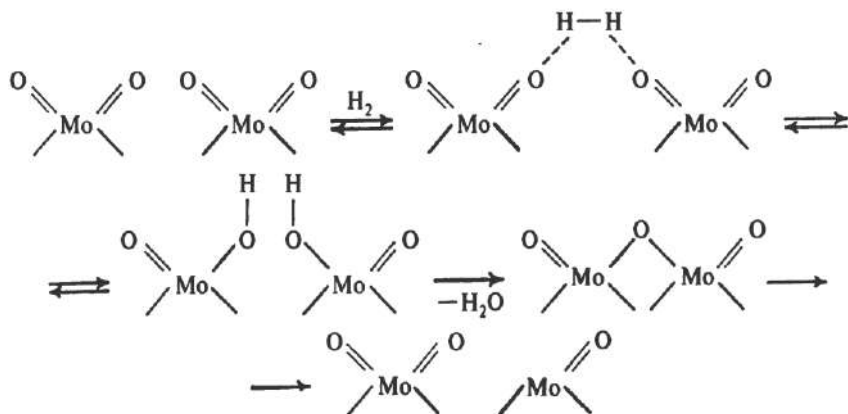


Рис. 48. Схема восстановления  $\text{Mo}^{6+}$

В качестве примера подобных переходов можно привести схему, использующую биядерный центр, включающий  $\text{Mo}^{5+}$ , который затем диспропорционирует на  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Mo}^{4+}$  (рис. 48).

### **3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО- И НАНООБЪЕКТОВ**

Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанонауки. Другое направление связано с изучением расположения атомов внутри нанобъекта, формируемого из наночастиц. Относительная стабильность отдельных частей наноструктуры находится в зависимости от кинетических и термодинамических факторов. Наночастицы можно рассматривать как промежуточные образования между атомами с одной стороны, и твердым состоянием – с другой. Наночастицы и наносистемы обладают многими особенностями физико-химических свойств, не наблюдавшихся ранее в твердых телах.

В настоящее время существует много разнообразных методов диагностики, методик исследования физико-химических характеристик твердотельных наноструктур, различающихся по физико-химическим принципам, точности анализа, аппаратному оформлению и т.п. Важнейшим условием успешного изучения наноструктурного состояния является использование эффективных методов исследования, обеспечение соответствующей аппаратурой.

Рассмотрим ниже некоторые из наиболее широко используемых в настоящее время.

#### **3.1 Методы определения элементного состава**

Элементный состав является одной из важнейших характеристик материалов, поскольку он в значительной мере определяет их физико-химические (и, в конечном счете, эксплуатационные) свойства. Особенностью нанодисперсного состояния многофазной системы является наличие большой доли поверхностных атомов, обладающих повышенной адсорбционной и реакционной способностями, что в свою очередь часто приводит к различию в химическом составе поверхностного слоя и объема анализируемых частиц.

#### **Атомная спектроскопия**

Среди существующих в настоящее время физико-химических методов определения элементного состава наибольшее распространение получили спектрометрические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, благодаря

их высокой чувствительности и скорости выполнения, точности и надежности. При этом в методе атомной спектроскопии образуются узкие линейчатые спектры, получаемые в результате переходов валентных или внутренних электронов атомов из одного состояния в другое. Поскольку положение линий индивидуально для каждого элемента, то спектры могут быть использованы для качественного анализа. На зависимости интенсивности спектральных линий от содержания элемента в пробе основан количественный анализ. Эти особенности делают возможным проведение комплексного многоэлементного анализа пробы.

В зависимости от используемого диапазона длин волн электромагнитного излучения и природы электронных переходов методы атомной спектроскопии делятся на оптические и рентгеновские методы. В методах оптической спектроскопии используют излучение ультрафиолетовой и видимой областей. Это соответствует изменению энергии валентных электронов. Существует несколько разновидностей оптической спектроскопии: атомно-эмиссионная (АЭС), атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-флуоресцентная (АФС).

Сравнительный анализ некоторых методов определения элементного состава приведен в табл. 11.

*Таблиц 11 – Сравнительный анализ методов определения элементного состава*

Метод	Пределы обнаружения (твердое вещество), г	Масса навески
Атомно-эмиссионный спектральный анализ	$10^{-11}$ – $10^{-7}$	10–100 мг
Атомно-абсорбционный анализ	$10^{-13}$ – $10^{-11}$	0,1–1 мг
Атомно-флуоресцентный анализ	$10^{-11}$ – $10^{-9}$	1–5 мл
Рентгенофлуоресцентный анализ	$10^{-7}$ – $10^{-6}$	0,1 мг
Спектрофотометрия	$10^{-11}$ – $10^{-8}$	0,2–10 мл
Лазерная масс-спектрометрия	$10^{-12}$ – $10^{-11}$	10–100 мг
Искровая масс-спектрометрия	$10^{-12}$	1–10 мг
Масс спектрометрия вторичных ионов	$10^{-18}$	0,1

## Масс-спектрометрический анализ

Методы масс-спектрометрии основаны на получении спектров масс ионов при испарении анализируемого вещества, ионизации составляющих его атомов и молекул, создании ионного сгустка, последующем его разделении под действием электрических и магнитных полей по величине отношений массы к заряду и детектировании. Результирующий масс-спектр представляет график зависимости относительного количества полученных ионов от отношения  $m/z$ . При этом в масс-спектрометрии в основном используются пучки положительных ионов.

В настоящее время методы масс-спектрометрии широко применяются как для элементного анализа неорганических веществ, так и для идентификации и установления структуры органических соединений. В целом в неорганической масс-спектрометрии используют тот же тип масс-спектрометров, что и в органическом анализе. Основное различие заключается в том, что в неорганическом анализе диапазон масс уменьшен до значений  $10 < m/z < 250-300$  а.е.м.

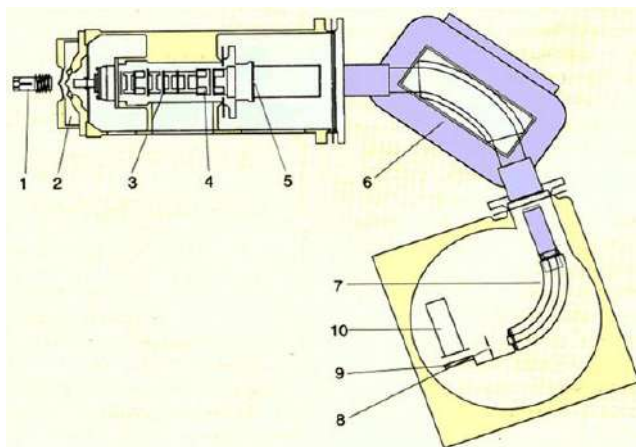


Рис. 49. Упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой: 1 – ИСП источник ионов; 2 – интерфейс с конусом образца и скимерным конусом; 3 – передающая и фокусирующая оптика; 4 – фокусировка пучка ионов и ускорение; 5 – входная щель; 6 – электромагнит; 7 – электростатический сектор; 8 – выходная щель; 9 – конверсионный диод; 10 – электронный умножитель

Существует несколько способов ионизации атомов и молекул, в зависимости от вида которых, возможен анализ как жидких, так и твердых проб.

Для прямого элементного анализа твердых неорганических веществ наиболее часто используются искровой разряд, тлеющий разряд и лазерное излучение. Индуктивно-связанная плазма и нить нагрева хорошо подходят для анализа жидких проб. В то же время для органического структурного анализа используются более мягкие способы – ионизация электронным ударом и химическая ионизация.

На рис. 49 показана упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой.

На рис. 50 представлен спектр определения химического состава вещества рентгенофлуоресцентным анализом.

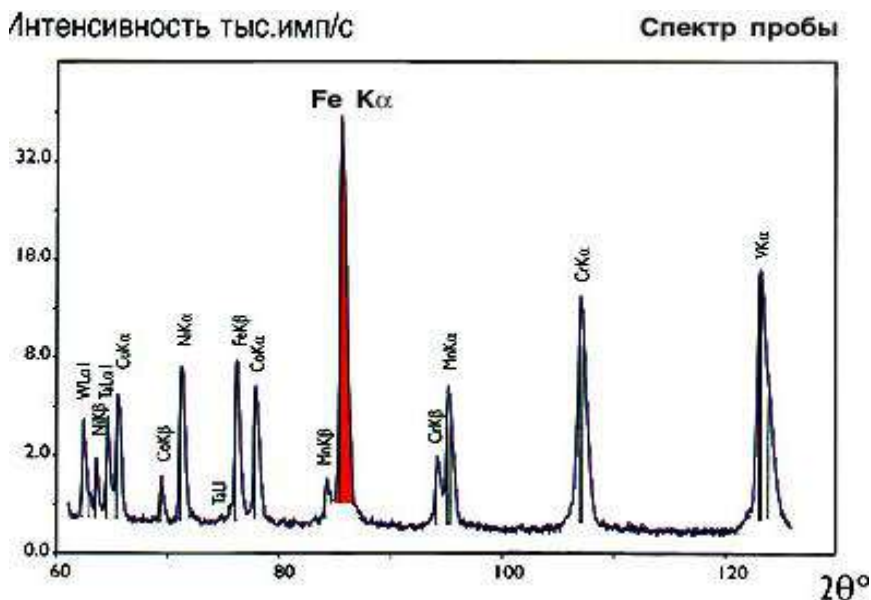


Рис. 50. Спектр. Рентгенофлуоресцентный анализ

### 3.2 Спектроскопические методы

С помощью спектроскопических методов получают сведения о химическом составе, структуре поверхности, и распределении заполненных и незаполненных энергетических поверхностных

уровней, степени окисления поверхностных молекул и химической активности поверхности или молекул, расположенных на поверхности, о характеристике связей системы твердое тело – адсорбат. Глубина анализа обычно определяется тем сортом частиц, которые используются в конкретном эксперименте, и меняется от десятых долей нанометра до  $10^3$  нм. Существует множество методов, которые можно отнести к классу спектроскопических.

