

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

М. Д. МИХАЙЛОВ

Химические методы получения наночастиц
и наноматериалов

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2012

УДК 542.06

ББК 32.816я73

Т 41

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного университета
В.М. Смирнов

Доктор химических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного политехнического
университета *И.А. Соколов*

Михайлов М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.

Излагаются физико-химические основы процессов синтеза наночастиц и наноматериалов химическими методами. Приведены основные факторы, влияющие на образование, рост и гибель наночастиц и сформулированы требования к условиям проведения процессов синтеза материалов. Рассматриваются методы синтеза наночастиц в растворах – «мягкая химия», включая сольватермальный, сонохимический и микроволновый синтез. Изложены основные принципы синтеза наночастиц в микрореакторах и типы микрореакторов, получение наночастиц металлов и нанонитей электрохимическими методами. Обсуждаются золь-гель метод для получения монолитных, пористых материалов и тонких пленок, а также метод молекулярного наслаивания для получения сверхтонких наноструктур.

«Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе «152100 Наноматериалы» направления подготовки магистров «Материаловедение наноматериалов и элементов электронной техники». Оно может быть также использовано при обучении студентов направлений подготовки 210600 «Нанотехнология», в системах повышения квалификации и в учреждениях дополнительного профессионального образования.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Михайлов М.Д., 2012

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Предисловие.....	5
Глава 1. Объекты и области применения нанотехнологии.....	6
1.1. Терминология.....	6
1.2. Применение наночастиц, наноструктур и наноматериалов.....	12
Глава 2. Проблемы при получении наночастиц и наноматериалов.....	16
2.1. Подходы к получению наноматериалов.....	16
2.2. Образование и рост наночастиц.....	19
2.2.1. Скорость зародышеобразования. Гомогенное зародышеоб- разование.....	20
2.2.2. Гетерогенное зародышеобразование.....	25
2.2.3. Скорость роста кристаллов.....	29
2.3. Поверхность наночастиц.....	43
2.4. Агломерация и созревание наночастиц.....	51
2.5. Стабилизация наночастиц.....	59
2.5.1. Электростатическая стабилизация.....	60
2.5.2. Полимерная стабилизация.....	70
Глава 3. Процессы получения наночастиц в растворах – «мягкая хи- мия».....	74
3.1. Синтез в микро- и нанореакторах.....	75
3.1.1. Метод обратных мицелл.....	76
3.1.2. Пористые материалы как микро- и нанореакторы.....	85
3.1.3. Синтез наночастиц и наноструктур в микрореакторах.....	112
3.2. Синтез наночастиц в растворах.....	116
3.2.1. Метод горячего впрыска – синтез в неводных средах.....	117
3.2.2. Осаждение из водных растворов.....	125
3.3. Сольвотермальный синтез наночастиц.....	135
3.4. Сонохимический синтез наночастиц.....	143
3.5. Микроволновой синтез наночастиц.....	153
Глава 4. Золь гель синтез наночастиц и наноматериалов.....	159
4.1. Изготовление монолитных образцов	170

4.2. Металл полимерные гели и их применение для получения оксидных наноматериалов.....	173
4.3. Золь-гель синтез неоксидных наночастиц и наноматериалов.....	184
4.4. Получение пленок золь-гель методом.....	191
Глава 5. Получение наночастиц металлов.....	198
5.1. Синтез наночастиц восстановлением ионов металлов.....	199
5.2. Электрохимические методы получения наночастиц и наноструктур.....	214
5.3. Методы получения металлических нанонитей.....	224
Глава 6. Метод молекулярного наслаивания.....	234
6.1. Основы метода.....	234
6.2. Механизм процесса наслаивания.....	239
6.3. Оборудование для молекулярного наслаивания.....	244
6.4. Молекулярное наслаивание, стимулированное плазмой.....	247
6.5. Ионное наслаивание в растворах – метод «слой за слоем».....	250
Библиографический список.....	258

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пособие основано на лекционном материале по учебной дисциплине «Физико-химические основы получения наночастиц и наноструктур», которую изучают студенты, обучающиеся в магистратуре по направлению 152100 «Наноматериалы». Дисциплина с аналогичным содержанием читается для студентов, обучающихся по направлению 210600 «Нанотехнология» по специальности 210602 «Наноматериалы» (специалисты). Острая необходимость написания данного учебного пособия стала понятной после опыта чтения данного курса и знакомства с имеющейся русскоязычной учебной литературой. Связано это с двумя обстоятельствами.

Во-первых, наиболее подробно в литературе обсуждаются особенности свойств и применений наночастиц и наноматериалов. Методам же их получения уделяется внимание гораздо меньше, ограничиваясь обычно фрагментарным обзором. В результате у студента складывается впечатление, что процесс получения нанообъекта задача столь простая, что не заслуживает серьезного внимания. Между тем, именно эта стадия исследования и производства является критической с точки зрения достижения конечного результата.

Во-вторых, нанотехнологии - это область знаний, где число групп исследователей, работающих в данном направлении, растет экспоненциально со временем, также как и число публикаций. Поэтому книги устаревают достаточно быстро, и многие из новых методов не находят в них отражения.

Данное пособие посвящено методам получения наночастиц и нанопокровов химическими методами. Его содержание соответствует государственному образовательному стандарту третьего поколения Дисциплина подобного содержания, но в значительно сокращенном и упрощенном виде, будет также читаться для студентов, проходящих подготовку в бакалавриате по ООП «150100.62. Материаловедение и технологии наноматериалов и наносистем». Поэтому пособие будет полезным и для них. Во второй части планируется рассмотреть физи-

ческие методы получения наночастиц, наноструктур и наноматериалов. К началу изучения дисциплины студенты должны иметь соответствующую подготовку в области химии и физики. В отдельных случаях в пособии даются некоторые фундаментальные представления, относящиеся к физической химии.

Данное пособие не следует рассматривать как справочник или монографию, и тому есть несколько причин. В нем отсутствуют ссылки на оригинальные работы, что естественно для учебного пособия. В учебниках нет ссылок на работу И. Ньютона о всемирном тяготении или на работу Д.И. Менделеева по Периодическому закону. Ссылки на оригинальные статьи приведены лишь в тех случаях, когда рисунки из них воспроизведены в пособии без значительных изменений. Кроме того, конечно же, методы получения наночастиц и нанопокровов не исчерпываются теми, которые приведены в пособии. Область науки и техники, к которой относится данное направление, интенсивно развивается, и новые методы и технологии появляются быстрее, чем возможно обобщать и излагать их. Изучение вновь появившихся методов синтеза наночастиц и технологий создания новых наноматериалов предлагается сделать студентам самостоятельно и изложить их в виде презентации и курсовой работы. Примеры конкретных процессов, приведенных в пособии, не следует рассматривать как готовые рецепты. Они даются для того, чтобы студент смог понять общие принципы каждого из методов, определить его применимость для решения конкретной задачи и спланировать работу, которая должна быть выполнена для его реализации.

ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ

1.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ

Единой точки зрения, что такое нанотехнология, нет. Например, уже с момента возникновения микроэлектроники непрерывно развиваются традиционные технологии: эпитаксия, нанесение пленок и из-

готовление микроструктур на их основе с помощью литографии. Теперь, с уменьшением размеров элементов таких структур до сотен и десятков нанометров их принято относить к нанотехнологиям. Одновременно возникли и развиваются принципиально новые направления техники, которые также относят к нанотехнологии. Например, самосборка бионеорганических композитов, или введение лекарственных препаратов в нанообъекты для улучшения растворимости или доставки лекарства в заданное место. Вместе с тем мнения, основанные на фундаментальном подходе, относят к нанотехнологии нечто, не существующее к настоящему времени, но многообещающее. Примером применения таких технологий является разработка нанороботов, способных к движению в кровотоке или нанороботы, отслеживающие состояние различных органов.

Согласно официальным документам нанотехнология определяется как совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Нанотехнология может быть определена как мультидисциплинарная дисциплина, которая рассматривает разработку, производство и применение наноматериалов и наноструктур. Согласно такому представлению, научные основы нанотехнологии рассматривают фундаментальные вопросы специфических физических и химических свойств наноматериалов и наноструктур и методов их получения. Соответственно, нанотехнология занимается материалами и системами, структура и свойства которых характеризуются принципиально новыми и улучшенными физическими, химическими и биологическими свойствами, обусловленными их нанометровыми размерами.

Отличительным признаком нанотехнологии является то, что размер объектов, с которыми она оперирует, лежит в области от еди-

ниц до десятков нанометров. На рис. 1 приведены размеры типичных структур, с которыми имеет дело нанотехнология.

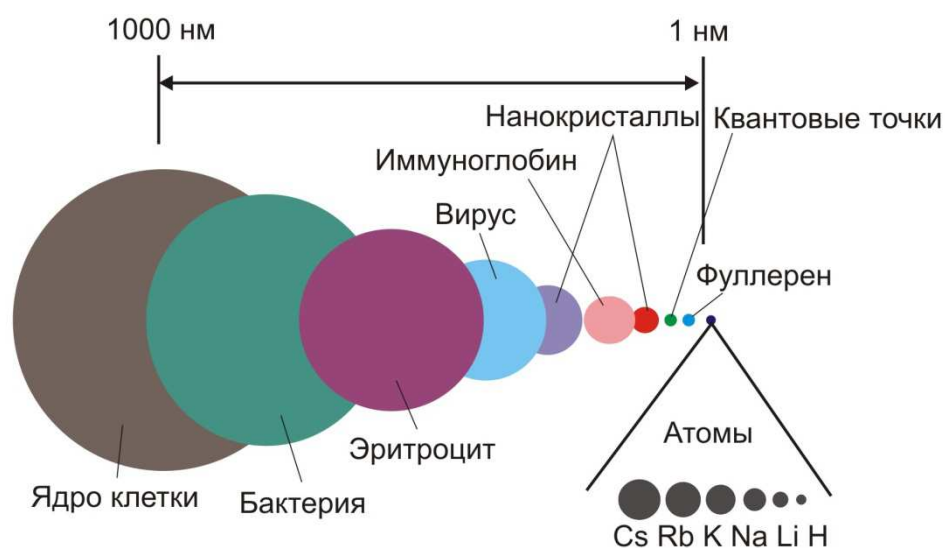


Рис. 1. Размеры типичных объектов в нанотехнологии.

(R. Booker, E. Boysen. Nanotechnology for dummies. Wiley, 2006. 387p.)

Понятно, что для того, чтобы успешно развивать нанотехнологию, синтез наноматериалов и наноструктур является критической стадией, которая определяет прогресс этой быстро развивающейся отрасли.

Хотя нанотехнология относится к недавно появившимся отраслям промышленности, исследования в этой области ведутся давно. Изучение и производство многих материалов, таких как коллоидные дисперсии, металлические и полупроводниковые квантовые точки, дисперсные катализаторы является традиционными областями материаловедения. Реально развитие нанотехнологии стало возможным с появлением и широким распространением средств, позволяющих увидеть и управлять процессами в наномасштабе и углублением понимания процессов, происходящих в наномире. Внедрение этих технических средств в промышленности, прежде всего в полупроводниковой, сделало возможным постоянное уменьшение размеров электронных элементов, что выражается в хорошо известном законе Мура об уменьшении вдвое размера транзистора каждые восемнадцать ме-

сяцев (рис. 2). В результате на сегодняшний день транзистор представляет собой устройство нанометрового размера.

Окраска фарфора в красный цвет наночастицами золота была получена в Китае более тысячи лет назад. Коллоидные растворы золота были впервые приготовлены Фарадеем в 1857 г. восстановлением хлорида золота белым фосфором и оставались стабильными в течение почти ста лет. В более поздние годы наночастицы золота стали применять в медицине для диагностики и лечения онкологических заболеваний.

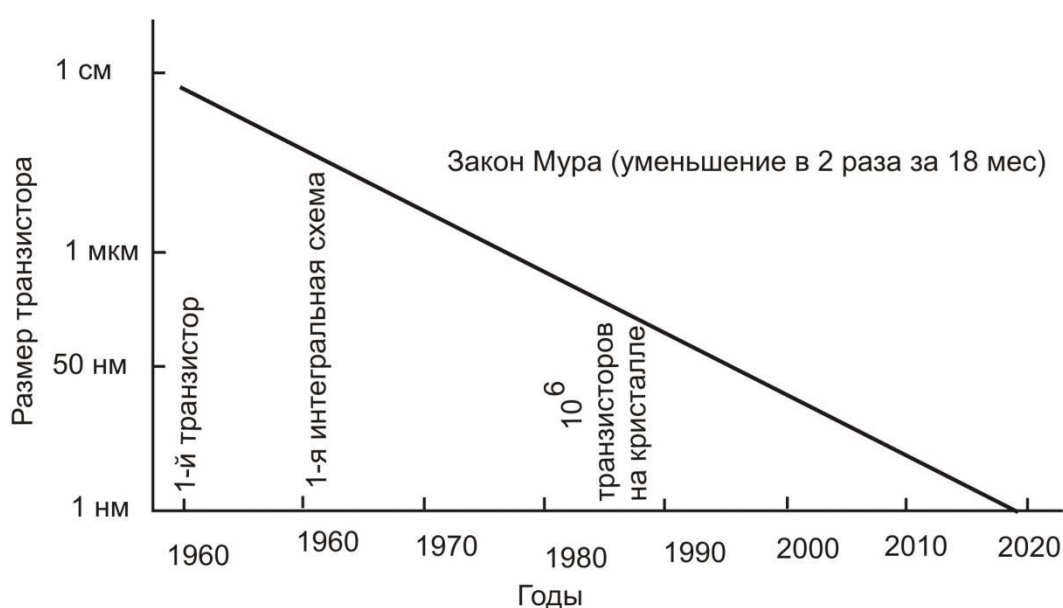


Рис. 2. Иллюстрация закона Мура – уменьшение размера транзистора в течение последних 50 лет

Специфические свойства наночастиц также известны достаточно давно. Так, например, особые оптические свойства полупроводниковых квантовых точек известны более 25 лет на примере нанокристаллов, находящихся в матрице стекла. На рис. 3 приведены спектры поглощения стекол, содержащих наночастицы хлорида меди. В спектрах видны полосы поглощения, обусловленные переходами электрона из валентной зоны в состояние экситона (связанной электронно-дырочной пары). Положение максимума полос экситонного поглощения зависит от размера нанокристаллов – при уменьшении размера они сдвигаются в область больших энергий фотона. При уменьшении

размера нанокристаллов происходит также заметное уширение полос поглощения.

Длина в 1 нм соответствует 5 атомам кремния, вытянутым в линию. Малый размер частиц позволяет достичь большего разнообразия свойств в одном и том же объеме.

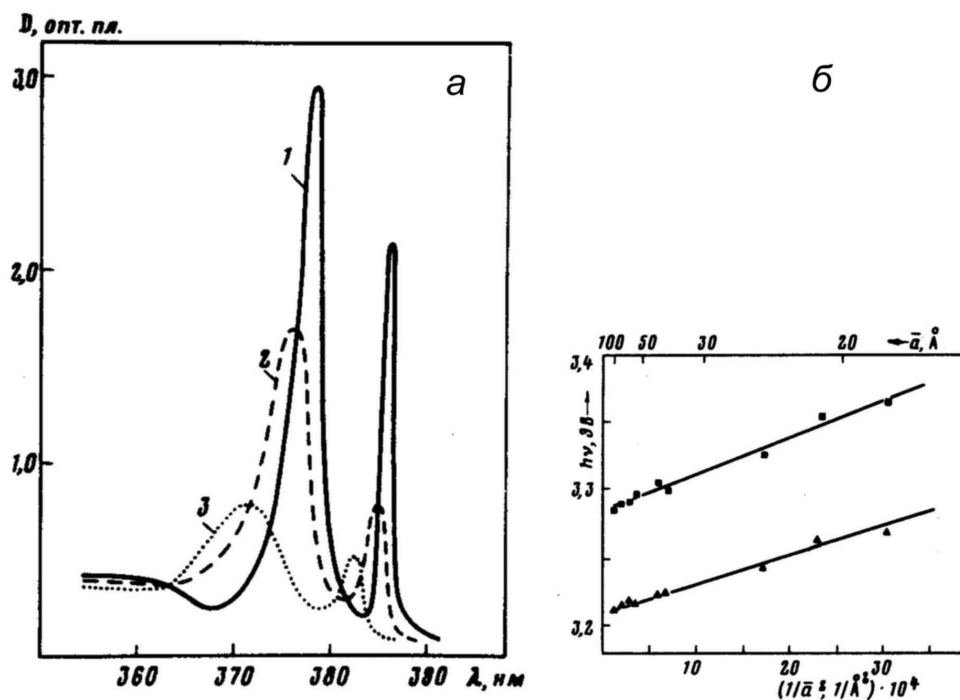


Рис. 3. Спектры поглощения нанокристаллов хлорида меди в фотохромном стекле (а) и зависимость положения экситонной полосы от размера нанокристаллов (б). Размер кристаллов (нм) определен по данным рассеяния рентгеновских лучей 1 – 31; 2 – 10; 3 – 2.5. (А.И. Екимов, А.А. Онушенко. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ.1981. т. 34. № 6. с. 363 - 366)

Вместе с тем, переход от материалов с размером частиц единицы и десятки микрометров к частицам нанометровых размеров означает не просто миниатюризацию элементов, поскольку физические и химические свойства вещества в нанометровом масштабе существенно отличаются от свойств макроскопических материалов. Например, кристалл нанометрового размера характеризуется меньшей температурой плавления, чем макроскопический кристалл. Параметры кри-

сталлической решетки также изменяются, поскольку вкладом поверхности в энергию решетки нанокристалла пренебречь нельзя.

Многие коллективные физические свойства, такие как ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, могут существенно изменяться и даже исчезать при уменьшении размера кристалла до единиц нанометров. При переходе к нанометровым размерам частиц изменяются и химические свойства вещества.

Нанообъекты могут быть классифицированы по принципу конечного продукта, полученного тем или иным способом.

Кластеры – совокупность атомов (обычно < 100), окруженных оболочкой лигандов. Их получают химическим синтезом в растворах или конденсацией из газовой фазы, и они могут рассматриваться как очень большие комплексы. Наиболее характерно образование кластеров со связями металл-металл для соединений металлов платиновой группы и тяжелых переходных металлов, таких как молибден и вольфрам. В химии кластеры известны достаточно давно и являются объектом, переходным между молекулой и наночастицей.

Коллоиды – дисперсные системы (растворы), содержащие твердые частицы размером от 1 до 1000 нм. Методы их получения основываются на осуществлении реакций в растворах таким образом, чтобы предотвратить рост частиц до макроразмеров и их коагуляцию.

Наночастицы – изолированные частицы твердого вещества размером от 1 до 100 нм. Вещество при этом может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Способы получения наночастиц выбираются таким образом, чтобы предотвратить рост частиц и их агломерацию (слипание).

Нанокристаллы – монокристаллические наночастицы.

Квантовые точки иногда выделяют как самостоятельный класс нанообъектов. Это наночастицы, в которых проявляются размерные квантовые эффекты. Квантовые точки наиболее характерны для металлов и для полупроводников, когда размер наночастиц становится сопоставимым с какой либо характерной длиной, например, длиной

волны электрона, или когда число валентных электронов становится малым для образования энергетических зон, подобных зонам макрокристалла.

Наноматериалы (нанофазные или нанокристаллические материалы) – компактные материалы, в состав которых входят наночастицы (3D), тонкие пленки (1D) или нанонити (2D). Это могут быть материалы, построенные исключительно из наноблоков, например, нанокерамика или нанометалл, или материалы, в которых нанобъекты распределены в матрице другого вещества, например, в стекле или полупроводниковом кристалле. Главной особенностью наноматериалов является решающая роль многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основы для существенного изменения свойств твердых тел. Изменение свойств может быть достигнуто как путем модификации структуры и электронного строения материала, так и в результате новых возможностей легирования элементами независимо от их химической природы и размеров атомов. В соответствии с этими принципами размер зерен (L) в наноматериалах должен быть в интервале нескольких нанометров, когда доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет примерно 50 % и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения $3s/L$, где s — ширина приграничной области вблизи поверхности; при разумном значении $s \approx 1$ нм 50 %-я доля достигается при $L = 6$ нм.

1.2. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

В данном разделе мы перечислим только некоторые из уже реализованных или потенциальных областей применения наночастиц, наноструктур и наноматериалов.

Можно понять потенциальные области применения, анализируя научные и патентные публикации в выбранной области знаний. Такой анализ по публикациям в области нанотехнологий выполнен агентством Томпсон-Рейтер. Результаты анализа числа публикаций и ссылок на них позволяют построить карту исследований, приведенную на

рис. 4. Она показывает, что исследования в области нанотехнологий основываются на фундаментальных достижениях физики и химии и, в меньшей степени, биологии.

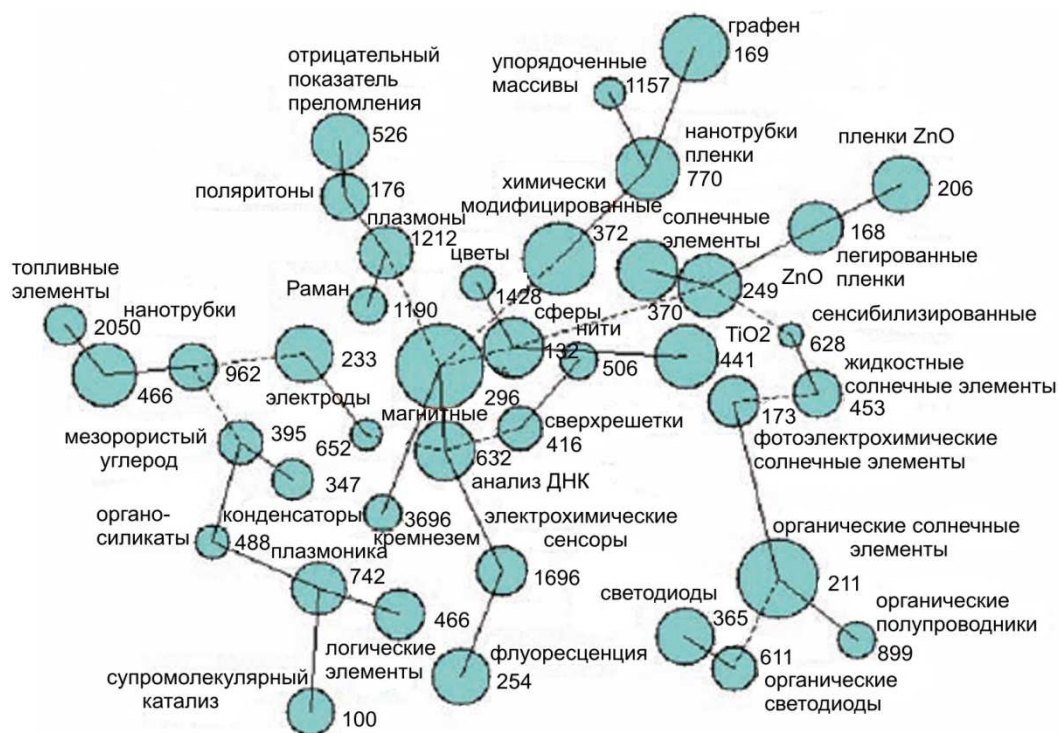


Рис. 4. Карта взаимосвязи различных областей исследований в области нанотехнологий. Размер кружков пропорционален числу публикаций в данном направлении, числа – количество ссылок на работы в данном направлении. Линии между кружками показывают взаимосвязь между областями (J. Adams, D.Pendlebury. Global Research Report. Materials Science and Technology. Leeds. Thomson Reuters. 2011. 16 p.)

Биология и медицина. Применение наноматериалов в практической медицине является быстро развивающимся направлением. Одно из таких направлений – создание на их основе наноустройств для улучшения терапии и диагностики. Такие устройства получили название нанороботов. Нанороботы будут способны доставлять в тре-

буемую область терапевтические средства, детекторы или защитные средства.

В фармацевтике перспективным считается использование наночастиц для доставки лекарства к больному органу. Для этого молекулы лекарств прививаются к поверхности инертных наночастиц. В результате модификации поверхности наночастицы становятся растворимыми в крови и способными проникать сквозь клеточные мембраны. Это облегчает процесс доставки лекарств к пораженным клеткам, требующим лечения (более 50% разрабатываемых в мире лекарств не находят применения из-за их низкой растворимости). Новейшие разработки в области косметологии и косметической химии также включают широкое использование наночастиц.

Люминесцентные наночастицы могут применяться в качестве меток, позволяющих следить за процессами связывания биологически активных молекул, привитых к поверхности наночастиц с целевыми молекулами в организме, свидетельствующими о наличии заболевания. Тем самым возможна локализация очага заболевания или установление его факта.

Наночастицы используются в медицине в качестве меток, позволяющих проследить местонахождение диагностических средств в организме или локализации воздействия на очаг заболевания (фототерапия, магнитные свойства, ядерный магнитный резонанс, радиоактивность и т. п.).

Конструкционные наноматериалы. Многие свойства материалов зависят от размера зерна и структуры межзеренных границ. Например, в керамике уменьшение размера зерна и улучшение его кристалличности ведет к повышению прочности керамики и изменению других свойств. Уменьшение размера кристаллов исходных порошков, из которых спекается керамика, позволяет понизить температуру спекания и повысить плотность керамики за счет уменьшения ее пористости вплоть до нуля. Применение нанопорошков позволило соз-

дать керамику, неотличимую по оптическим свойствам от свойств монокристалла, например лазерную керамику.