Широкое распространение в настоящее время получила электронная спектроскопия, основанная на анализе электронов, рассеянных или эмитированных поверхностью твердого тела.

С помощью спектроскопических методов получают сведения о химическом составе, структуре поверхности, и распределении заполненных и незаполненных энергетических поверхностных уровней, степени окисления поверхностных молекул и химической активности поверхности или молекул, расположенных на поверхности, о характеристике связей системы твердое тело–адсорбат. Глубина анализа обычно определяется тем сортом частиц, которые используются в конкретном эксперименте, и меняется от десятых долей нанометра до  $10^3$  нм.

В электронной спектроскопии реализуется три основных подхода: 1) применение рентгеновских лучей для возбуждения электронов внутренних оболочек, или метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС); 2) использование более мягкого ультрафиолетового излучения, позволяющего исследовать валентные уровни, или ультрафиолетовая электронная спектроскопия (УФС); 3) исследование оже-электронов или электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

Спектроскопические методы можно условно разделить на группы: методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности, методы анализа химического состава поверхности и методы исследования кинетики поверхностных реакций.

## **Оптическая и колебательная спектроскопия**

Поверхностные явления могут приводить к существенным изменениям оптических свойств твердых тел. Такие оптические характеристики, как коэффициент отражения, коэффициент светопропускания и другие, в значительной степени определяются



состоянием адсорбированных или конденсационных покрытий поверхностей твердых тел.

Оптическая и колебательная спектроскопия связана с электронными и фононными переходами между атомными и молекулярными уровнями. При этом возможно применение, как в растворах, так и в твердотельном варианте для исследования нанокластеров, поверхности твердого тела и адсорбированных на ней атомов, молекул и кластеров. К оптической спектроскопии относятся электронная адсорбционная спектроскопия и спектроскопия отражения, спектроскопия кругового дихроизма и магнитного кругового дихроизма, а также спектроскопия с переносом заряда, когда излучение сопровождается переходом электрона с уровня одного атома на уровень другого атома. Колебательная и вращательная спектроскопия включает инфракрасную адсорбционную и отражательную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также спектроскопию характеристических потерь электронов.

Происхождение оптических спектров легко понять из рассмотрения.

Спектр, соответствующий электронно-колебательным переходам  $\nu_n$  описывается своей колебательной волновой функцией  $\psi^2$ . Квадрат волновой функции  $\psi^2$  указывает вероятные межъядерные расстояния для отдельного колебательного состояния.

На рис. 51 приведены три линии, соответствующие переходам на рис. 52.

Три перехода, показанные стрелками, происходят с уровня  $\nu_0$  на уровни  $\nu'_0, \nu'_1, \nu'_2$  и обозначаются как переходы  $0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$  соответственно. Относительная интенсивность различных колебательных подполос зависит от колебательной волновой функции для различных состояний. В молекуле или кластере могут происходить множество переходов с основного состояния на различные возбужденные состояния, каждое из которых характеризуется своей потенциальной энергией, которая может не совпадать с потенциальной энергией основного состояния. Электронные переходы имеют обозначение в связи с классификацией молекулярных орбиталей, между которыми происходят переходы: это связывающие орбитали  $\sigma$  и  $\pi$ ; несвязывающие орбитали  $n_a$  и  $n_b$  и разрыхляющие орбитали  $\sigma^*$  и  $\pi^*$ .

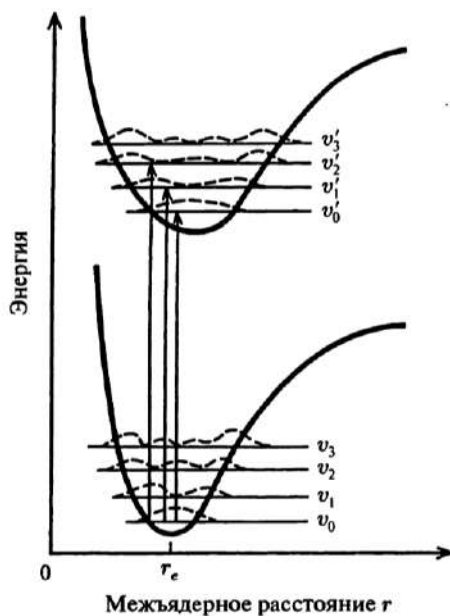


Рис. 51. Потенциальная энергия (потенциал Морзе) для основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы;  $v_{0-3}$  и  $v'_{0-3}$  — колебательные уровни основного и возбужденного состояния молекулы. Штриховыми линиями показаны вероятностные колебательные функции  $\psi^2$ . Стрелками показаны оптические переходы потенциальной энергии двухатомной молекулы, а также ряд колебательных уровней

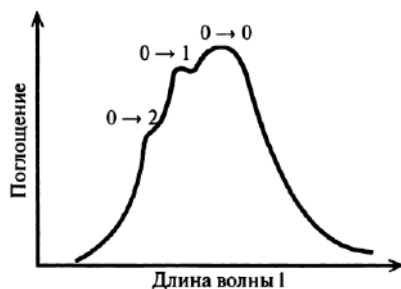


Рис. 52. Спектр, соответствующий электронно-колебательным переходам  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 2$

## ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия известна много лет как метод исследования структуры молекул. Она применяется при исследовании газов, а также тех жидкостей и твердых тел, которые прозрачны в ИК-области спектра.

Колебательная спектроскопия имеет дело с фотонами, связанными с переходами между колебательными уровнями энергии молекул и твердых тел, обычно лежащими в инфракрасном (ИК) диапазоне частот от 2 до  $12 \cdot 10^{13}$  Гц.

Инфракрасная спектроскопия исследует ИК-спектры как поглощения, так и излучения. При прохождении ИК излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки.

В ИК-спектроскопии поглощение фотона  $h\nu$  вызывает переход между двумя колебательными уровнями  $E_n$  и  $E_{n'}$ , где

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0. \quad (21)$$

Колебательное квантовое число  $n = 0, 1, 2, \dots$  – положительное целое, а  $\nu_0$  – характеристическая частота конкретной моды. В соответствии с правилом отбора  $\Delta\nu_n = \pm 1$  инфракрасные переходы наблюдаются только между соседними колебательными уровнями и, следовательно, имеют частоту  $\nu_0$ . В рамановской спектроскопии колебательные уровни возбуждаются при поглощении фотона с частотой  $\nu_{inc}$  и переизлучении другого фотона с частотой  $h\nu_{emit}$ :

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emit}|. \quad (22)$$

Классическим способом регистрации ИК-спектра является сканирование частоты падающего света, что позволяет детектору измерять изменения интенсивности отражения для тех частот, на которых образец поглощает энергию. Основным недостатком такого подхода является то, что детектор дает полезную информацию только при попадании частоты на линию поглощения, в то время как

большинство времени частота сканирования лежит вдали от таких линий, а детектор простаивает. Для избавления от этого недостатка, современные ИК-спектрометры облучают образец широким диапазоном часто, одновременно. Полученные результаты затем обрабатываются с помощью преобразования Фурье для приведения к классическому виду спектра. Полученный таким образом сигнал называется Фурье-преобразованным ИК-спектром. Преобразование Фурье также широко используется в методах ядерного магнитного резонанса, описанных далее, и других областях спектроскопии.

ИК-излучение является способом зондирования поверхности, поскольку оно вносит минимальное возмущение (в отличие, например, от методов с использованием электронных или ионных пучков, которые вызывают десорбцию или распыление поверхности). ИК-излучение вызывает лишь колебания молекул с небольшими энергиями.

Изменения параметров ИК-спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, при растворении, изменении температуры, давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

В последние двадцать лет были разработаны методы, основанные на измерении отражения. В частности, успешно применяется метод получения ИК-спектров молекул или тонких пленок на поверхности металла. Такой метод назван отражательно-адсорбционной спектроскопией (поскольку метод дает спектр поглощения отражательного излучения). Теория метода разработана Фрэнсисом и Эллисоном (1958 г.), а также Гринлером (1966, 1969 гг.). В основе метода лежит рассмотрение задачи о граничных условиях для тонкого слоя на поверхности.

Для организации измерений по методу отражательно-адсорбционной спектроскопии необходимы: источник ИК-излучения, монохроматор, специально подготовленный образец и камера, внутри которой контролируется атмосфера, окружающая образец. Существует множество вариантов схем, обеспечивающих многократное отражение излучения от образца.

Для организации измерений по методу отражательно-адсорбционной спектроскопии необходимы: источник ИК-излучения, монохроматор, специально подготовленный образец и камера, внутри

которой контролируется атмосфера, окружающая образец. Существует множество вариантов схем, обеспечивающих многократное отражение излучения от образца.

### **Электронная спектроскопия**

Широкое распространение в настоящее время получила электронная спектроскопия, основанная на анализе электронов, рассеянных или эмитированных поверхностью твердого тела.

В электронной спектроскопии реализуется три основных подхода: 1) применение рентгеновских лучей для возбуждения электронов внутренних оболочек, или метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС); 2) использование более мягкого ультрафиолетового излучения, позволяющего исследовать валентные уровни, или ультрафиолетовая электронная спектроскопия (УФС); 3) исследование оже-электронов или электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

При облучении поверхности фотонами баланс энергии в упрощенном виде может быть записан следующим образом:

$$E_{кин} = h\nu - \varepsilon_{св}, \quad (23)$$

где  $E_{кин}$  – кинетическая энергия электронов, испускаемых из молекулы под действием фотона с энергией  $h\nu$ ;  $\varepsilon_{св}$  – энергия связи электрона. Зная энергию первичного излучения  $h\nu$  и определяя экспериментально кинетическую энергию эмитированных электронов  $E_{кин}$ , можно найти энергию связи данного атома или молекулы с поверхностью.

### **Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС)**

В этом методе на поверхность падает ультрафиолетовое излучение, и исследуются эмитированные фотоэлектроны. Основной переменной является длина волны ультрафиолетового излучения, две другие переменные – угол падения и поляризация света. В процессе измерений регистрируется энергетический спектр эмитированных фотоэлектронов, а в некоторых экспериментах также их угловое распределение.