Нанофазные металлы и сплавы имеют твердость во много раз превосходящую твердость обычных микрокристаллических металлов и сплавов. Применение наночастиц перспективно для создания новых видов неорганических и гибридных органо-неорганических покрытий. Для их получения коллоидные растворы наносятся на твердую поверхность обычным распылением, подобно краскам. После высыхания образуются пленки, например, металлов, оксидов, нитридов и т. п.

Перспективно применение наночастиц в качестве наполнителей в полимерах для получения нанокомпозитов. Введение наночастиц существенно изменяет реологические свойства полимеров, их газопроницаемость и оптические свойства.

Окружающая среда. Солнечные батареи – более эффективные и более дешевые по сравнению с кремниевыми. Применение наночастиц в перспективе позволяет печатать солнечные элементы большой площади, используя стандартные полиграфические технологии.

Фотокатализ: под действием солнечного или УФ света на поверхности полупроводниковых наночастиц происходит окисление органических веществ, присутствующих в воздухе. Развитая поверхность наночастиц и возможность ее химической модификации способствуют получению более эффективных фотокаталитических систем для очистки воды и воздуха.

Системы очистки: наночастицы обладают повышенной реакционной способностью. Например, частицы Fe и Zn реагируют с хлорорганическими веществами с образованием нетоксичных соединений. Эта особенность наночастиц позволяет разрабатывать эффективные системы очистки воды.

Наночастицы обладают повышенной адсорбционной емкостью и часто способны расщеплять адсорбированные молекулы на более

простые компоненты. Данное свойство наночастиц можно использовать для детоксикации различных сред.

Запись и хранение информации. Благодаря малому размеру частиц возможно создание надписей размером в единицы нм. Уменьшением размеров отдельных магнитных частиц достигается повышение плотности магнитной записи информации. Уникальные свойства двумерных и трехмерных совокупностей наночастиц и наноструктур позволяют в принципе создавать новые типы компьютеров – химические и оптические компьютеры.

Катализаторы. Увеличение площади поверхности катализатора всегда являлось актуальной задачей химической технологии для процессов гетерогенного катализа. Химическая модификация поверхности наночастиц позволяет управлять их каталитической активностью. Кроме того, каталитические свойства частиц зависят от их размера. Например, золото в микрокристаллическом состоянии не обладает сколько-нибудь заметной каталитической активностью, в то время как нанокристаллы золота могут применяться как катализатор во множестве процессов органического синтеза.

Среди других применений наночастиц и наноматериалов следует отметить получение пигментов с необычными свойствами, на основе которых получают, например, самоочищающиеся краски, краски типа «металлик» или «хамелеон» и т. п. Нанокompозитные материалы с высокой ионной проводимостью и нанопористые материалы применяются для разработки высокоэффективных гальванических элементов. Области возможного применения наночастиц и наноматериалов постоянно расширяются, поэтому в настоящий момент весьма затруднительно привести исчерпывающий список применений наноматериалов.

ГЛАВА 2. ПРОБЛЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛОВ

При получении наноматериалов применяемые методы должны решить следующие проблемы:

1. Наночастицы и наноматериалы характеризуются большой величиной площади поверхностей раздела. Поэтому при синтезе необходимо обеспечить устойчивость системы с гигантской поверхностной энергией.

2. Часто одной из решаемых задач является получение материала с требуемым размером кристаллов, узким распределением по размерам частиц, необходимой морфологией, химическим составом и микроструктурой.

3. Полученный материал, если не приняты специальные меры, неустойчив относительно процессов, приводящих в конечном итоге к укрупнению частиц или кристаллов. Поэтому необходимо обеспечить устойчивость материала к нежелательной агломерации или слипанию после окончания процесса синтеза.

Существуют два очевидных подхода к синтезу наноматериалов и изготовлению наноструктур – «сверху вниз» и «снизу вверх». Методы «сверху вниз» основаны на уменьшении размера исходных частиц измельчением, травлением и т. п. Размол вещества с помощью мельниц или травление в литографии являются типичными примерами получения наноматериала методом «сверху вниз». Основной проблемой получения наноматериалов методами уменьшения является ухудшение структуры поверхности нанообъектов вследствие образования дефектов. Например, при изготовлении объектов методом литографии в объекте наблюдаются заметные кристаллографические повреждения. Границы фазы при этом не гладкие и содержат большое количество примесей и дефектов. Эти дефекты оказывают существенное влияние на свойства наноматериала, поскольку отношение поверхности к объему у наноматериалов существенно. Так, например,

проводимость наноструктур снижается из-за рассеяния носителей заряда на дефектах структуры. Тем не менее, методы получения наноструктур уменьшением размера остаются широко используемыми для получения наноструктур и наноматериалов благодаря высокой производительности и повторяемости процессов.

Методы получения «снизу вверх» – синтез или сборка нанообъектов из атомов и молекул. Применяемые методы синтеза, приводящие к возникновению и росту нанообъектов, как правило, не новы. Например, получение коллоидного раствора гидроксида железа гидролизом соответствующей соли – пример хорошо известного, описанного в учебниках, метода получения наночастиц. Второй пример – получение наночастиц (золя) золота восстановлением его соли. Типичный синтез подобных материалов происходит путем присоединения к наночастице атома за атомом, молекула за молекулой или кластер за кластером. Примерами этого метода синтеза является производство солей и монокристаллов, нанесение тонких пленок и т. д. В органической химии синтез полимера является типичным примером синтеза «снизу вверх». Различные способы синтеза одного и того же материала могут приводить к получению материалов, различных по химическому составу, по кристалличности и микроструктуре из-за различий в кинетике процессов.

Методы получения наноматериалов могут быть также сгруппированы по признаку среды, в которой происходит рост нанообъектов:

1. Процессы роста наноматериалов происходят с использованием газовой фазы. Необходимый компонент переводится в газовую фазу путем испарения, распыления, сжигания и т. п. Образование наночастиц происходит в результате конденсации или химических реакций между компонентами газовой фазы. Методы включают в себя также различные способы разложения летучих исходных соединений (прекурсоров). Прекурсоры могут реагировать между собой при нагревании или плазменном возбуждении смеси газов. Во многих случаях прекурсоры могут подвергаться пиролизу (термическому разло-

жению) или разлагаться при воздействии плазмы или мощного лазерного излучения. Для получения тонких слоев используют поток частиц (атомов или молекул), направляемых на подложку, на которой они конденсируются. Возможно также формирование независимых атомных пучков, которые при столкновении на подложке образуют соединения, стехиометрия которых соответствует соотношению потоков атомов.

2. Рост наночастиц в жидкой фазе за счет химических реакций обмена, разложения, полимеризации, кристаллизации и т. п. В жидкой фазе могут быть выращены также нанослои различных материалов, а также более сложные образования, например нити, диски и т. п.

3. Твердофазные процессы, например распад твердого раствора на отдельные фазы, выделение нанокристаллов при термообработке стекол и керамик. Возможны также фотохимические процессы в твердых веществах, например, в полимерах, в результате которых происходит образование новой фазы.

4. Гибридные методы, использующие химические процессы на границе раздела фаз.

2.2. ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ НАНОЧАСТИЦ

Наночастицы возникают и растут в результате протекания процессов фазового превращения. Возникновение новой фазы происходит из-за стремления системы перейти в более устойчивое состояние. Движущей силой процесса является пересыщение – разность химических потенциалов компонентов в новой и старой фазах. В условиях равновесия имеет место равенство химических потенциалов компонента в фазе 1 и фазе 2:

$$\mu_1^e(P, T, c) = \mu_2^e(P, T, c), \quad (1.1)$$

где надстрочные индексы означают отнесение значений к состоянию равновесия.

Пересыщение в системе может быть обусловлено отклонением от равновесия в такие условия, когда одна из фаз системы становится

неустойчивой ее превращение в другую, что соответствует пересыщению:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_2^e > 0 \quad (1.2)$$

Примером является концентрационное пересыщение, когда раствор становится пересыщенным относительно насыщенного раствора с концентрацией C_s :

$$\Delta\mu = (\mu_2^0(P, T) + RT \ln C) - (\mu_2^0 + RT \ln C_s) = RT \ln \frac{C}{C_s} \quad (1.3)$$

Аналогичным образом при повышении давления пара величина пересыщения измеряется относительно давления насыщенного пара:

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_s} \quad (1.4)$$

При кристаллизации жидкости, которая происходит при ее переохлаждении ниже температуры плавления, величина пересыщения равна:

$$\Delta\mu = \Delta H_m - T\Delta S_m \approx \Delta H_m - T \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}, \quad (1.5)$$

где ΔH_m , ΔS_m , T_m – энтальпия, энтропия и температура плавления, соответственно, $\Delta T = T_m - T$ – переохлаждение.

2.2.1. Скорость зародышеобразования. Гомогенное зародышеобразование

При равновесии или в процессе фазового перехода имеет место сосуществование двух фаз с границей раздела между ними. Возникновение новой фазы внутри старой не может произойти в результате непрерывного изменения структуры. В исходной системе можно указать центры, в которых превращение прошло, а в остальной части – нет. Таким образом, можно определить области, за счет роста которых происходит увеличение доли объема, занимаемого превращенной фазой. Соответственно, имеют место два процесса, обуславливающих фазовое превращение: зарождение (зародышеобразование, нуклеация) и рост новой фазы. Стабильные зародыши новой фазы возникают в

результате тепловых флуктуаций упорядоченности структуры. Пересыщенная фаза является метастабильной по отношению к возникновению в ней центров кристаллизации. Метастабильность в данном случае означает наличие энергетического барьера, который можно вычислить следующим образом.

Движущей силой фазового превращения является разность свободных энергий системы в ее конечном и начальном состояниях.

$$\Delta G_V^{1-2} = G_1 - G_2 < 0 \quad (1.6)$$

Изменение свободной энергии при образовании зародыша новой фазы в старой фазе, например, кристаллического зародыша в растворе мы можем представить как сумму двух слагаемых – изменения объемной составляющей и изменения, обусловленного возникновением поверхности раздела фаз.

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V^{1-2} + 4\pi r^2 \gamma, \quad (1.7)$$

где ΔG_V^{1-2} отнесено к единице объема новой фазы, r – радиус зародыша, γ – удельная поверхностная энергия.

Основным приближением, с учетом которого записано уравнение, является то, что малый зародыш, который может включать в себя всего несколько атомов, рассматривается как макроскопическая частица, характеризующаяся соответствующими параметрами. При этом граница раздела между фазами описывается как правильная геометрическая поверхность.

При малых r второе слагаемое в уравнении (1.7) растет с ростом размера зародыша быстрее, чем первое. Поэтому для пересыщенной фазы зависимость изменения свободной энергии от размера новой фазы проходит через максимум (см. рис. 5). Это означает, что образование новой фазы становится выгодным только начиная с некоторого ее критического размера.

Зародыш новой фазы минимального размера, рост которого термодинамически выгоден, принято называть критическим зародышем, а его размер – критическим размером.

Размер критического зародыша может быть найден из условия равенства нулю первой производной функции (1.7).

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_V^{1-2} + 8\pi r \gamma = 0 \quad (2.8)$$

Соответствующая этому величина энергетического барьера (работа образования критического зародыша) может быть найдена при подстановке выражения (2.9) в (1.7)

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_V^{\text{жс-к}})^2} \quad (2.10)$$

Определим скорость зародышеобразования I как число зародышей размером более критического, возникающих в единицу времени в единице объема старой фазы.

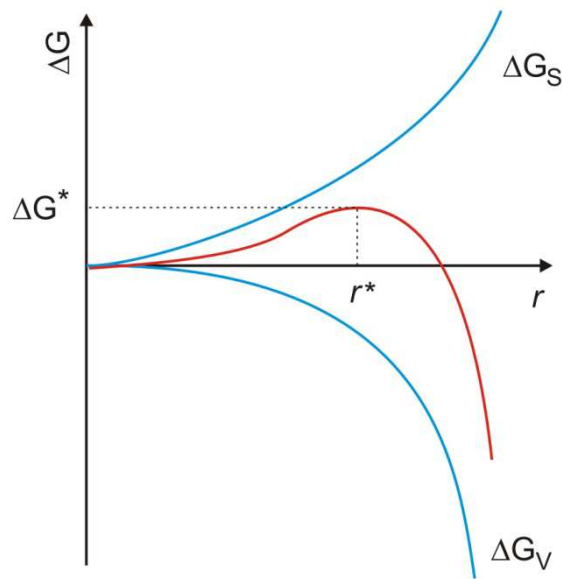


Рис. 5. Зависимость изменения свободной энергии системы от размера зародыша новой фазы

Радиус критического зародыша:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V^{1-2}} \quad (2.9)$$

Для расчета I необходимо принять соблюдение принципа детального равновесия – время установления равновесия между зар-

дышами разного размера достаточно мало и скорость зародышеобразования много меньше, чем скорость изменения размера зародышей. Это означает, что в системе имеет место набор равновесий между зародышами разного размера

$$\begin{aligned} A_1 + A_1 &= A_2 \\ A_2 + A_1 &= A_3 \\ A_3 + A_1 &= A_4 \\ &\dots\dots\dots \\ A_{n-1} + A_1 &= A_n^* \end{aligned}$$

Если A_n^* – критический зародыш, то скорость присоединения к нему еще одного атома (молекулы) равна скорости зародышеобразования. Принцип детального равновесия означает, в данном случае, что все процессы, записанные выше, находятся в состоянии равновесия.