Для появления фотоэлектронов должна быть обеспечена возможность электронного перехода с некоторого заполненного энергетического уровня на уровень, находящийся выше уровня

свободного электрона при этом измеренное распределение фотоэлектронов.

Метод УФС применяется при исследовании поверхностных состояний, связанных с взаимодействием в системе адсорбат – твердое тело, и позволяет получить ценную информацию о хемосорбции. Важным преимуществом метода является малое возмущение поверхности (практически неразрушающий метод диагностики). Приблизительная глубина составляет 5 нм.

### **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС)**

Метод рентгеновской спектроскопии представляет собой элементный анализ вещества по его рентгеновским спектрам. Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания исследуемого образца, его основа – закон Мозли, устанавливающий связь между частотой характеристического рентгеновского излучения элемента и его атомным номером; количественный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий.

Методом рентгеновского спектрального анализа могут быть определены все элементы с атомным номером  $Z \geq 11$  (в некоторых случаях и более легкие). Порог чувствительности метода в большинстве случаев  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  %, продолжительность – несколько минут (вместе с подготовкой пробы). Метод не разрушает пробу. Наиболее распространенный вид метода – анализ состава материалов по их флуоресцентному рентгеновскому излучению – выполняется по относительной интенсивности линий, которая измеряется с высокой точностью рентгеновской спектральной аппаратурой. На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов применяют метод внешнего стандарта: измеряют интенсивность аналитической линии и по аналитическому графику образца известного состава (стандарта) находят концентрацию исследуемого элемента в пробе.

Для многокомпонентных проб применяют метод внутреннего стандарта, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей определяемого элемента и внутреннего стандарта – добавленного в пробу в определенной концентрации элемента, соседнего в периодической системе элементов с определяемым элементом. Иногда применяют метод добавок в пробу

определяемого элемента или наполнителя в известном количестве. По изменению интенсивности аналитической линии можно определить первоначальную концентрацию элемента.

Суть метода РФС состоит в получении фотоэлектронных спектров, т.е. измерении кинетической энергии внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии электромагнитного излучения. Теория метода основана на уравнении для фотоэффекта, которое А. Эйнштейн вывел в 1905 г. В 1914 г. Робинсон в Англии сформулировал основные идеи метода РФС и провел первые работы по измерению спектров рентгеновских фотоэлектронов. В 1921 г. де Бройль провел аналогичные работы во Франции.

Физические принципы метода основаны на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов  $h\nu$  (энергия ионизирующего излучения) падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с энергией, которая в идеальном случае должна удовлетворять уравнению

$$\mathcal{E}I_{iv} = h\nu - E_{кин}, \quad (24)$$

где  $\mathcal{E}I_{iv}$  – искомая энергия удаления электрона с электронно-колебательного уровня;  $E_{кин}$  – кинетическая энергия фотоэлектрона.

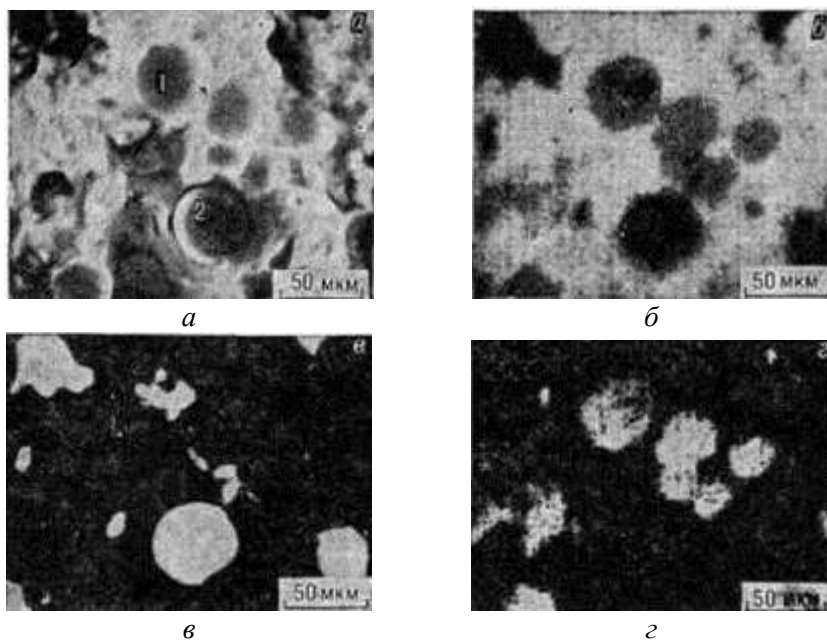
Однако на практике при работе с твердыми образцами необходимо еще учитывать работу выхода спектрометра  $\phi_s$ , поэтому уравнение (19) примет вид

$$\varepsilon_{св} = h\nu - E_{кин} + \phi_s. \quad (25)$$

### Электронная Оже-спектроскопия (AES)

Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Эффект Оже назван по имени французского физика, открывшего его в 1925 г.

Падающий электрон выбивает электрон внутренней оболочки атома. В результате возбуждения атомов на поверхности образца наблюдается эмиссия вторичных электронов. Малая доля из них (порядка  $10^{-5}$ ) покидает образец в результате межорбитальных переходов без одновременного испускания фотонов (квантов рентгеновского излучения). Такие электроны называются Оже-электронами (рис. 53).



*Рис. 53. Изображение границы излома сплавов Fe-C, полученное с помощью вторичной электронной эмиссии (а), и изображение этой же области, полученное с помощью Оже-электронов и характеризующее распределение Fe (б), C (в) и Sb (г) по поверхности образца*

Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разницей энергий внутренней оболочки, с которой электрон был выбит, и энергией более высоколежащего энергетического уровня, откуда на образовавшуюся вакансию переходит электрон с выбросом Оже-электрона. По энергии Оже-электронов можно судить о свойствах атомов, которые их испустили. Таким образом, анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем.

Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1-3 кэВ. При этом исследуется состав поверхности на глубине 0,5-3,0 нм. Основной



вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного пучка электронов и составляет до 50 нм.

Отличительными свойствами ОЭС являются:

- поверхностная чувствительность метода;
- чувствительность к химическому состоянию элементов;
- возможность сканирования образца сфокусированным электронным пучком, позволяющая получать карту распределения элементов по поверхности образца (Оже-электронная микроскопия) с субмикронным разрешением.

Оже-спектроскопию применяют как для фундаментальных исследований, так и для элементного анализа. В зависимости от способа возбуждения атомов – электронным, фотонным, ионным пучками – различают электронную, фотоэлектронную (рентгеновскую) и ионную Оже-спектроскопию (соответственно ЭОС, ФОС и ИОС) – табл. 12.

*Таблица 12 – Характеристики различных видов Оже-спектроскопии*

Виды Оже-спектроскопии	Средняя глубина анализируемого слоя, нм	Пространственное разрешение, нм	Анализируемый объем, мкм <sup>3</sup>	Чувствительность		
				%	Число атомов	Масса, г
ЭОС	1-3	50	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>-19</sup>
РОС	1-3	15·10 <sup>4</sup>	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-15</sup>
ИОС	1-3	60	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>-20</sup>

Методами ЭОС и РОС осуществляют анализ для всех элементов периодической таблицы, за исключением Н и He. Метод ИОС обладает селективностью: определенные ионы способны возбуждать эмиссию Оже-электронов лишь в атомах определенных элементов, что обусловлено механизмом обменной генерации вакансий во внутренних электронных оболочках атомов ионным пучком. Поэтому применение метода ИОС целесообразно, когда необходимо регистрировать наличие на поверхности того или иного элемента, а не проводить полный анализ элементного состава поверхности.

### 3.3 Определение атомно-кристаллической структуры дифракционными методами

К методам дифракционного анализа относятся рентгеновский структурный анализ, основанный на дифракции рентгеновских лучей, и электронография, основанная на дифракции электронов.

#### Рентгенографический анализ (дифракция рентгеновских лучей)

В 1912 г. Лауэ и его сотрудники открыли явление дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл. Это явление положило начало бурному развитию целого направления в физико-химических методах исследования веществ. В настоящее время рентгенографический анализ (рентгенография или дифракция рентгеновских лучей) – X-ray Diffraction (XRD) является самым распространенным из дифракционных методов анализа.

Для получения пучка рентгеновских лучей используют рентгеновские трубки, в которых рентгеновские лучи возникают в результате торможения электронов на металлическом аноде.

Рентгеновский анализ основывается на следующих положениях, вытекающих из дифракции рентгеновских лучей:

- регистрируемая дифракционная картина, т.е. угловые положения  $\theta$ , форма профиля и интенсивность  $I(\theta)$  рефлексов, характеризует данное кристаллическое вещество и является диагностической;

- дифрактограмма (рентгеновский спектр) конкретного вещества образуется независимо от присутствия в смеси других составляющих;

- смесь нескольких индивидуальных химических соединений дает рентгеновский профиль, являющийся суммой (наложением) дифракционных картин каждого индивидуального вещества;

- интенсивность дифракционных рефлексов в первом приближении пропорциональна концентрации фазы в смеси.

Существуют три классических метода получения дифракционного эффекта от кристалла:

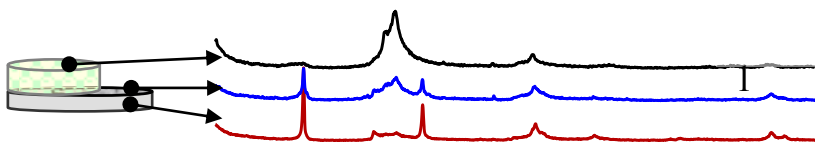
1. полихроматический метод (метод Лауэ), основанный на использовании сплошного спектра рентгеновского излучения;

2. метод вращающегося монокристалла, основанный на использовании монохроматического излучения;

3. метод порошка (или метод Дебая-Шеррера), в котором условия дифракции монохроматического рентгеновского излучения обусловлены большим числом различно ориентированных систем плоскостей.