Считая, что концентрация зародышей критического размера равна равновесной, концентрация зародышей критического размера N_r :

$$N_r = N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad (2.11)$$

где N – концентрация частиц (атомов или молекул) в единице объема старой фазы. Равновесие присоединения следующего атома к критическому зародышу

$$A_n^* + A_1 = A_{n+1} \quad (2.12)$$

смещено в сторону образования зародыша размером больше критического. Скорость этого процесса, согласно закону действующих масс, пропорциональна произведению концентрации частиц на границе раздела фаз N_S на концентрацию зародышей критического размера:

$$I = \frac{kT}{h} N_S N_r \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right) \quad (2.13)$$

где ΔG_A – энергия активации процесса переноса частицы из старой фазы в новую. Эта величина является скоростью зародышеобразования – числом зародышей сверхкритического размера, возникающих в

единице объема жидкости за единицу времени. Здесь необходимо ввести поправку на то что в процессе перехода зародышей в область размеров, превышающих критический, участвуют все зародыши критического размера, свободная энергия которых отличается от максимальной менее, чем на kT (рис. 6). Их число называется множителем Зельдовича Z , уравнение (2.14), и на него следует умножить скорость зародышеобразования в уравнении (2.13).

$$Z = \Delta n^* = 2 \left(\frac{3kTn^{*2}}{\Delta G^*} \right)^{1/2}, \quad (2.14)$$

где n^* – число атомов или молекул в критическом зародыше.

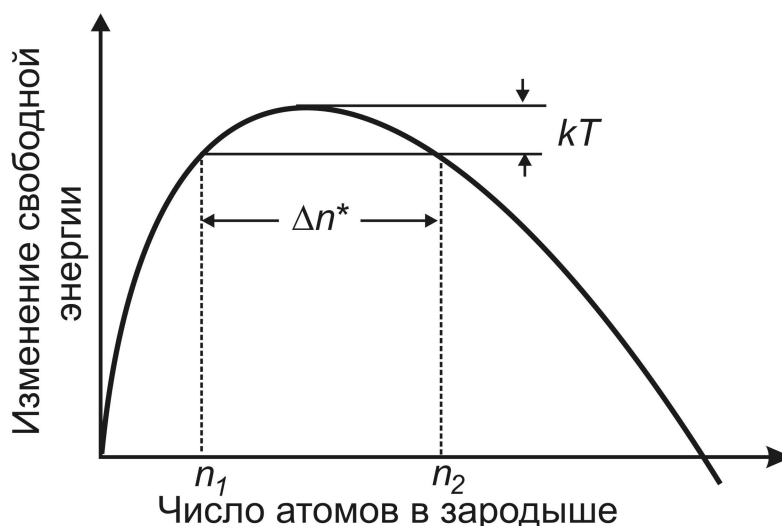


Рис. 6. Пояснение смысла множителя Зельдовича

Температурная зависимость скорости зародышеобразования определяется выражением экспоненциального вида:

$$I = \frac{2NN_S kT}{h} \left(\frac{3kTn^{*2}}{\Delta G^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Предэкспоненциальный множитель сравнительно слабо зависит от температуры. Два энергетических барьера ΔG^* и ΔG_A в уравнении (2.15) принято называть термодинамическим и кинетическим барьером, соответственно.

Величина термодинамического барьера зародышеобразования равна:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_V^{1-2})^2} \quad (2.16)$$

Высота термодинамического барьера зависит от пересыщения: чем больше пересыщение, тем ниже барьер. Его значение велико при малых пересыщениях, поэтому для того, чтобы зародышеобразование стало возможным, пересыщение должно быть высоким.

Кинетический барьер по смыслу – энергия активации перескока частицы из состояния равновесия в одной фазе в состояние равновесия в другой. Обычно принимают, что эта величина совпадает со свободной энергией активации вязкого течения

$$\Delta G_A \approx \Delta G_\eta$$

Кинетический барьер имеет значительную высоту только тогда, когда вязкость среды высока, например, при кристаллизации из жидкости при низкой температуре. Для обычных реакций в растворе и в газовой фазе значение соответствующей экспоненты близко к единице и для кинетики кристаллизации имеет значение только термодинамический барьер зародышеобразования.

2.2.2. Гетерогенное зародышеобразование

Рассмотренный выше процесс зародышеобразования называют гомогенным, т.к. зародыш возникает в первоначально гомогенной среде. Зародышеобразование стимулируется также посторонними примесями, присутствующими в расплаве, и стенками сосуда, в котором он находится. Этот процесс гетерогенного зародышеобразования является нежелательным при получении стекла, но широко используется при росте кристаллов и при эпитаксиальном росте слоев, который будут обсуждаться в других разделах курса.

Для описания закономерностей гетерогенного зародышеобразования рассмотрим сначала макроскопическую каплю жидкости на некоторой поверхности. Ее равновесной формой является поверхность

сферы. Когда капля жидкости помещается на подложку, ее форма и размер будут определяться взаимодействием жидкости с подложкой. Рассмотрим сегмент сферы с радиусом кривизны r на подложке (рис. 7). Проекция радиуса на подложку равна $r \sin \theta$, где θ – угол смачивания или краевой угол. Угол смачивания характеризует взаимодействие жидкости с подложкой.

Площадь поверхности капли, находящейся в контакте с жидкостью равна:

$$\Sigma_{жс} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (2.17)$$

Аналогично, площадь поверхности капли, находящейся в контакте с кристаллом:

$$\Sigma_{жс-кр} = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (2.18)$$

Соответственно, поверхностная энергия капли выражается уравнением:

$$\Phi = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \gamma_{жс} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\gamma_{жс-кр} - \gamma_{кр}) \quad (2.19)$$

Объем шарового сегмента равен:

$$V_{жс} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (2.20)$$

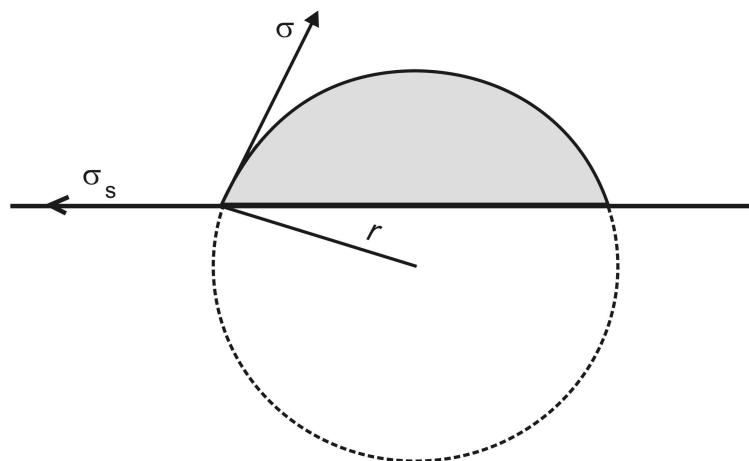


Рис. 7. Форма капли жидкости на поверхности твердого тела

Объем капли постоянен независимо от ее формы, и значит изменение объема при изменении ее формы равно нулю.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{\theta} dr + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_r d\theta = 0 \quad (2.21)$$

Из (17) и (18) выражаем dr

$$dr = - \frac{(1 + \cos \theta) \sin \theta}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)} r d\theta \quad (2.22)$$

Условие минимума поверхностной энергии

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{\theta} dr + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right)_r d\theta = 0 \quad (2.23)$$

Из условия $dV_{жс}=0$ находим изменение dr . Подставляя его в выражение для $d\Phi$ и приравнявая последний к нулю, получим условие минимума поверхностной энергии, которое носит название уравнения Юнга:

$$\gamma_{кр} = \lambda_{жс-кр} + \gamma_{жс} \cos \theta \quad (2.24)$$

Если капля на поверхности – зародыш новой фазы, то изменение термодинамического потенциала при образовании зародыша

$$\Delta G = V_{жс} \Delta G^{1-2} + \Phi \quad (2.25)$$

Подставляя все величины, получим зависимость работы образования зародыша новой фазы от его размера:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \frac{\Delta G^{1-2}}{v_{жс}} + 2\pi r^2 \gamma_{жс} (1 - \cos \theta) - \pi r^2 \gamma_{жс} \sin^2 \theta \cos \theta \quad (2.26)$$

Дифференцируя его по r и приравняв производную к нулю, получим выражение для радиуса критического зародыша

$$r^* = \frac{2\gamma_{жс} v_{жс}}{\Delta \mu} \quad (2.27)$$

Уравнение (2.27) показывает, что размер критического зародыша не зависит от контактного угла. Последнее может быть понятно, если вспомнить, что давление пара, например, а значит и пересыщение, зависят только от кривизны поверхности, а не от того является капля полной сферой или нет.

Подставив значение радиуса критического зародыша в выражение для изменения свободной энергии, получим величину термодинамического барьера образования критического зародыша жидкости на твердой поверхности

$$\Delta G_{гет}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 v_{ж}^2}{\Delta\mu^2} \phi(\theta) = \Delta G_{гом}^* \phi(\theta), \quad (2.28)$$

где подстрочные индексы при ΔG относятся к гетерогенному и гомогенному зародышеобразованию, соответственно. Эта величина отличается от термодинамического барьера гомогенного зародышеобразования множителем $\phi(\theta)$, зависящим от величины контактного угла, и называемым функцией смачивания. Функция смачивания равна:

$$\phi(\theta) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (2.29)$$

Она меняется от 0 до 1 при изменении контактного угла от 0 до π . В случае полного смачивания термодинамический барьер образования критического зародыша будет равен нулю, а при полном отсутствии смачивания, поверхность твердого тела не будет влиять на величину термодинамического барьера зародышеобразования.

Функция смачивания может быть записана также через отношение объемов

$$\phi(\theta) = V^* / V_0, \quad (2.30)$$

где V_0 – объем полной сферы, в которую вписан зародыш. Тогда для термодинамического барьера зародышеобразования справедливо соотношение

$$\Delta G_{гет}^* = \Delta G_{гом}^* \frac{V^*}{V_0} \quad (2.30)$$

Полученный результат является универсальным, и он не зависит от агрегатного состояния зародыша и подложки.

2.2.3. Скорость роста кристаллов

В первом приближении процесс роста кристалла можно рассматривать как адсорбцию атомов на поверхности кристалла или

вдоль ее ступеней. Механизм роста кристалла зависит от структуры его поверхности. Она может быть гладкой (плоской), иметь форму уступов или ступеней (рис. 8). На плоской поверхности для роста следующего слоя должен сначала возникнуть двумерный зародыш, присоединение атомов к которому уже будет энергетически выгодным процессом. Такая поверхность кристалла существует при низких температурах. При высоких температурах поверхность кристалла становится неровной из-за энтропийного фактора. Рост уступчатых и ступенчатых поверхностей не требует двумерного зародышеобразования при любых температурах, но сами эти поверхности не очень устойчивы. В процессе присоединения частиц к поверхности кристалла его размер увеличивается в направлении нормали к поверхности. Такой рост принято называть нормальным.

Рассмотрим скорость нормального роста неровной поверхности кристалла, не определяя, какими причинами эти неровности вызваны. В любом случае изменение свободной энергии атома или молекулы при переходе из пересыщенной фазы на поверхность кристалла будет выглядеть так, как это показано на рисунке 9.

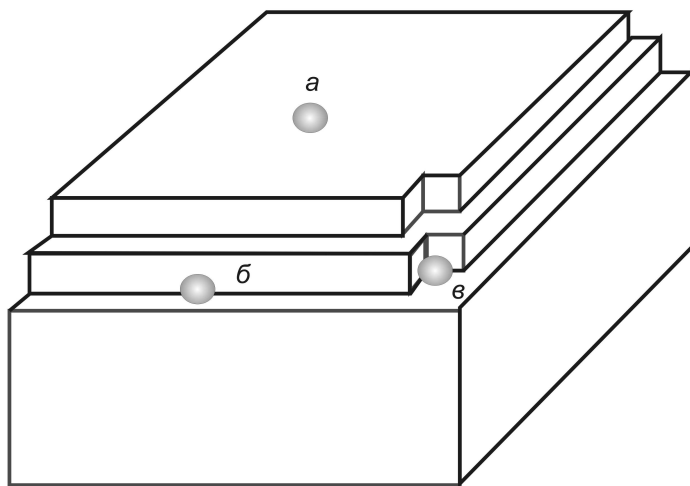


Рис. 8. Плоские (*a*), ступенчатые (*б*) и уступчатые (*в*) поверхности кристалла

. Свободная энергия частицы в кристалле меньше, чем свободная энергия ее в пересыщенной фазе. Соответствующая разность характеризует величину пересыщения, так же, как это обсуждалось при

рассмотрении зародышеобразования Барьер между двумя состояниями возникает в разных случаях по разным причинам. При росте из пара барьер может быть связан, например, с необходимостью протекания химической реакции или переориентации адсорбированных молекул и т. п. При росте из переохлажденной жидкой фазы, барьер связан с необходимостью разрыва межмолекулярных связей в жидкости при переходе частицы из жидкости на поверхность кристалла. При росте кристалла из раствора, барьер вызван необходимостью частичной десольватации частицы.