Следует отметить, что в методах (1) и (2) необходимо использовать монокристаллический образец исследуемого вещества. Поскольку в реальности наиболее часто получаются вещества, обладающие поликристаллическим строением, то особенно важным с практической точки зрения становится метод (3).

На рис. 54 показано отражение на дифрактограммах изменения вещественного состава на примере природного образца.



*Рис. 54. Отражение на дифрактограммах изменения вещественного состава в различных частях природного образца*

Для регистрации дифракционной картины и угла дифракции в методе порошков используют несколько типов съемки. По характеру решаемых задач различают 2 вида рентгенографического анализа

1. Рентгеноструктурный анализ (РСА) предназначенный для определения параметров и качественных характеристик кристаллической решетки анализируемого вещества.

2. Рентгенофазовый анализ (РФА), состоящий в определении существования фаз (качественный анализ) и их относительного содержания в анализируемом веществе.

3. Нейтроно- и электронография являются дифракционными методами, которые совместно с рентгеноструктурным анализом применяются для исследования структуры и фазового состава.

## **Электронография**

Электронография – это метод изучения структуры вещества, основанный на исследовании рассеяния образцом ускоренных электронов.

Движущиеся электроны обладают волновыми свойствами, т.е. способны дифрагировать и интерферировать. Именно на этом основано применение электронных лучей для дифракционного изучения атомно-кристаллического строения веществ. В настоящее время данный метод исследования, получивший название электронография – Selected Area Electron Diffraction (SAED) – широко используется в качестве современного метода исследования. Применение электронографии дает возможность получения результатов, которые трудно получить при использовании рентгенографии. Рассмотрим основные особенности этого метода.

Поток электронов рассеивается на электростатическом потенциале, создаваемом как ядрами, так и электронами атомов, поэтому взаимодействие электронов с веществом на несколько порядков превосходит взаимодействие рентгеновских лучей и нейтронов. Это позволяет электронографическими методами анализировать чрезвычайно малые количества вещества (рис. 55).

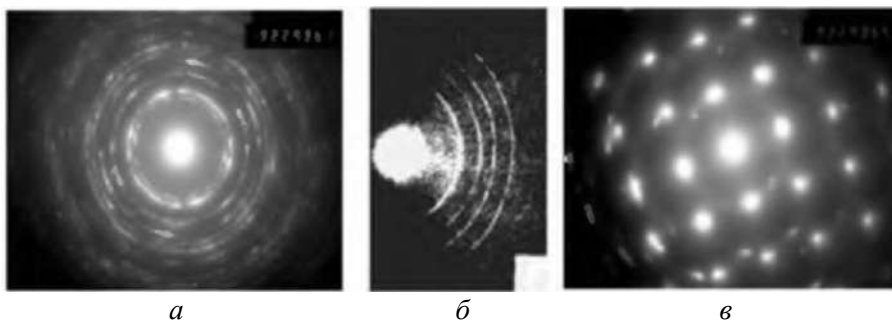


Рис. 55. Вид электронограмм: а – поликристалл, съемка «на просвет»; б – поликристалл, съемка «на отражение»; в – монокристалл, съемка «на просвет»

В связи с малой длиной волны и сильным взаимодействием электронов с веществом можно получить резкие и интенсивные рефлексy при меньших размерах кристаллитов, т.е. проводить анализ кристаллического строения «рентгеноаморфных» веществ.

Особенности рассеяния электронов в веществах приводят также к относительно слабой (по сравнению с рентгеновским

излучением) зависимости рассеивающей способности вещества от его атомного веса, что позволяет значительно проще, чем в нейтронографии определять положение легких атомов в присутствии более тяжелых.

Для проведения электронографических исследований обычно используют электронографы.

## Нейтронография

**Нейтронография** – метод изучения строения молекул, жидкостей и кристаллов с помощью рассеяния нейтронов. Сведения об атомной и магнитной структуре кристаллов получают из экспериментов по дифракции нейтронов, о тепловых колебаниях атомов в молекулах и кристаллах – из экспериментов по рассеянию нейтронов, при котором нейтроны обмениваются энергией с изучаемым объектом (рассеяние в этом случае называется неупругим).

Движущемуся нейтрону соответствует дебройлевская волна, длина которой определяется по уравнению

$$\lambda = h/mw = 2,86 \cdot 10^{-2} / \sqrt{E}, \quad (26)$$

где  $\lambda$  – длина дебройлевской волны нейтрона, нм;  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса нейтрона, кг;  $w$  – скорость нейтрона, м/с;  $E$  – кинетическая энергия нейтрона, эВ.

Именно это свойство обуславливает дифракцию нейтронов в кристаллах на основе упругого когерентного рассеяния. Данный метод изучения строения вещества получил название нейтронной дифракции или нейтронографии – Neutron Diffraction.

Если вещество обладает постоянным магнитным моментом, то при наличии собственного магнитного момента у нейтронов не будет наблюдаться взаимодействие, сравнимое и во многих случаях превосходящее взаимодействие нейтрона с ядром. Таким образом, нейтронное рассеяние дает возможность получить сведения не только о расположении атомов в кристаллической решетке, но и об ориентации и величине магнитных моментов, т.е. о магнитной структуре кристалла. Эти данные нельзя получить с помощью других дифракционных методов. В табл. 13 показаны параметры рассеяния разных илучений.

*Таблица 13 – Параметры рассеяния разных излучений*

Параметр	Рентгеновские лучи	Электроны (U=100kВ)	Тепловые нейтроны
Амплитуда рассеяния, см	$10^{-10}$ - $10^{-11}$	$10^{-8}$	
Глубина проникновения, см	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(2-5) \cdot 10^{-5}$	1-2
Минимальная толщина анализируемого слоя, см	$10^{-4}$ - $10^{-5}$	$10^{-6}$ - $10^{-7}$	$10^{-4}$ - $10^{-2}$
Относительная интенсивность линий	1	$10^4$ - $10^5$	$10^{-2}$ - $10^{-3}$

Таким образом, хотя дифракция нейтронов, рентгена или электронов осуществляется той же самой кристаллической структурой, рассеяние производится различным объемом материала. Как следствие, образцы сильно отличаются по размерам и процедуре подготовки.

### **3.4 Микроскопические методы исследования**

Методы исследования нанообъектов направлены, прежде всего, на определение размера и структуры наночастиц, установления влияния размерных эффектов на свойства наноматериалов. Главные из них – высокоэнергетическая просвечивающая электронная микроскопия и высокоразрешающая растровая микроскопия с возможностью микроанализа, туннельная сканирующая микроскопия и подобные им методы прямой визуализации нанообъектов и наноструктур. Значительный прорыв в исследовании микроскопического состояния вещества связан с созданием сканирующих зондов. В основе последних лежит сканирование поверхности исследуемого образца тем или иным зондом, чаще всего тонким острием, которое перемещается над образцом, или образец с острием, в трех направлениях, фиксируя изменения поверхности образца с ангстремной точностью.

## Электронная микроскопия

Электронный пучок можно использовать не только для получения кристаллографической информации о поверхности наночастицы, но и для создания изображения поверхности. Такую роль он и играет в электронном микроскопе. Электронная микроскопия – это единственный прямой метод, позволяющий определять размер, форму и строение наночастиц.

Первые электронные микроскопы появились в начале 40-х годов XX века. Однако широкое применение для исследований данный метод получил лишь в 50-х годах. Современные просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения позволяют получать увеличение до 1500000 раз, наблюдать распределение атомов в кристаллических решетках.

В случае если изображение формируется в результате прохождения электронного пучка через прозрачный для электронов образец, имеет место так называемая просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ (Transmission Electron Microscopy – TEM). Резкое расширение возможностей обработки сигналов позволило развить целый комплекс методов, основанных на использовании принципов ПЭМ и объединенных под общим названием просвечивающей растровой электронной микроскопии – ПРЭМ (Scanning Transmission Electron Microscopy – STEM): энергетический дисперсионный анализ рентгеновского излучения (X-ray Energy Dispersed Spectroscopy – XEDS), спектроскопия вторичных электронов (Secondary Electron Spectroscopy – SES), анализ энергетических потерь проходящих электронов (Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy – PEELS) и др.

В результате взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца может возникнуть вторичная электронная или электромагнитная эмиссия (в рентгеновской или оптической области спектра). В этом случае для получения информации об исследуемых объектах используется сканирующая (растровая) электронная микроскопия – СЭМ (или РЭМ) (Scanning Electron Microscopy – SEM), позволяющая получать изображения объектов в результате регистрации потока вторичных электронов, а также рентгеноспектральный микроанализ, регистрирующий эмитируемый образцом рентгеновский сигнал, что позволяет проводить качественный и количественный фазовый анализ исследуемых объектов.

Подробно различные виды электронной микроскопии, теория и принципы работы соответствующих электронных микроскопов, техника подготовки образцов, условия и примеры применения изложены в работах. Рассмотрим ниже кратко основные принципы и возможности двух наиболее распространенных методов электронной микроскопии – ПЭМ и СЭМ.

### **Просвечивающая электронная микроскопия**

Для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) используют просвечивающие электронные микроскопы, представляющие собой высоковакуумные высоковольтные устройства, позволяющие определять размер, форму и строение вещества путем анализа углового распределения электронов, прошедших через образец. Современная ПЭМ-техника позволяет определять наночастицы размерами до 0,2 нм и менее.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из некоторого источника, например, электронной пушки, попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную (проекторную) линзу и, наконец, создают искомое изображение. Схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 56.

Электронная пушка состоит из трех основных частей – катода, управляющего электрода и анода. Катод представляет собой вольфрамовую проволоку, накаливаемую пропусканием через нее электрическим током до температуры, достаточной для развития эффективной термоэлектронной эмиссии. Магнитные линзы выполняются в виде электрических обмоток. Вылетая из электронной пушки, электроны проходят через увеличительную линзу-конденсатор, регулирующую интенсивность пучка излучения, а затем через увеличительную линзу-объектив проектируется на люминесцентный экран, под которым располагается фотокамера.

Фотокамера позволяет переводить получаемую на экране картинку в фотографическое изображение.