Рис. 9. Изменение свободной энергии частицы при переходе из одной фазы в другую

Скорость роста u пропорциональна разности потоков атомов к поверхности кристалла j_+ и от нее j_- :

$$u = a \left(\frac{a}{\delta} \right)^2 (j_+ - j_-), \quad (2.31)$$

где a – размер атома или молекулы (присоединение одной частицы увеличивает размер кристалла на ее диаметр). Отношение $(a/\delta)^2$ – доля поверхности, к которой могут присоединяться атомы, т. е. ее шероховатость, где δ – среднее расстояние между выступами на поверхности кристалла.

Соответствующие выражения для потоков могут быть записаны в виде:

$$j_- = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_A + \Delta\mu}{RT}\right) \quad (2.32)$$

$$j_+ = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right) \quad (2.33)$$

Подставляя (2.32) и (2.33) в (2.31) получим для скорости роста:

$$u = a\nu\left(\frac{a}{\delta}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{RT}\right)\right) \quad (2.34)$$

Это общее уравнение скорости роста кристалла будет справедливо только в том случае, когда лимитирующей стадией роста кристалла является перенос частиц через границу раздела фаз. В реальных случаях процесс роста более сложен. Он может быть многостадийным, включающим в себя диффузионную стадию переноса частицы из объема старой фазы на поверхность растущего кристалла, диффузию частицы по поверхности и т. п. Как и во всяком многостадийном процессе, его скорость будет определяться скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии. Ниже мы рассмотрим пример микроскопического механизма роста кристалла.

Присоединение частицы к плоской поверхности кристалла гораздо менее вероятно, чем присоединение к выступам или уступам. Гладкая поверхность может расти за счет образования ступеней – процесса аналогичного двумерному зародышеобразованию (рис. 10).

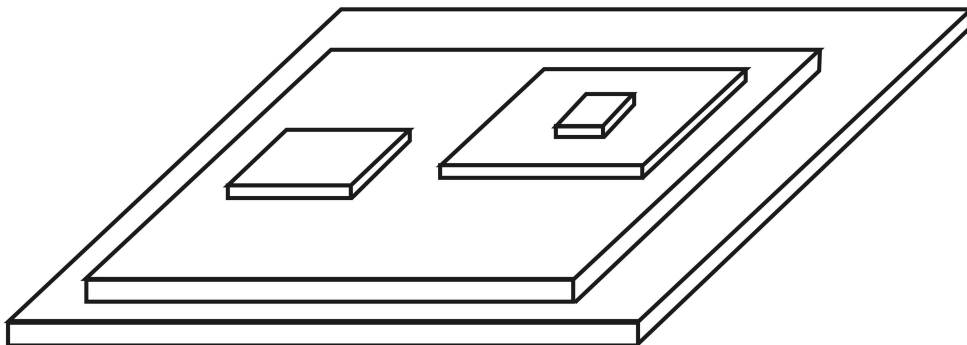


Рис. 10. Возникновение и рост микроступеней – двумерных зародышей на плоской поверхности

Обычно на поверхности кристалла присутствуют микроступени (высотой в один атом) и макроступени. Вклад макроступеней в общую скорость роста не может быть большим из-за их малой скорости развития. Поэтому мы ограничимся только рассмотрением роста микроступеней. При этом рост из разных фаз – пара, жидкости и раствора может подчиняться несколько разным закономерностям. Мы рассмотрим простейший случай роста кристалла из пара. Рассмотрим гладкую поверхность кристалла со ступенькой. Мы принимаем для простоты, что высота ступеньки равна размеру одного атома. Нам на данном этапе не важно, как возникла эта ступенька – как двумерный зародыш или как выход винтовой дислокации. Процесс роста состоит из следующих трех элементарных стадий (рис. 11):

1. Адсорбция атомов из пара на гладкой террасе между ступеньками
2. Поверхностная диффузия адсорбированных атомов в направлении ступеней
3. Присоединение атомов к кристаллу в точке выступа выхода ступени, которое приводит к росту ступени и к росту кристалла.

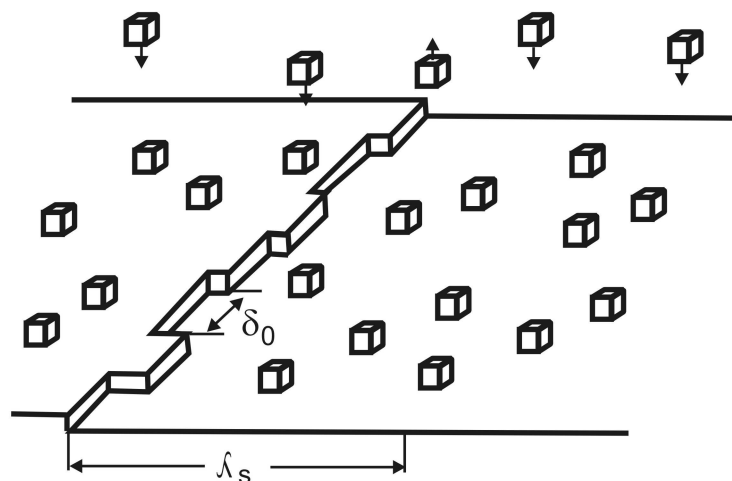


Рис. 11. Схема роста ступени кристалла при конденсации пара

Процесс испарения кристалла является обратным по отношению к рассмотренному и состоит из тех же стадий. Понятно, что потоком

пара непосредственно к ступеням можно пренебречь из-за малой вероятности прямого соударения атома со ступенью.

Поток атомов n_{cond} , соударяющихся с поверхностью кристалла равен:

$$n_{cond} = \frac{P_{\infty}}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \quad (2.35)$$

где P_{∞} - давление пара, m – масса молекулы или атома.

Поток атомов, десорбирующихся с поверхности

$$n_{des} = \frac{n_s}{\tau_s}, \quad (2.36)$$

где n_s – концентрация адсорбированных атомов на поверхности, τ_s – среднее время жизни атома на поверхности.

В условиях равновесия кристалл-пар поток атомов на подложку равен потоку атомов, испаряющихся с подложки.

$$n_{des} = n_{cond} \quad (2.37)$$

Равновесная концентрация атомов, адсорбированных на поверхности, равна:

$$n_s^{равн} = \frac{P_{\infty}}{(2\pi mkT)^{1/2}} \tau_s \quad (2.37)$$

Среднее время жизни адсорбированных атомов на поверхности описывается уравнением:

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{\Delta H_{dec}}{RT}\right), \quad (2.38)$$

где ΔH_{dec} – энтальпия десорбции атомов с поверхности кристалла.

Для давления пара в условиях равновесия справедливо уравнение:

$$P_{\infty} = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ucn}}{RT}\right), \quad (2.39)$$

где $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения. Комбинируя их с уравнением (37), мы получаем уравнение, которое описывает температурную зависимость концентрации адсорбированных частиц на поверхности в состоянии равновесия:

$$n_s^{равн} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{исп} - \Delta H_{дес}}{RT}\right) \quad (2.40)$$

Предэкспоненциальный множитель может быть определен из соображений размерности. Он равен поверхностной концентрации атомов. Разность энтальпий испарения и десорбции соответствует энергии, которую нужно затратить на перенос атома от выступа на ступени на плоскую поверхность.

Среднее расстояние λ_s , которое атомом может пройти по поверхности за время его жизни определяется величиной коэффициента поверхностной диффузии D_s :

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s} \quad (2.41)$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением:

$$D_s = a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right), \quad (2.42)$$

где ΔH_D – энергия активации диффузии. Для длины диффузии, подставляя в уравнение (41) соответствующие значения, получаем уравнение:

$$\lambda_s = a \exp\left(\frac{\Delta H_{дес} - \Delta H_D}{2RT}\right) \quad (2.43)$$

Теплота десорбции всегда больше, чем энергия активации диффузии $\Delta H_{дес} > \Delta H_D$, и поэтому длина диффузии всегда много больше единичного межатомного расстояния $\lambda_s \gg a$. Например, для серебра при $T=1000$ К эта величина составляет $2 \cdot 10^4 a$.

Далее рассмотрим рост отдельной ступени так же, как мы рассматривали рост гладкой поверхности. Более глубокий минимум сво-

бодной энергии соответствует состоянию атома в углублении ступени. Второй минимум соответствует положению адсорбированного атома на гладкой поверхности грани кристалла. Разность энергий $\Delta\mu$ равна разности теплот испарения и десорбции. Энергетический барьер имеет тот же физический смысл, что и ранее. Тогда для потока слева направо и справа налево можно записать уравнения (2.44) и (2.45), соответственно:

$$j_- = \nu \exp\left(-\frac{\Delta U + \Delta\mu}{RT}\right) \quad (2.44)$$

$$j_+ = \nu n_{\text{стац}} a^2 \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) \quad (2.45)$$

Для того, чтобы от потоков перейти к скорости роста, нужно учитывать еще вероятность найти место на ступени, которая равна a/δ , где δ – расстояние между ступенями. Скорость роста ступени можно записать в виде

$$v_\infty = a \frac{a}{\delta} (j_+ - j_-) \quad (2.46)$$

Для малого пересыщения $\Delta\mu \approx 0$ можно приближенно записать:

$$v_\infty = 2a^2 \beta_{\text{стац}} (n_{\text{стац}} - n_{\text{равн}}) \quad (2.47)$$

где константа скорости роста $\beta_{\text{стац}}$

$$\beta_{\text{стац}} = a \nu \frac{a}{\delta_0} \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) \quad (2.48)$$

Для диффузионной стадии за скорость диффузии можно принять расстояние, на которое смещается атом на поверхности за единицу времени:

$$\frac{\lambda_s}{\tau_s} = \frac{D}{\lambda_s} = a \nu \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{dec}} - \Delta H_D}{2RT}\right) \quad (2.49)$$

Диффузия будет лимитирующей стадией, если выполняется условие:

$$\frac{D}{\lambda_s} \ll \beta_{стац} \quad (2.50)$$

Или, что равнозначно:

$$\Delta H_{dec} + \Delta H_D > 2\Delta U \quad (2.51)$$

До сих пор мы не обсуждали происхождение ступеньки, к которой могут присоединяться атомы. При двумерном зародышеобразовании ступенька, возникнув на поверхности кристалла, движется в результате роста и, достигнув края плоскости, исчезает. Процесс возникновения и исчезновения ступеньки в данном случае повторяется многократно. Альтернативным механизмом роста является рост винтовой дислокации. Схематически процесс роста на винтовой дислокации, который называют также спиральным ростом, показан на рис. 12. Выход винтовой дислокации на поверхность не исчезает в результате присоединения атомов, а превращается в спираль.

При росте кристаллов из растворов следует учитывать, что, в отличие от газа, самой медленной стадией процесса может оказаться подвод атомов из объема раствора к поверхности роста частицы, т. е. диффузионная стадия. Это особенно возможно, когда концентрация частиц в растворе мала. Для скорости роста сферической частицы радиусом r в результате диффузии можно записать приближенное уравнение:

$$\frac{dr}{dt} = D(C - C_s) \frac{V_m}{r}, \quad (2.52)$$

где D – коэффициент диффузии частиц, из которых растет кристалл, C – их концентрация в объеме раствора и C_s – концентрация вблизи поверхности, V_m – молярный объем частиц или зародыша. Решение уравнения (2.52) при начальном условии – $t = 0$, $r = r_0$ и пренебрежении изменением концентрации раствора со временем:

$$r^2 = 2D(C - C_s)V_m t + r_0^2 \quad (2.53)$$

Или

$$r^2 = k_D t + r_0^2, \quad (2.54)$$

где $k_D = 2D(C - C_s)V_m$.

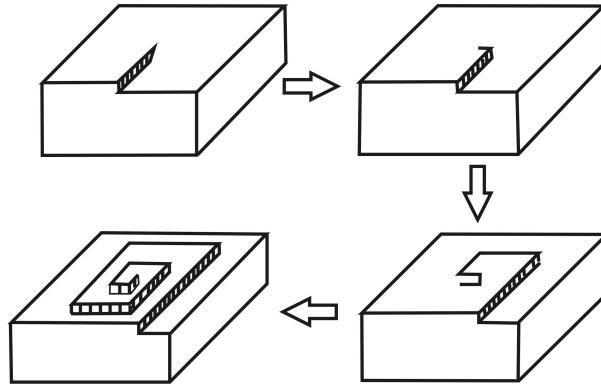


Рис. 12. Последовательные стадии развития спирали роста

Важный вопрос при любом механизме роста нанокристаллов – это распределение их по размерам. Оценим, как меняется распределение частиц по размерам при диффузионном росте, подчиняющемся уравнению (2.54). Для этого рассмотрим рост двух частиц, первоначально отличающихся по размеру друг от друга на величину δr_0 . Разность радиусов двух частиц δr по мере роста увеличивается согласно уравнению:

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{r} \quad (2.55)$$

Подставляя значение r из уравнения (2.54) в уравнение (2.55) получим:

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{\sqrt{k_D t + r_0^2}} \quad (2.56)$$

Уравнение (2.56) показывает, что разность размеров частиц уменьшается с ростом размера частиц и длительности процесса. Таким образом, диффузионно контролируемый рост наночастиц способствует образованию наночастиц с узким распределением по размерам, если, естественно, зародыши возникли примерно одновременно.

Если скорость диффузии частиц из объема материнской фазы к поверхности нанокристалла высока, концентрация частиц у поверхности равна концентрации частиц в объеме, и скорость роста кристалла лимитируется процессами, происходящими на поверхности. Такая ситуация может иметь место, например, в концентрированных растворах или в газовой фазе. Мы рассмотрим, как механизм роста влияет на распределение кристаллов по размерам для двух механизмов роста – послойного и спирального.

При послойном росте (рис. 10) число мест для роста пропорционально площади кристалла, т.к. непрерывно происходит зарождение новых слоев, и скорость этого процесса пропорциональна площади кристалла. Для скорости роста размера частицы можно записать:

$$\frac{dr}{dt} = k_m r^2, \quad (2.57)$$

где k_m – константа пропорциональности, зависящая от концентрации и температуры. Зависимость размера кристаллов от времени может быть найдена решением уравнения (2.57) при тех же граничных условиях, что и ранее:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad (2.58)$$

Изменение различия в радиусах двух кристаллов с ростом их радиуса равно:

$$\delta r = r^2 \frac{\delta r_0}{r_0^2} \quad (2.59)$$

Подставляя в (2.59) значение радиуса из уравнения (2.58) получим для зависимости разности размеров от времени роста кристаллов, различающихся в начале по размеру на величину δr_0 :

$$\delta r = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2} \quad (2.60)$$

По физическому смыслу в уравнении (60) $k_m r_0 t < 1$, т.к. радиус частицы не может быть бесконечно большим. Уравнение (2.60) показывает, что разность размеров частиц увеличивается с ростом продолжительности процесса. Очевидно, что послойный механизм роста кристаллов нежелателен в тех случаях, когда требуется получить наночастицы с узким распределением по размерам.

При спиральном механизме роста после достижения окончательной формы спирали число мест, к которым присоединяется частица, постоянно. Скорость роста кристалла не зависит от его размера, т. е.:

$$\frac{dr}{dt} = k_p, \quad (2.61)$$

где константа скорости k_p зависит только от температуры. Размер кристалла линейно растет со временем:

$$r = r_0 + k_p t \quad (2.62)$$

Разность размеров двух кристаллов остается постоянной, т. е. $\delta r = \delta r_0$, что означает, что по мере роста кристаллов относительное различие размеров кристаллов $\delta r/r$ становится меньше. Поэтому спиральный рост благоприятствует получению наночастиц с узким распределением по размерам.

Схематически зависимость от времени относительной разности размеров частиц для трех механизмов роста приведена на рис. 13.

В реальных условиях эксперимента по мере роста нанокристалла может происходить смена механизма роста.

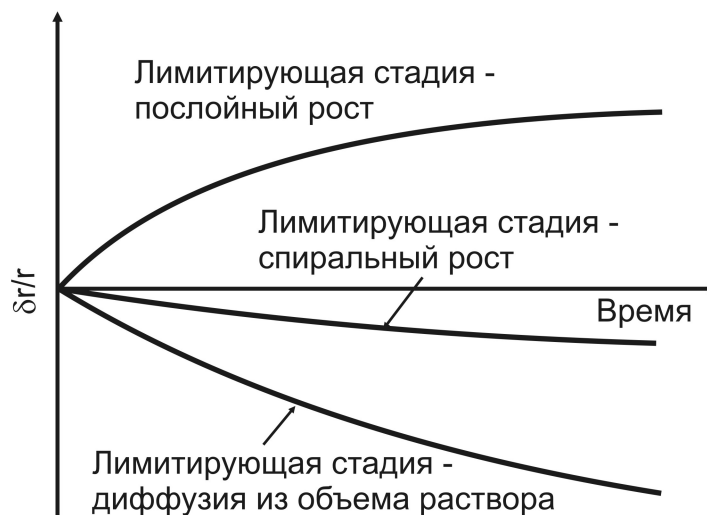


Рис. 13. Зависимость от времени относительной разности размеров двух нанокристаллов при разных механизмах роста

Когда зародыш мал, число присоединяющихся к нему атомов мало, и скорость роста будет лимитироваться процессом роста. Для маленького кристалла возникновение в нем винтовой дислокации невозможно и поэтому процесс роста будет послойным. С ростом размера нанокристалла, число атомов, присоединяющихся к его поверхности, будет увеличиваться, и прилегающая к ней область раствора будет обедняться атомами, необходимыми для роста. При этом процесс роста кристалла станет диффузионно контролируемым. Диффузионно контролируемый рост наиболее благоприятен для получения монодисперсных наночастиц. Скорость диффузии будет тем меньше, чем меньше концентрация атомов в растворе и чем меньше коэффициент диффузии. Поэтому для получения наночастиц предпочтительнее использовать разбавленные растворы. Коэффициент диффузии можно уменьшить, повышая вязкость растворителя, добавляя, например, к нему добавки водорастворимых полимеров.

Таким образом, возникновение новой фазы происходит в результате появления зародыша, способного к росту. Процесс кристаллизации в целом можно представить как совокупность двух стадий — образование зародышей новой фазы (процесс нуклеации) и их рост путем присоединения атомов или молекул из материнской фазы к по-

верхности зародыша. Скорости этих процессов зависят от пересыщения. С точки зрения управления процессом кристаллизации важно, что характер зависимости от пересыщения скорости зародышеобразования и скорости роста различен. Схематически это показано на рис. 14. Скорость нуклеации практически равна нулю при малых пересыщениях, в то время как скорость роста растет с пересыщением, начиная с нулевого значения последнего. Заметим, что отрицательные значения скорости роста при отрицательном значении пересыщения отвечают процессу растворения зародышей.

С точки зрения нанотехнологии важно, что существуют области пересыщения, которые можно использовать для быстрого получения необходимого числа зародышей. Существование области, где скорость зародышеобразования близка к нулю, дает возможность выращивать эти зародыши до необходимого размера, получая в итоге частицы одного размера. Стратегия такого подхода к синтезу наночастиц иллюстрируется рис. 15, на котором показана зависимость пересыщения от времени синтеза.

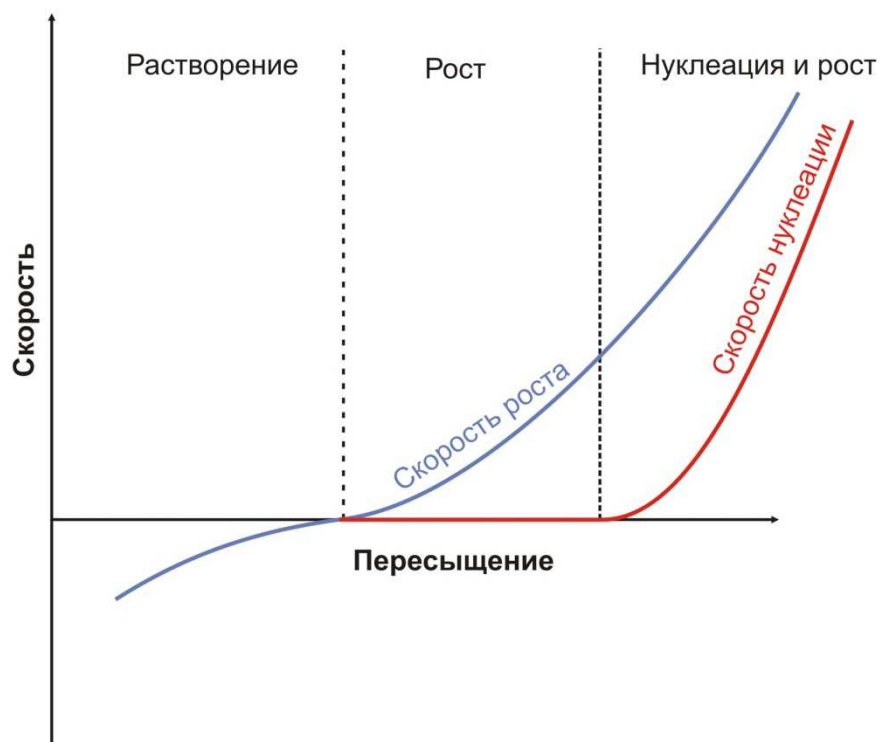


Рис. 14. Схематическая зависимость скорости нуклеации и скорости роста зародышей новой фазы от пересыщения при синтезе наночастиц

На рис. 15 участок I отвечает моменту начала синтеза, как правило, его начинают резким изменением одного из параметров системы – давления, температуры или концентрации компонентов. Ход процесса на данном участке трудно контролируем. Пересыщение сразу достигает высоких значений, при которых скорость зародышеобразования достаточно велика. На участке II происходит образование большого числа зародышей новой фазы – будущих наночастиц. Пересыщение быстро уменьшается со временем и на участке III скорость зародышеобразования уменьшается до нуля, а скорость роста еще достаточно высока. В результате образовавшиеся на предыдущей стадии зародыши растут до тех пор, пока пересыщение упадет до нуля. На участке IV, где пересыщение равно нулю, происходят так называемые процессы созревания, суть которых будет рассматриваться ниже.

Таким образом, при синтезе наночастиц условия протекания процесса подбирают таким образом, чтобы иметь возможность контролировать процессы зародышеобразования и роста.

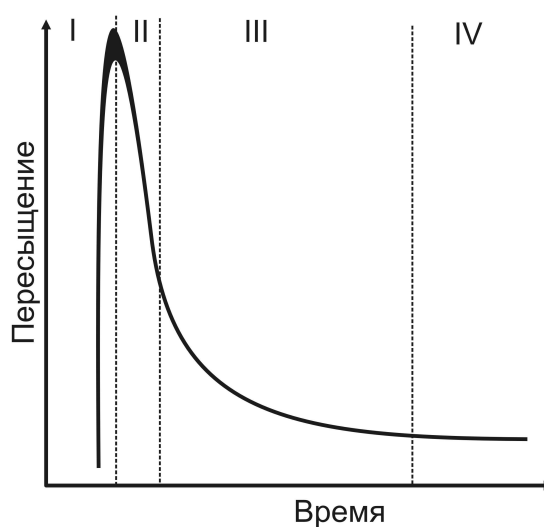


Рис. 15. Типичная зависимость пересыщения от времени при синтезе наночастиц

2.3. ПОВЕРХНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ.

Одной из особенностей наночастиц является высокое отношение поверхности к объему. На рис. 16 для примера показана зависимость доли атомов в наночастице палладия, которые находятся на поверхности, от размера частиц.

Наиболее резко доля поверхностных атомов возрастает при уменьшении размера частиц менее 100 нм. С точки зрения физико-химических свойств наибольшего отличия от свойств объемного материала можно ожидать у частиц размером менее 10 нм. Такие частицы практически не имеют объемной структуры.

Наночастицы обладают избытком свободной энергии из-за высоких значений удельной поверхности. Рассмотрим, каков этот избыток, и в результате каких процессов избыточная поверхностная энергия может быть уменьшена. Избыточная поверхностная энергия описывается через производную свободной энергии по поверхности:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P} \quad (2.63)$$

Изменение свободной энергии при образовании новой поверхности dA положительно:

$$dG = \gamma dA > 0 \quad (2.64)$$

Создание новой поверхности в кристалле можно осуществить его разрывом на две части, как это показано на рис. 17. После разрыва кристалла каждый атом на поверхности остается в исходном положении. Такую поверхность с нормально расположенными атомами называют сингулярной.