Вследствие взаимодействия потока электронов со всеми веществами по всей траектории прохождения электронов должен поддерживаться высокий вакуум.



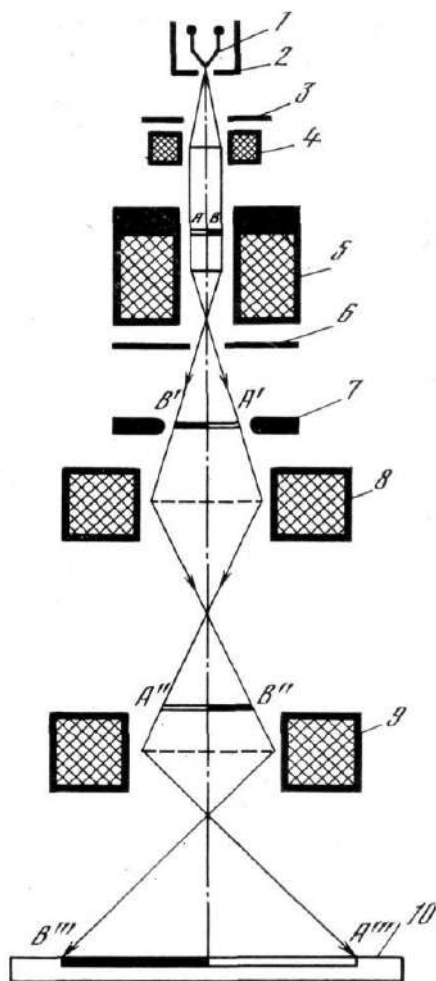


Рис. 56. Схема просвечивающего электронного микроскопа:  
 1 – катод; 2 – управляющий электрод; 3 – анод; 4 – конденсорная линза; 5 – объективная линза; 6 – апертурная диафрагма;  
 7 – селекторная диафрагма; 8 – промежуточная линза;  
 9 – проекционная линза; 10 – экран или фотопластинка

Для получения изображения, необходимо, чтобы электроны прошли через тонкий (толщиной в доли микрона и меньше) образец без потери энергии, т.е. были бы в нем рассеяны упруго.

Длина волны электронов в падающем пучке выражается формулой

$$\lambda = 0,0388\sqrt{V}^{1/2}, \text{ нм}, \quad (27)$$

где  $V$  – ускоряющее напряжение, выраженное в киловольтах.

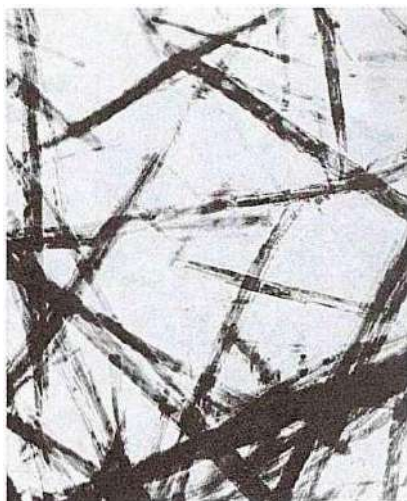
Используются быстрые электроны, для получения которых в современных моделях применяют ускоряющее напряжение порядка 100-200 кВ. Сдвижением быстрых электронов связано распространение волны. По уравнению де Бройля при ускоряющем напряжении 100 кВ длина волны электрона составляет 0,0037 нм. Поэтому с помощью просвечивающего электронного микроскопа можно получать картины дифракции электронов – электронограммы, используемые для идентификации фаз при проведении качественного фазового анализа. Быстрый переход от ПЭМ изображения к микродифракционным картинам (электронограммам) традиционно является сильной стороной ПЭМ.

В просвечивающем электронном микроскопе применяют два основных вида съемки:

– *Светлопольное изображение*, отображающее морфологию исследуемого объекта и формируемое центральным пучком прошедших электронов (рис. 57, а).

– *Темнопольное изображение*. В этом случае изображение формируется не центральным пучком, а одним или несколькими дифракционными пучками. На изображении светятся только те области кристалла, которые рассеивают электроны в данном дифракционном направлении. Обычно такое изображение имеет низкое разрешение, но оно очень информативно, поскольку позволяет качественно оценить в анализируемом образце наличие и размеры закристаллизованных областей с одинаковыми параметрами кристаллической решетки (размер кристаллитов) – рис. 57, б.

Для получения информации о структуре исследуемых образцов на уровне атомного разрешения используют просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения - ВРПЭМ (High Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM). Данный метод получил широкое распространение только в последние 10-15 лет и является очень эффективным для определения строения наночастиц – обнаружения микродефектов, границ псевдоморфного сопряжения нескольких кристаллических модификаций в объеме одной наночастицы и т.д. (рис. 58).

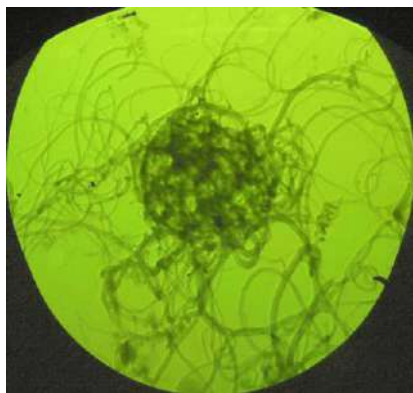


*а*

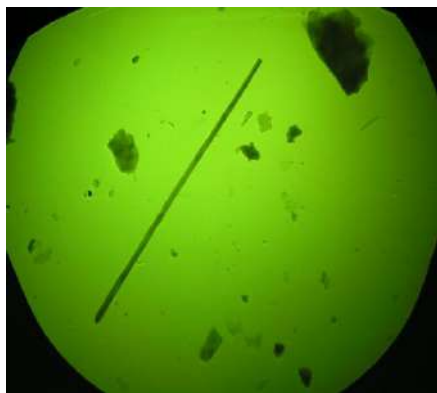


*б*

*Рис. 57. Микрофотографии частиц  $\gamma$ -FeOOH, полученные на просвечивающем электронном микроскопе в режимах светлого (а) и темного (б) полей*



*а*



*б*

*Рис. 58. Микрофотографии частиц: а – углеродные нанотрубки ( $\times 31000$ ); б – графитовый глинистый сланец, проба 06-ДЖ-2020а  $\times 20000$ . Мусковит, кварц, ПШ, графит чешуйчатый и трубчатый (ТС). ТС различного размера*

## Сканирующая (растровая) электронная микроскопия

Сканирующие зондовые микроскопы обеспечивают атомарное разрешение и работают не только в вакууме, но и в газовой и жидкой среде. Сегодня они являются основным аналитическим оборудованием нанотехнологов. Современная сканирующая электронная микроскопия высоко разрешения позволяет определять объекты размерами 0,5 нм.

В СЭМ (или РЭМ) сфокусированный пучок электронов отклоняют с помощью магнита и сканируют по поверхности образца, подобно пучку электронов, пробегающих строку за строкой на экране телевизионной трубки. При этом детектируются низкоэнергетические ( $< 100$  эВ, обычно 20-50 эВ) вторичные электроны, возникающие в результате взаимодействия сканирующего пучка с поверхностью твердого тела.

Методы получения увеличенного изображения в СЭМ значительно отличаются от методов, используемых в ПЭМ. Сканируя исследуемую поверхность тонким, но достаточно интенсивным пучком электронов, и подавая сигналы от детектора вторичных и отраженных электронов на экран, можно получать увеличенное изображение поверхности. При этом необходимо согласовать скорость сканирования поверхности и скорость сканирования экрана.

Кроме топографического контраста существует контраст от состава, зависящий от атомного номера. При этом участки с высоким атомным номером в изображении будут более яркими (рис. 59).

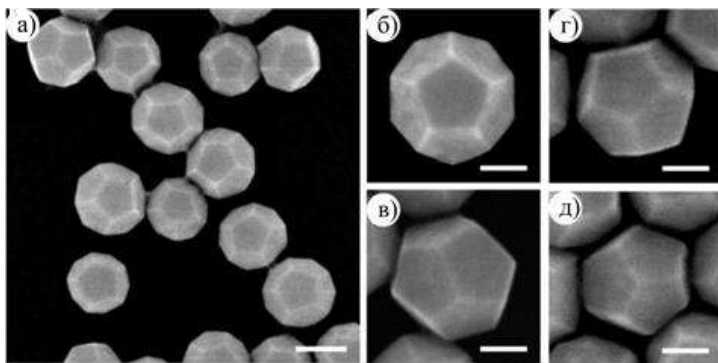


Рис. 59. Изображения додекаэдрических нанокристаллов золота с различных ракурсов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Масштабы шкал: 100 нм (а), 50 нм (б–д)

Методика фазового контраста в СЭМ (РЭМ) позволяет очень эффективно исследовать нанокomпозиты, состоящие из нескольких различных веществ. Общим недостатком всех типов электронных микроскопов (как просвечивающих, так и сканирующих) является необходимость проведения анализа в вакууме, и, следовательно, необходимость в сложном дорогостоящем вакуумном оборудовании.

### **Сканирующая зондовая микроскопия**

В основе сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) лежит детектирование локального взаимодействия, возникающего между зондом и поверхностью исследуемого образца при их взаимном сближении до расстояния  $\sim \lambda$ , где  $\lambda$  – характерная длина затухания взаимодействия «зонд-образец».

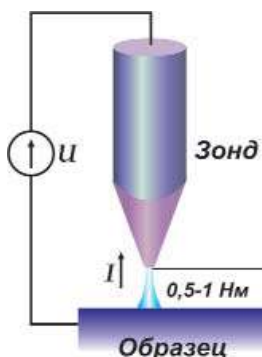
В зависимости от природы взаимодействия «зонд-образец» различают следующие основные виды микроскопов:

- сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – детектируется ток вторичных и отраженных электронов;
- сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – детектируется туннельный ток;
- сканирующий силовой микроскоп (ССМ) – детектируется силовое взаимодействие,
- сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП) – детектируется электромагнитное излучение.

Сканирующая силовая микроскопия, в свою очередь, подразделяется на атомно-силовую микроскопию (АСМ), магнитно-силовую микроскопию (МСМ) и другие – в зависимости от вида силового взаимодействия.

Двумя важнейшими методами сканирующей зондовой микроскопии являются сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия. Именно с этими методами связывается основной прогресс в развитии техники наноструктурных исследования.

Основой сканирующей туннельной микроскопии является очень острая игла, скользящая над исследуемой поверхностью, почти касаясь ее – зазор между иглой и поверхностью составляет менее одного нанометра (рис. 60). При этом вследствие туннельного эффекта между острием иглы и поверхностью образца возникает туннельный ток.



*Рис. 60. Схема работы СТМ*

Применение СТМ позволяет проводить исследования отдельных атомов и молекул, нанокластеров, наблюдать процессы перестройки поверхности на атомном уровне, СТМ может применяться для создания искусственных поверхностных структур с помощью перемещения атомов с острия на поверхность.

Туннельный микроскоп позволяет исследовать поверхности на атомном уровне. Однако этот прибор имеет и ряд ограничений. Основанный на туннельном эффекте, он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

### **Атомно-силовая микроскопия**

Традиционно нанотехнологию связывают с созданием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

Атомно-силовая микроскопия – АСМ (Atomic Force Microscopy – AFM) или, как ее еще называют, сканирующая силовая микроскопия – ССМ (Scanning Force Microscopy – SFM) позволяет исследовать поверхности любых типов материалов, как проводящих, так и непроводящих. АСМ основана на измерении величины межатомного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса).

Чувствительный элемент (зонд) представляет упругую консольную балку (cantilever) с закрепленной на ее свободном конце острой иглой (tip). Большинство изготавливаемых промышленностью АСМ зондов представляют собой иглы из нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) или кремния с радиусом острия 2-10 нм.

При контакте острия иглы с поверхностью происходит изгиб консоли. Измерив этот изгиб можно определить силы, действующие между иглой и поверхностью, а также относительную высоту рельефа поверхности (Z-координату) в точке контакта.

В зависимости от расстояния между зондом и поверхностью изгиб консоли зонда может происходить как под действием сил отталкивания, так и сил притяжения.

### 3.5 Радиоспектроскопические методы

Радиоспектроскопией называется раздел физики, в рамках которого исследуются переходы между энергетическими уровнями квантовой системы, индуцированные электромагнитным излучением радиодиапазона. Многообразие резонансных явлений, вызванных этими переходами, обуславливает популярность методов радиоспектроскопии. Их применяют для исследования веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Радиоспектроскопия отличается от оптической и инфракрасной спектроскопии следующими *специфическими* особенностями.

1) Благодаря малым частотам и, следовательно, малым энергиям квантов в радиоспектроскопии исследуются квантовые переходы между близко расположенными уровнями энергии. Это делает возможным изучение таких взаимодействий в веществе, которые вызывают очень малые расщепления энергетического уровня, незаметные для оптической спектроскопии.

2) Естественная ширина спектральной линии в радиодиапазоне очень мала. Наблюдаемая ширина линии обусловлена различными тонкими взаимодействиями в веществе. Анализ ширины и формы линий позволяет количественно их оценивать, причем ширина и форма линий в радиоспектроскопии может быть измерена с очень большой точностью.

3) Измерение длины волны, характерное для оптической спектроскопии, в радиоспектроскопии, заменяется измерением частоты, что осуществляется обычно радиотехническими методами с большой точностью. Это позволяет измерять тонкие детали спектров, связанные с малыми сдвигами уровней систем, участвующих в поглощении радиоволн.

В основе методов радиоспектроскопии лежат различные виды особых резонансных явлений. К ним, в частности, относятся ядерный

магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ферромагнитный (ФР) и антиферромагнитный (АФР) резонанс, а также ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и циклотронный резонанс (ЦР).

При проведении радиоспектроскопии исследуемое вещество помещают в радиочастотное поле, амплитуду которого измеряют при резонансе и без него. Разность амплитуд определяет коэффициент поглощения энергии в образце. Методами радиоспектроскопии можно определять структуру твердых тел, жидкостей, молекул, магнитные и квадрупольные моменты атомных ядер, валентность ионов, электрические и магнитные свойства атомов и молекул. Эти методы применяются для качественного и количественного анализа веществ.

Для поверхности твердого тела и нанокластеров эти методы способны характеризовать изменение числа связей и типа связи после образования поверхностных соединений, наличие физической адсорбции или хемосорбции, поверхностную подвижность атомов и молекул, появление обменных взаимодействий и магнитного упорядочения.

### **Мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия**

Метод мессбауэровской спектроскопии, предназначенный для изучения взаимодействия ядра с электрическим и магнитным полями, создаваемыми его окружением, основан на использовании эффекта Мессбауэра (испускание или поглощение  $\gamma$ -квантов атомными ядрами, связанными в твердом теле, не сопровождающееся изменением внутренней энергии тела). Эти взаимодействия вызывают сдвиги и расщепления уровней энергии ядра, что проявляется в сдвигах и расщеплениях мессбауэровских линий. Для наблюдения структуры мессбауэровских линий используется эффект Доплера (изменение частоты колебаний или длины волны, воспринимаемой наблюдателем, при движении источника колебаний и наблюдателя относительно друг друга).

Мессбауэровский спектрометр состоит из источника, поглотителя и детектора  $\gamma$ -квантов. Детектор размещается за поглотителем. Источник устанавливается с возможностью перемещения со скоростью  $v$  относительно поглотителя. Поглотитель содержит в основном состоянии те же ядра, которые содержатся в источнике в возбужденном состоянии. При  $v = 0$  испускаемые источником



$\gamma$ -кванты имеют энергию, равную энергии  $\gamma$ -перехода  $E_0$ , поэтому они могут перевести ядра поглотителя из основного состояния в возбужденное (резонансное поглощение). Резонансное поглощение является довольно высоким, поэтому детектор регистрирует относительно небольшое число  $\gamma$ -квантов. Если источнику сообщается скорость  $v$  относительно поглотителя, то при этом энергия  $\gamma$ -кванта меняется на величину  $E = E_0 v/c$ . При достаточно большой скорости  $v$  энергия  $\gamma$ -кванта изменится настолько резко, что в поглотителе уже не будет происходить резонансное поглощение. Как следствие, число  $\gamma$ -квантов, регистрируемых детектором, с увеличением скорости  $v$  возрастает. Таким образом, мессбауэровские спектрометры измеряют зависимость резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов от скорости источника.

Излучение или поглощение гамма-квантов атомными ядрами сопровождается изменением энергии излучения на величину энергии отдачи ядра:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}, \quad (28)$$

где  $E_\gamma$  – энергия гамма-квантов;  $m$  – масса ядра;  $c$  – скорость света.

На положение энергетического уровня атомного ядра влияют электрические и магнитные взаимодействия с окружающими его электронами. О характере этих взаимодействий позволяет судить точное измерение резонансного поглощения с помощью эффекта Мессбауэра.

Важнейшими типами взаимодействий атомного ядра с внеядерными полями являются следующие:

1. электрическое монопольное взаимодействие – взаимодействие ядра с электростатическим полем, создаваемым в области ядра окружающими его элементами;

2. электрическое квадрупольное взаимодействие – взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра (мера отклонения распределения заряда протонов в ядре от сферической симметрии) с неоднородным электрическим полем;

3. магнитное дипольное взаимодействие – взаимодействие ядра с магнитным полем, обычно наблюдаемое в магнито-упорядоченных веществах (ферро-, антиферро-, ферримагнитных).

В результате исследования этих взаимодействий можно получить информацию об особенностях структуры и состава твердых

тел, в частности, о характере химических связей, распределения примесных атомов, а также сведения о диффузионных процессах, связанных с образованием новых фаз.

### Ядерный магнитный резонанс

Явление ядерного магнитного резонанса основано на резонансном поглощении энергии в радиочастотном диапазоне веществом в магнитном поле. Если ядро поместить в магнитное поле  $H_0$ , то взаимодействие поля с ядерным магнитным моментом описывается гамильтонианом  $H = -\mu_N \cdot H_0$ , где  $\mu_N = \gamma \hbar I$  – магнитный момент ядра,  $I$  – спин ядра. Можно записать, что  $H = -g_N H_0 I_z$ , где  $g_N$  – ядерный g-фактор,  $\beta_N = e\hbar/(2Mc)$  – ядерный магнетон Бора,  $\beta_N = 5,05 \cdot 10^{-24}$  эрг/э =  $5,05 \cdot 10^{-27}$  Дж/Т,  $I_z$  – проекция ядерного спина на ось  $z$  (направление магнитного поля). Под влиянием этого взаимодействия ядерные уровни расщепляются на  $2I+1$  подуровней со значениями энергии  $E_m = -\gamma \hbar m_I H_0$ , где  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ ;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение. Так для  $I = 1/2$  ядерный уровень в магнитном поле расщепляется на два с расстоянием по энергии  $h\nu = g_N \beta_N H_0 = \gamma \hbar H_0$ , причем уровень  $m_I = +1/2$  лежит ниже уровня  $m_I = -1/2$ . Заселенности этих состояний будут определяться распределением Больцмана:

$$\frac{N(-1/2)}{N(+1/2)} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{k_B T}\right\} \approx 1. \quad (29)$$

Величина  $\Delta E$  составляет  $10^{-7}$  эВ ( $10^3$  см<sup>-1</sup>) в поле напряженностью  $H_0 = 1$  Тл ( $1$  эВ =  $11\,604$  К =  $8\,065$  см<sup>-1</sup> =  $23,06$  ккал/моль), что дает при комнатной температуре отношение заселенностей  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ . Диапазон возможного поглощения энергии соответствует частоте  $42,58$  МГц, т.е. радиочастотному диапазону энергии, а интенсивность сигнала – разности заселенности уровней.

Применяются два основных варианта ЯМР: ЯМР медленного прохождения и импульсный ЯМР. В спектрометрах медленного прохождения образец помещают в сильное однородное магнитное поле, которое вызывает прецессию спина ядра вокруг направления магнитного поля. Затем через образец пропускают радиочастотное

излучение, сравнимое по энергии с  $\Delta E$ , которое приводит к появлению магнитного поля с напряженностью  $H_1$ .