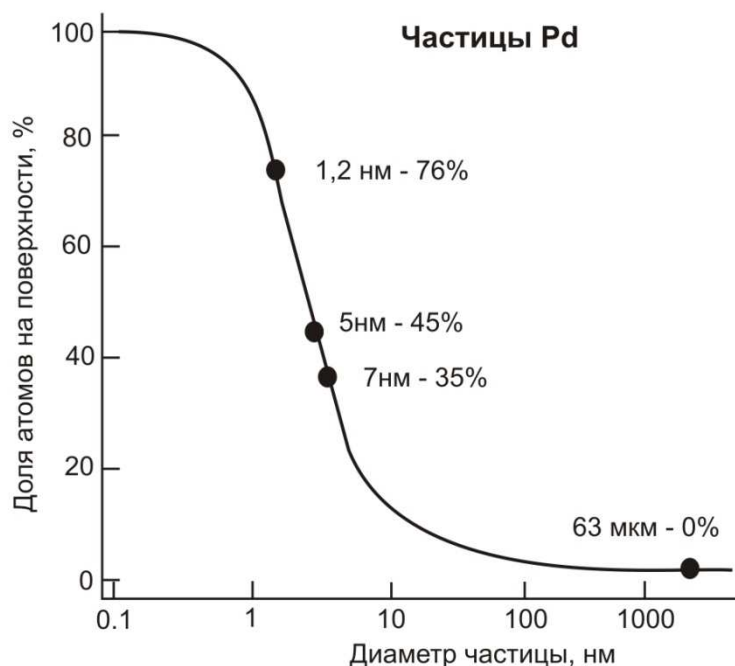


Рис. 16. Зависимость доли атомов, находящихся на поверхности, от размера наночастиц палладия. (С. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, G. Schmid and L. Schlapbach. Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters //Eur. Phys. J. D. 2000.Vol.8. N2. p. 245–250)

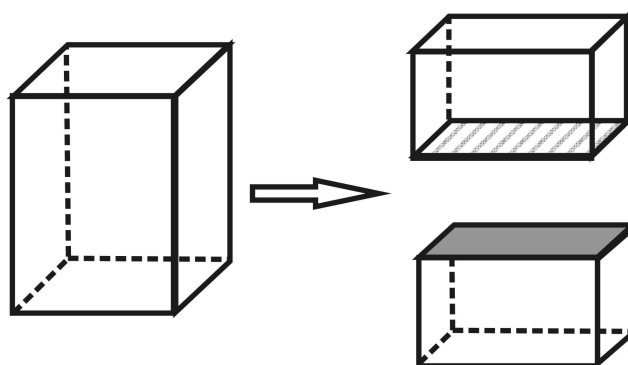


Рис. 17. Схема образования сингулярной поверхности

На вновь образованной поверхности каждый атом находится в асимметричном окружении, и он будет стремиться увеличить взаимодействие с внутренними атомами вещества. Поэтому сингулярная поверхность является абстракцией.

Избыточную энергию сингулярной поверхности можно рассчитать следующим образом. Для каждого атома на сингулярной поверх-

ности при образовании ее происходит разрыв определенного числа связей. Поверхностная энергия тогда равна:

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho_a, \quad (2.65)$$

где ρ_a – число атомов на единице площади, ϵ – энергия связи, N_b – число связей атома, разрываемых при образовании поверхности. Эта оценка очень грубая и применима только для твердого тела, на поверхности которого после образования поверхности не происходит релаксации атомов. В реальных кристаллах за счет релаксации поверхностная энергия будет ниже, чем это следует из сделанной оценки

Рассмотрим кристалл с гранецентрированной кубической структурой, постоянная решетки которой равна a (рис. 18).

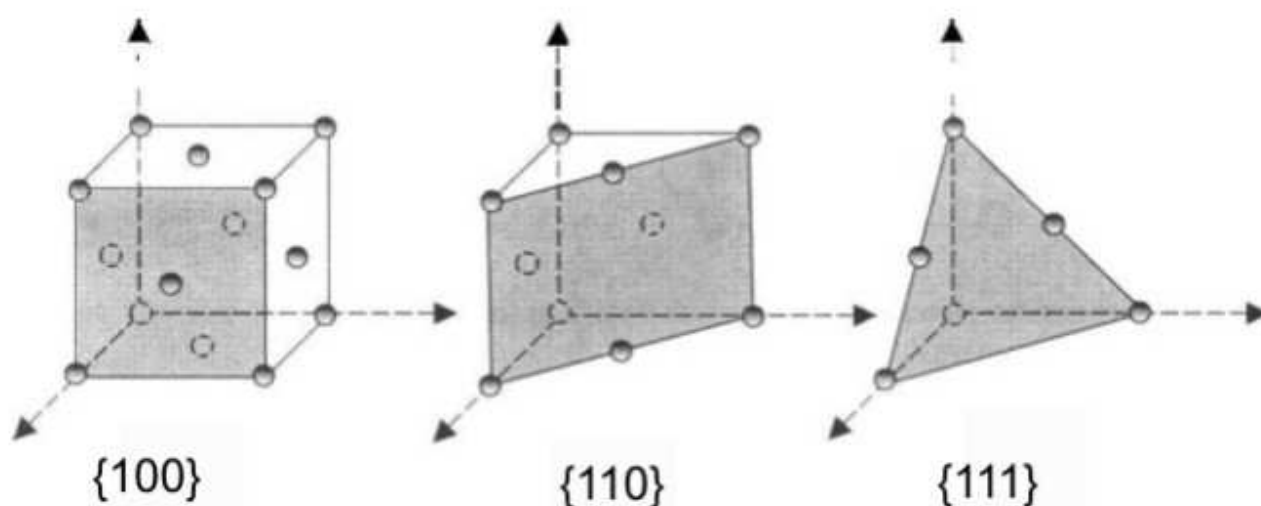


Рис. 18. Поверхности кристалла с гранецентрированной кубической структурой

Координационное число каждого атома в такой структуре равно 12. На ячейку приходится два атома, т.к. только лежащий в центре грани атом принадлежит ей целиком, а остальные четыре – только на $\frac{1}{4}$. Каждый атом на поверхности $\{100\}$ такого кристалла будет иметь четыре разорванных связи. Исходя из этого, можно рассчитать поверхностную энергию для поверхности $\{100\}$.

$$\gamma_{\{100\}} = \frac{1}{2} \frac{2}{a^2} 4\varepsilon = \frac{4\varepsilon}{a^2} \quad (2.66)$$

Аналогично предыдущему каждый атом на поверхности $\{110\}$ имеет пять разорванных связей, а на поверхности $\{111\}$ – три.

$$\gamma_{\{110\}} = \frac{5}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{a^2} \quad (2.67)$$

$$\gamma_{\{111\}} = 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{a^2} \quad (2.68)$$

Видно, что поверхность с низким индексом имеет минимальную поверхностную энергию $\gamma_{\{110\}} < \gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}}$.

С термодинамической точки зрения материал будет наиболее стабилен, когда свободная энергия Гиббса минимальна. Поэтому в равновесных условиях форма кристалла стремится к такой, при которой величина поверхностной энергии кристалла минимальна.

При дроблении кристалла следует учитывать образование не только новых поверхностей, но и образование новых ребер (рис. 19). Атомы на гранях поверхности и ребрах структурно не эквивалентны. Избыточную энергию, обусловленную образованием ребер, можно оценить аналогичным образом.

Величина поверхностной энергии растет с уменьшением размера кристалла. Насколько этот рост существенен, можно показать на примере хлорида натрия. В таблице 1 приведены величины поверхностной энергии 1 г хлорида натрия при уменьшении размера его частиц, принимая, что значение поверхностной энергии равно $2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², а энергии ребра - $3 \cdot 10^{-13}$ Дж/см. Начальный куб со стороной ребра 0,77 см последовательно разделялся на более мелкие кубики. Видно, что из-за развитой поверхности, вклад поверхностной энергии становится существенным.

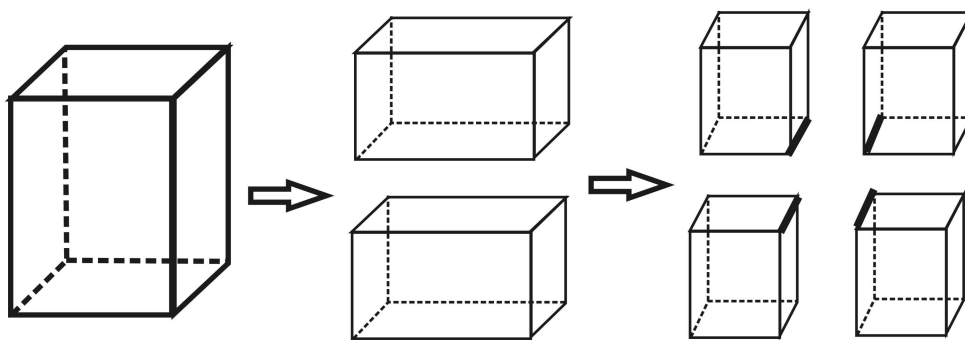


Рис. 19. Образование ребер при дроблении кристалла

Значение поверхностной энергии можно сопоставить со значением теплоты образования хлорида натрия, которая равна -410 кДж/моль ≈ 6 кДж/г. Видно, что у частиц размером 1 нм поверхностная энергия составляет около 10% от теплоты образования кристалла. Поэтому одной из задач, которую приходится решать при получении наноматериалов, является необходимость уменьшения избытка поверхностной энергии и стремления материалов к самопроизвольному росту размеров частиц.

Таблица 1.

Поверхностная энергия 1 г хлорида натрия в зависимости от размера частиц

Размер ребра	Площадь поверхности, см ²	Длина ребер, см	Поверхностная энергия, Дж/г
0,77 см	3,6	9,3	$7,2 \cdot 10^{-5}$
0,1 см	28	550	$5,6 \cdot 10^{-4}$
0,01 см	280	$5,5 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
0,001 см	$2,8 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
1 мкм	$2,8 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^8$	0,56
1 нм	$2,8 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^{14}$	560

Сингулярная поверхность является идеализацией. В реальных кристаллах или жидкостях всегда происходят процессы в направлении минимизации поверхностной энергии. Путей уменьшить общую

поверхностную энергию имеется множество. Различные механизмы релаксации могут быть разделены на атомный, групповой и химический механизм релаксации.

Атомная релаксация состоит в смещении поверхностных атомов или ионов, и она характерна для жидких частиц. Жесткая структура кристаллов препятствует такому смещению атомов из их позиций, задаваемых кристаллической решеткой. Сдвиг атомов может быть в направлении уменьшения межатомных расстояний или смещения слоев друг относительно друга.

В кристаллах релаксация поверхности происходит иным образом. Рассмотрим, например, слой поверхностных атомов на поверхности $\{100\}$ кубического кристалла, в котором каждый атом имеет координационное число 6 (рис. 20). Каждый атом на поверхности связан с одним атомом в глубине кристалла и четырьмя атомами поверхностного слоя. Сила связи с атомом в глубине кристалла не скомпенсирована и поэтому на атом действует результирующая сила, вектор которой направлен в перпендикулярно поверхности и вглубь кристалла. Под действием этой силы расстояние между соседними поверхностными слоями будут меньше, чем соответствующие расстояния в глубине кристалла. Поверхностные атомы могут дополнительно подвергаться и боковому сдвигу. Для макроскопического кристалла такое изменение структуры поверхности остается незаметным и не вносит сколь-нибудь заметного вклада в энергию решетки кристалла. Тем не менее, этот процесс уменьшения поверхностной энергии в результате атомного вертикального или бокового сдвига может быть заметным в случае «мягких» кристаллов и особенно заметен у наночастиц. Его существование можно заметить по изменению постоянной решетки при изменении размера частиц.



Рис. 20. Релаксация поверхности в результате бокового или вертикального сдвига атомов

Если атом на поверхности имеет более одной разорванной связи, возможен другой механизм перестройки поверхности. Разорванные связи соседних атомов взаимодействуют между собой с образованием сильно напряженных связей. Такая релаксация наблюдается, например, на поверхности $\{100\}$ кристалла кремния (рис. 21). При релаксации связи соседних атомов насыщаются, если до релаксации на каждый атом кремния на поверхности приходились две оборванные связи, то после релаксации – одна. Поверхностная энергия на грани $\{100\}$ в кремнии и других алмазоподобных структурах до структурной перестройки выше, чем у граней $\{111\}$ и $\{110\}$. Тем не менее, после перестройки грань $\{100\}$ имеет самую низкую поверхностную энергию, и это оказывает существенное влияние на структуру и рост кристаллов кремния.

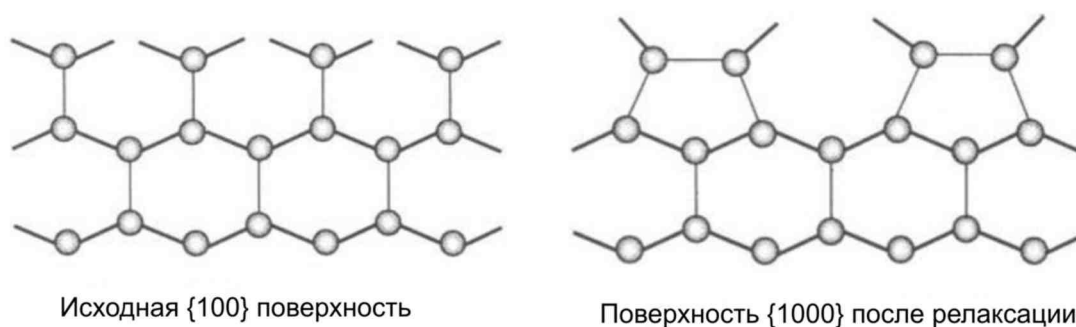


Рис. 21. Релаксация поверхности $\{100\}$ кремния

Другой механизм уменьшения поверхностной энергии состоит в физической или химической адсорбции на поверхности кристалла, которая существенно понижает его поверхностную энергию. Например, поверхность алмаза покрывается атомами водорода, а поверхность кремния – гидроксильными группами (рис. 22). Этот процесс хемосорбции сопровождается также и реструктуризацией поверхности. Хемосорбция насыщает оборванные связи, что приводит к снижению поверхностной энергии.