На рис. 61 изображена схема спектрометра ЯМР с перпендикулярным направлением магнитного поля.

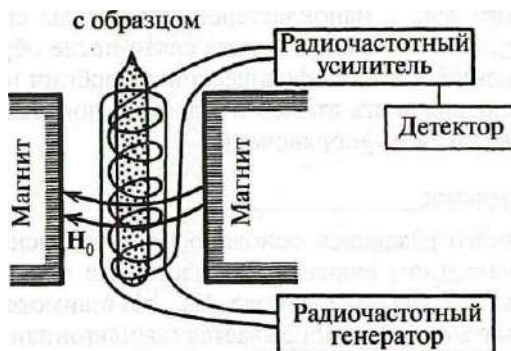


Рис. 61. Схема спектрометра ЯМР: перпендикулярное направление магнитного поля

Когда частота излучения генератора ЯМР равна ларморовской прецессии спина ядра в поле  $H_0$  ( $\hbar\omega = \gamma \hbar H_0$ ), происходит резонанс. Ядро переходит из низшего состояния с  $m_I = +1/2$  в высшее состояние с  $m_I = -1/2$  за счет поглощения частоты ларморовской прецессии  $\hbar\omega = \Delta E$ . Детектор позволяет регистрировать резонансную частоту путем варьирования частоты  $H_1$  или величины магнитного поля  $H_0$ . Наблюдение поглощения возможно из-за разности заселенностей уровней и наличия спин-решеточной и спин-спиновой релаксации временами  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

Возможности ЯМР для характеристики химической связи связаны с тем, что резонансная частота зависит от электронного окружения ядер. Поскольку электроны экранируют ядро, напряженность магнитного поля на ядре  $H_{in}$  зависит от электронной конфигурации и отличается от напряженности приложенного магнитного поля:

$$H_{in} = H_0(1 - \delta), \quad (30)$$

где  $\delta$  – константа экранирования.

На этом эффекте основаны многочисленные применения ЯМР в химии. Для более точного определения положения линии

применяется внутренний стандарт, например тетраметилсилан – ТМС, относительно которого происходит отсчет химического сдвига. В качестве примера на рис. 62 приведен классический спектр ЯМР этанола.



Рис. 62. Спектр ЯМР при различных напряженностях (60 и 100 МГц)

Приняв положение линии ТМС за нуль, измеряется расстояние между максимумами полос  $\Delta D$  (Гц). В соответствии с формулой экранирование различных ядер зависит от напряженности магнитного поля, поэтому для резонанса при частоте 60 МГц требуется другая напряженность магнитного поля, чем для резонанса при частоте 100 МГц ( $\omega = \gamma H$ ). Для того чтобы определить положение полосы для любой напряженности поля, химический сдвиг определяется как  $\delta = A \cdot 10^6$  – фиксированная частота радиочастотного стандарта  $V_0$ .

Таким образом,  $\delta$  вычисляется в миллионных долях (м.д.) и не зависит от частоты радиочастотного излучения. Эти величины измерены для многих соединений и позволяют идентифицировать старые и исследовать новые соединения. Кроме протонного резонанса существует набор ядер с характеристическими частотами:  $^{10}\text{B} - \omega = 4,57$  МГц,  $^{13}\text{C} - \omega = 10,705$  МГц,  $^{19}\text{F} - \omega = 40,05$  МГц,  $^{31}\text{P} - \omega = 17,2$  МГц.

Другой вариант – импульсный ЯМР – называется также спадом свободной индукции. Если через образец пропущен радиочастотный импульс  $H_1 \approx 100 \gg H_0 - \omega_1 / \gamma$ , то локальное поле  $H_0$  меняется от ядра к ядру незначительно, в то время как  $H_m$  практически одинаково на всех ядрах образца. Поэтому сигнал всех ядер будет регистрироваться одновременно. Если длительность импульса ( $10^{-6}$  с)

меньше времени релаксации  $T_2$  (спиновой памяти –  $\tau \sim 10^{-5}$  с), то магнитное поле спадает по закону типа:

$$M = \sin(\gamma H_1 \tau) M_0 \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\}. \quad (31)$$

Таким образом, происходит переход от частотных (энергетических) спектров к временным. Подобный переход наблюдается МС от энергетических мессбауэровских спектров к временным с помощью применения СИ. Аналогичное Фурье-преобразование переводит спектры для импульсного ЯМР в спектры, подобные спектрам ЯМР медленного прохождения.

### Электронный парамагнитный резонанс

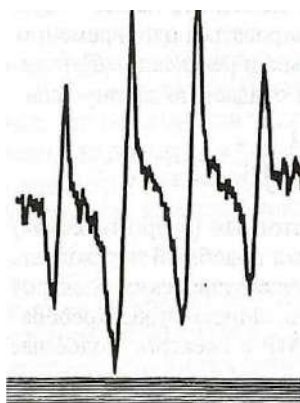
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) представляет собой резонансное поглощение излучения микроволновой частоты атомами, молекулами, кластерами и т.д., обладающими неспаренным электронным спином. Для поверхности твердого тела и кластеров весьма эффективно применение ЭПР для установления электронного состояния атомов и кластеров переходных металлов. ЭПР подобен ЯМР, однако магнитное поле снимает вырождение и расщепляет электронные уровни (эффект Зеемана).

Гамильтониан этого взаимодействия записывается в виде  $H = g\beta HS_z$ , где  $g = 2,0023$  для свободного электрона,  $\beta$  – электронный магнетон Бора  $\beta = eh/(2mc) = 9,27 \cdot 10^{-21}$  эрг/э =  $9,27 \cdot 10^{-24}$  Дж/Т,  $S$  – оператор спина,  $H$  – напряженность магнитного поля. Зеемановское взаимодействие приводит к возникновению электронных уровней энергии  $E_m = g\beta H m_s$ , что для электрона со спином  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$  дает расщепление уровней  $\Delta E = h\nu = g\beta H$ , однако в отличие от ЯМР расположение уровней противоположное из-за противоположного знака протона и электрона ( $m_s = +1/2$  лежит выше  $m_s = -1/2$ ). Ввиду того что величина магнетона Бора для электрона почти на три порядка величины больше ядерного магнетона,  $\Delta E$  для ЭПР при  $H = 1$  Тл составляет  $28\,026$  МГц  $\sim 28$  ГГц, т.е. лежит в микроволновой области энергий. Спектры ЭПР снимаются при фиксированной частоте, задаваемой специальными устройствами – клистродами. Применяются частота  $9,5$  ГГц и напряженность поля  $0,34$  Тл (X-диапазон) или  $35$  ГГц при напряженности поля  $1,25$  Тл

(Q-диапазон). Увеличение частоты ведет к увеличению чувствительности метода как  $\nu^2$ .

Различие в энергиях переходов ЭПР образцов с различной химической связью определяется изменением g-фактора, тогда как в ЯМР принято фиксировать  $g_N$  и вводит константу экранирования.

ЭПР позволяет наблюдать сверхтонкое расщепление спектра за счет взаимодействия спина электрона со спином ядра. На рис. 63 показан в качестве примера спектр метильного радикала  $\text{CH}_3^+$  при 4,2 К.



*Рис. 63. Спектр ЭПР метильного радикала (с применением производной) при 4,2 К*

В отличие от ЯМР в ЭПР применяется производная интенсивности по полю, так что максимум поглощения приходится на наиболее крутую часть пересечения линий с нулевой по интенсивности отметкой.

В спектре сверхтонкой структуры имеются четыре линии, определяемые правилами отбора  $\Delta M_I = 0$ ,  $\Delta M_S = \pm 1$ .

Кроме изотропных спектров ЭПР наблюдаются анизотропные спектры с анизотропным g-фактором. Анизотропия g-фактора возникает в результате взаимодействия спинового момента с орбитальным моментом.

Чрезвычайно информативно изучение формы линий ЭПР. Возможное уширение, обусловленное спин-решеточной релаксацией, происходит за счет взаимодействия парамагнитных ионов с

колебаниями решетки и определяется временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ . С целью уменьшения влияния спин-решеточной релаксации и сужения линии уменьшают температуру измерения.

Другая причина уширения – спин-спиновое взаимодействие и спин-спиновая релаксация со временем  $T_2$ , определяемая как  $(1/R^3) - (1 - \cos^2 \theta)$ , где  $\theta$  – угол между направлением поля и осью симметрии. В этом случае уширение линии может быть уменьшено за счет увеличения расстояния между парамагнитными центрами, т. е. путем разбавления немагнитными ионами.

Быстрые химические процессы также влияют на уширение линий ЭПР, как и ЯМР.

Например, электронный обмен будет приводить к уширению отдельных линий, а затем к их сужению определяемой частотой обмена. Уширение наблюдается для процессов с частотой  $\sim 5 \cdot 10^7$  1/с. Процессы спинового обмена приводят к обменному сужению линии.

Методы ЭПР широко применяются для исследования состояния переходных металлов, которые входят, например, в состав кластерных катализаторов.

## **Инфракрасная спектроскопия**

Инфракрасная спектроскопия – это раздел оптической спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ИК области спектра. Инфракрасная спектроскопия занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Инфракрасная спектроскопия исследует ИК спектры как поглощения, так и излучения. При прохождении ИК излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки. В результате интенсивность ИК излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения. Количественная связь между интенсивностью прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество, дается законом Бугера-Ламберта-Бера. На практике обычно ИК спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты (или длины волны) ряда величин, характеризующих поглощающее

вещество: коэффициент пропускания; коэффициент поглощения; оптическая плотность. Исследование ИК спектров твердых, жидких и газообразных сред обычно производится с помощью различных ИК спектрометров.

Число полос поглощения в спектре ИК излучения, их положение, ширина и форма, величина поглощения определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества и зависят от его агрегатного состояния, температуры, давления и т.д. Поэтому изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИК спектроскопии позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле и др.

Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром ИК спектроскопия широко используется для качественного и количественного спектрального анализа. Изменения параметров ИК спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, при растворении, изменении температуры, давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

### **Дифференциальный терромагнитный анализ (ДТМА)**

Дифференциальный терромагнитный анализ – метод экспрессной диагностики ферромагнитных и некоторых парамагнитных минералов. Сущность метода ДТМА заключается в изучении зависимости магнитных характеристик (в нашем случае – индуктивной намагниченности) от температуры. Физической основой метода ДТМА является наличие у ферромагнитных минералов таких первичных характеристик как точка Кюри и удельная намагниченность, однозначно и функционально связанных с составом и кристаллической структурой минералов и практически независимых от других факторов. Удельная намагниченность является экстенсивным параметром, т.е. зависит от массы магнитоактивного вещества и возрастает пропорционально массе. Значение температуры Кюри определяется только самим фактом присутствия ферромагнитного минерала и его магнитным состоянием. На бланках фиксируются начальная и конечная намагниченность проб в заданном магнитном поле в цифровом выражении, условия записи терромагнитной кривой,



а сама кривая ДТМА выявляет характеристические температуры – точки Кюри, точки фазовых переходов, температуры диссоциации, по которым при двукратном нагреве проб уверенно диагностируются ферри- и парамагнитные минералы. При этом параметры кривых ДТМА оказываются связанными с количеством содержащихся в пробах железосодержащих минералов.

Традиционные методы изучения минералов в применении к ферромагнетикам в маложелезистых объектах мало информативны. Оптическими методами практически диагностируется только магнетит, поскольку большая часть железосодержащих минералов находится в тонкодисперсном состоянии. Кроме того, возникает масса трудностей технического порядка: при изготовлении шлифов зерна высокой твердости, как правило, выкрашиваются. Термическая активность оксидов железа не высока. Из точных методов диагностики наиболее приемлемыми являются рентгенофазовый анализ и ЯГР, но пороговая чувствительность к минералам группы железа этих методов довольно высока (2%). Из-за сильного поглощения магнетит распознается с трудом, а при наличии в пробах самой распространенной в породах магнетит-маггемитовой ассоциации разделить их методом РФА не удастся из-за близости параметров решетки и наложения рефлексов.

Метод ДТМА отличается высокой чувствительностью по магнитному моменту ( $1 \cdot 10^{-3}$  А/м<sup>2</sup>), что соответствует сотым и менее долям процента содержаний по магнетиту, экспрессностью (скорость нагрева варьирует от 25 до 150 град/мин.), информативностью и наглядностью результатов. Масса анализируемой пробы составляет около 100мг, причем не требуется предварительного обогащения исследуемого материала, искажающего реальное соотношение железоминеральных фаз.

Для оценки размера наночастиц ферромагнитных веществ можно использовать магнитные измерения. В этом случае определение размера связано с эффектом супермагнетизма. Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая энергетически выгодна вследствие замыкания магнитных потоков внутри ферромагнетика. При уменьшении размера ферромагнитной частицы замыкания магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. При достижении некоторого критического размера частицы становятся однодоменными и дальнейшее уменьшение их

размера приводит к падению коэрцитивной силы до нуля вследствие перехода в супермагнитное состояние.

Супермагнетизм интересен не только как специфическое магнитное явление, но и как неразрушающий метод определения размера, формы, концентрации и состава частиц выпадающей магнитной фазы, а также распределения частиц по размеру.

Исследования проводятся по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Чувствительность весов по магнитному моменту составляет  $10^{-3}$  А/м<sup>2</sup>, что позволяет исследовать даже слабомагнитные образцы пород в естественном состоянии без предварительного обогащения пробы путем электромагнитной сепарации, искажающей реальное соотношение железосодержащих минералов. Диагностика состава минеральных фаз на кривых ДТМА производится по характеристичным температурным точкам Кюри ферромагнитных минералов, по точкам фазового перехода 2 рода (температурам перестройки кристаллической решетки ферромагнетиков) и по температурам диссоциации железосодержащих немагнитных минералов с последующим окислением продуктов распада и новообразованием ферромагнетиков. Исследованные руды по данным ДТМА, кроме гетита и ферригидрита, содержат такие минеральные фазы как лепидокрокит, сидерит, которые в процессе диссоциации через промежуточный маггемит окисляются до гематита.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия кластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: Комкнига, 2006. – 592 с.
2. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник. /Ю.К. Егоров-Тисменко. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
3. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие. /Н.А. Шабанова, В.А. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
4. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества /под ред. Н.П. Юшкина [и др.]. – СПб.: Наука, 2005. – 581 с.
5. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности/ Д. Вудраф, Т. Делчар, – М.: Мир, 1989. – 564 с.
6. Фостер Л. Наука, инновации и возможности / Л. Фостер. – М: Техносфера, 2008. – 352 с.
7. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств (охрана труда): учеб. пособие для вузов / П.П. Кукин [и др.]. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
8. Липсон Г. Определение структуры кристаллов /Г. Липсон, В. Кокрен. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. – 415 с.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. /А. Гинье. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с.
10. Современная кристаллография: в 4 т. Т. 1. / под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1961. – 384 с.
11. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: справочное руководство /Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1981. – 496 с.
12. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник /Ю.К. Егоров-Тисменко. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
13. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений /В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
14. Лидер В.В. Фазочувствительные рентгеновские методы характеристики конденсированных сред: учебное пособие / В.В. Лидер. – М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2009. – 90 с.

15. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа /М.А. Порай-Кошиц – М.: МГУ, 1960. – 631 с.
16. Чичагов А.В. Рентгенометрические параметры твердых растворов: справочник / А.В. Чичагов, Л.В. Сипавина. – М.: Наука, 1982. – 171 с.
17. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия /Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
18. Шабалин И.Л. Поверхностные и собственно наноструктуры жидких, твердых и газообразных веществ /И.Л. Шабалин. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2009. – 307 с.
19. Нанокластеры и нанокристаллы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.physics.by/e107\\_files/mono/monograf\\_4fed\\_pdf/4fed\\_gl4.pdf](http://www.physics.by/e107_files/mono/monograf_4fed_pdf/4fed_gl4.pdf), свободный.
20. Синтез додекаэдрических нанокристаллов золота [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/perst/2014/14\\_05/14\\_05\\_10.jpg](http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/perst/2014/14_05/14_05_10.jpg), свободный.
21. Оже-спектроскопия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.femto.com.ua/articles/part\\_2/2582.HTML](http://www.femto.com.ua/articles/part_2/2582.HTML), свободный.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АФС – атомно-флюоресцентная  
ААС – атомно-абсорбционная  
АЭС – атомно-эмиссионная  
АСМ – атомно-силовая микроскопия  
ГЦК – гранецентрированная решетка  
ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка  
К.Ч – координационное число  
К.М – координационный многогранник  
МН – молекулярное наслаивание  
ОЦК – объемно центрированная решетка  
ТГ – термогравиметрия  
ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
ЭПР – электронно-парамагнитный резонанс  
ПМЦ – парамагнитные центры  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
ВРПЭМ – электронную микроскопию высокого разрешения  
МС – мессбауэровская спектроскопия  
ОЭС – оже-электронная спектроскопия.  
ЭОС – электронная оже-спектроскопия  
ФОС – фотоэлектронная оже-спектроскопия  
ИОС – ионная оже-спектроскопия  
ПС – переходное состояние  
ППЭ – поверхность потенциальной энергии  
ПРЭМ – просвечивающая растровой электронная микроскопия  
High Resolution Transmission Electron Microscopy  
РЭА – рентгеноэмиссионный  
РАА – рентгеноабсорбционный  
РФА – рентгенофлюоресцентный  
РФЭС – рентгеновскую фотоэлектронную  
СЭМ – сканирующая (растровая) электронная микроскопия  
СТМ – сканирующий туннельный микроскоп  
ССМ – сканирующая силовая микроскопия  
ПСЖ – полисиликат железа  
М – мультиплетность  
Ф.Е – формульная единица  
Э.Я – электронные ядра

ЯМР – ядерный магнитный резонанс  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс  
AFM – Atomic Force Microscopy  
HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy  
TEM – Transmission Electron Microscopy  
PEELS – Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy  
SES – Secondary Electron Spectroscopy  
SFM – Scanning Force Microscopy  
XEDS – X-ray Energy Dispersed Spectroscopy  
STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy  
SEM – Scanning Electron Microscopy

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О КРИСТАЛЛАХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ .....</b>	<b>5</b>
1.1 Свойства кристаллических веществ .....	5
1.2 Симметрия кристаллических многогранников .....	6
1.3 Связь формы кристаллов с характеристиками продуктов .....	15
1.4 Элементы теории строения кристаллов .....	16
1.5 Основные факторы, определяющие структуру кристалла .....	24
1.6 Силикаты в кристаллическом состоянии .....	51
1.7 Неорганические нанокристаллы .....	78
<b>2. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ .....</b>	<b>99</b>
2.1 Особенности термодинамических свойств наносред .....	104
2.2 Классическое и квантовое приближения описания размерных эффектов .....	107
2.3 Структура поверхности наноразмерных материалов .....	108
<b>3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО- И НАНО ОБЪЕКТОВ .....</b>	<b>123</b>
3.1 Методы определения элементного состава .....	123
3.2 Спектроскопические методы .....	126
3.3 Определение атомно-кристаллической структуры дифракционными методами .....	137
3.4 Микроскопические методы исследования .....	141
3.5 Радиоспектроскопические методы .....	150
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>	<b>162</b>
<b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ ..</b>	<b>164</b>

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Талия Зиннуровна Лыгина  
Раиса Евгеньевна Фомина  
Альфия Максutowна Губайдуллина  
Светлана Витальевна Водопьянова*

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ  
И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

*Ответственный за выпуск проф. Р. С. Сайфуллин*



Подписано в печать 29.06.2018

Бумага офсетная

10,5 уч.-изд. л.

Печать ризографическая

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16

9,76 усл. печ. л.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68