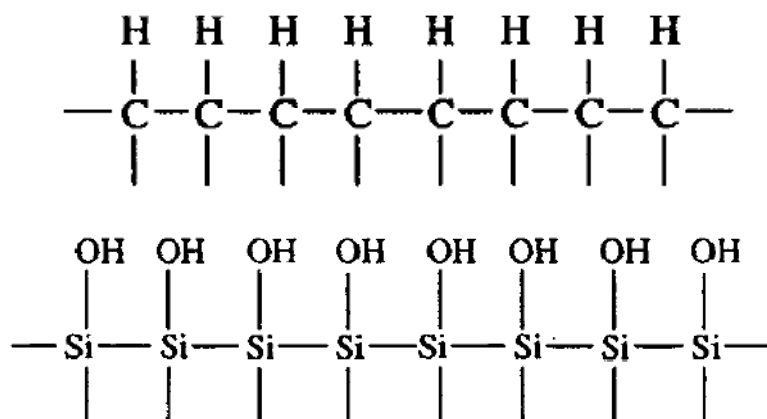


Рис. 22. Структура поверхности алмаза и диоксида кремния

Другой путь понижения поверхностной энергии – обогащение поверхности примесями, диффундирующими из глубины вещества – сегрегация примесей (рис. 23). Это особенно характерно для жидкостей. В твердых веществах сегрегации примесей препятствует высокая энергия активации диффузии. Сегрегация примесей на поверхности играет существенную роль в стабилизации наноматериалов благодаря короткой длине диффузии. Выход примесей на поверхность способствует также достижению более совершенной структуры кристаллической структуры наночастиц.

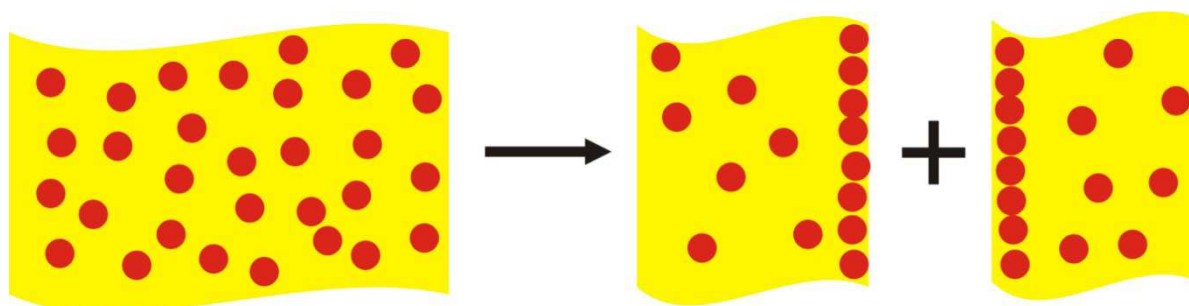


Рис. 23. Сегрегация примесей на поверхности наночастиц

В случае индивидуальных наночастиц реализуются два пути уменьшения поверхностной энергии. Первый – уменьшение общей площади поверхности, если материал изотропен. Это характерно, например, для стекол, жидкостей и аморфных тел. У кристаллов разные грани обладают разной поверхностной энергией, поэтому нанокри-

сталл стремится принять форму, при которой сумма поверхностных энергий всех граней принимает минимальное значение.

2.4. АГЛОМЕРАЦИЯ И СОЗРЕВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ

Агломерацией принято называть процесс слияния частиц с образованием скоплений, в которых наночастицы сохраняют свою индивидуальность (рис. 24).

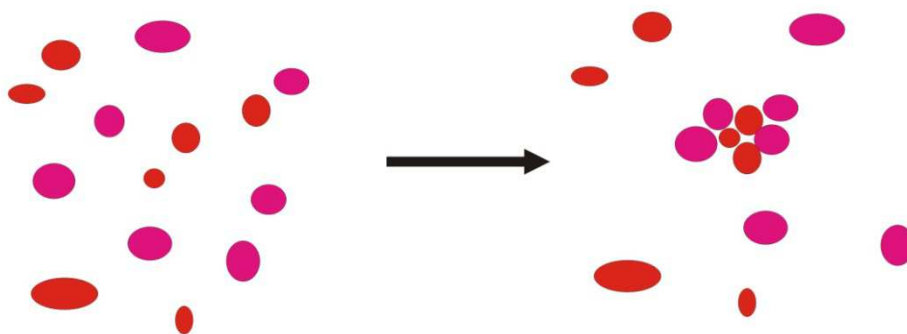


Рис. 24. Схема агломерации наночастиц

Агломерация является альтернативным путем уменьшения поверхностной энергии наночастиц. Агломерация происходит и при низких температурах и может быть необратимой. Когда размер частиц уменьшается, вклад вандерваальсова взаимодействия между отдельными частицами становится существенным. Если при синтезе малые частицы образуют агломераты, их обратное диспергирование часто затруднительно. Поэтому часто очень важно вести синтез в условиях, исключающих агломерацию наночастиц.

Другим процессом, приводящим к уменьшению общей поверхности наночастиц, является спекание. При спекании частицы меняют свою форму за счет переноса вещества и образуют более или менее пористый монолит (рис. 25). Спекание становится серьезной проблемой при высоких температурах, начиная от величин порядка 70% температуры плавления.

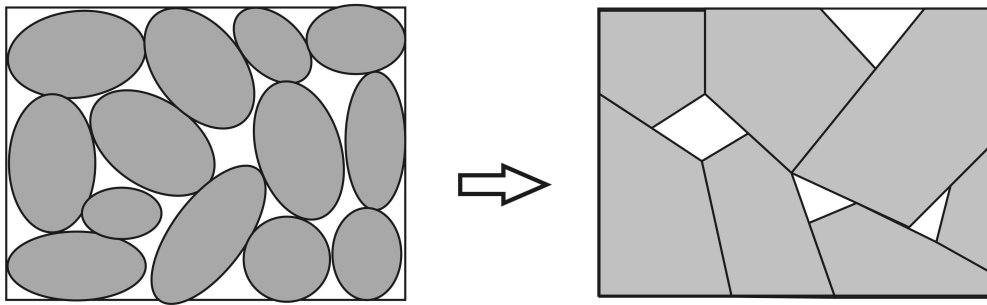


Рис. 25. Спекание наночастиц

Спекание является сложным физико-химическим процессом, состоящим из стадий диффузии в твердых телах, испарения и конденсации или растворения-осаждения, вязкого течения и движения дислокаций. Процессы испарения и конденсации следует принимать во внимание, когда в области температур, при которых проводится получение материала, давление пара имеет достаточно высокое значение. Растворение и осаждение наблюдаются, когда твердое вещество распределено в жидкости, в которой это вещество частично растворимо. Движение дислокаций существенно, когда материал находится под действием механических напряжений. Вязкое течение существенно для жидких и аморфных частиц выше температуры стеклования.

Спекание – это многостадийный процесс, включающий стадии диффузии, иногда испарения и плавления. В свою очередь, диффузия в твердом теле может быть разделена на поверхностную, объемную и межзеренную. Поверхностная диффузия характеризуется минимальной энергией активации и поэтому этот процесс преобладает при низких температурах, в то время как для межзеренной диффузии энергия активации максимальна, и она становится существенной только при высокой температуре. При средних температурах доминирует объемная диффузия, которая ведет к удалению пор и уплотнению материала. Хотя три механизма диффузии приводят к разной микроструктуре образцов наноматериалов, все они ведут к уменьшению поверхностной энергии.

Спекание является нежелательным процессом при получении наночастиц и необходимой стадией при получении наноматериалов. Его закономерности таковы, что процесс спекания частиц малых размеров протекает при существенно более низких температурах, чем спекание крупных частиц.

Еще одним процессом уменьшения общей площади поверхности наночастиц является созревание. В зарубежной литературе этот процесс укрупнения частиц называют оствальдовским созреванием, в отечественной – переконденсацией. Созревание – это рост более крупных частиц за счет растворения более мелких (рис. 26). Процесс созревания происходит путем переноса вещества через растворитель или газовую фазу. Поэтому для кинетики процесса созревания имеет значение растворимость вещества в растворителе и коэффициент диффузии вещества в среде. Процесс возможен и при низких температурах.

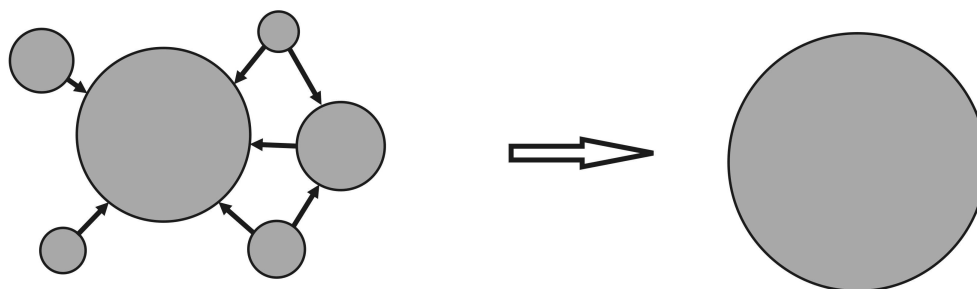


Рис. 26. Схема процесса созревания наночастиц

Рассмотрим природу оствальдовского созревания, основываясь на теории капиллярных процессов.

Поскольку свойства атомов или молекул на поверхности частицы отличаются от свойств атомов внутри ее, их химический потенциал зависит от кривизны поверхности. Для описания этой зависимости рассмотрим процесс переноса материала с бесконечной, плоской поверхности на твердую сферическую частицу радиуса R . Перенос dn молекул с плоской поверхности на поверхность сферической частицы радиуса R увеличивает ее объем на величину

$$dV = 4\pi R^2 dR = \Omega dn, \quad (2.69)$$

где Ω – объем молекулы.

Работа переноса одной частицы равна изменению химического потенциала (относя химический потенциал к одной молекуле вещества):

$$\Delta\mu = \mu_c - \mu_\infty = \gamma \frac{dA}{dn} \quad (2.70)$$

Комбинируя (2.13) и (2.14) получаем для изменения химического потенциала выражение,

$$\Delta\mu = \gamma 8\pi R dR \frac{\Omega}{dV} = 2\gamma \frac{\Omega}{R} \quad (2.71)$$

Это выражение, известное как уравнению Юнга-Лапласа, описывает избыток химического потенциала атома на поверхности частицы с кривизной поверхности R по сравнению с атомом на плоской поверхности. Оно может быть распространено на поверхность произвольной формы. Любую кривую поверхность можно описать двумя главными радиусами кривизны, принимая для выпуклой поверхности $R > 0$, для вогнутой $R < 0$. Избыток химического потенциала поверхности произвольной формы относительно плоской поверхности:

$$\Delta\mu = \gamma \Omega \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.72)$$

Для выпуклой поверхности кривизна положительна и химический потенциал атома на выпуклой поверхности больше чем на плоскости. Следовательно, должен иметь место массоперенос с выпуклой поверхности на плоскую поверхность. Наоборот, если поверхность вогнутая, т. е. радиус кривизны отрицательный, химический потенциал атома на вогнутой поверхности меньше, чем на плоской поверхности. В данном случае должен иметь место массоперенос с плоской поверхности на вогнутую поверхность.

Конкретное проявление этого эффекта можно рассмотреть на примере капель жидкости, находящихся в равновесии с насыщенным паром.

Изменение химического потенциала молекулы при переносе в пар с плоской поверхности

$$\mu_v - \mu_\infty = -kT \ln P_\infty, \quad (2.73)$$

где индекс бесконечность относится к поверхности с бесконечным радиусом кривизны.

Над поверхностью с кривизной

$$\mu_v - \mu_c = -kT \ln P_c \quad (2.74)$$

Комбинируя уравнения (2.17) и (2.18) и подставляя разность химических потенциалов из уравнения Юнга-Лапласа, мы получаем уравнение, известное как уравнение Кельвина:

$$\ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right) = \frac{2\gamma\Omega}{kRT} \quad (2.75)$$

Или для несферической поверхности

$$\ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right) = \gamma\Omega \frac{R_1^{-1} + R_2^{-1}}{kT} \quad (2.76)$$

Согласно уравнению Кельвина давление пара над сферической частицей выше, чем над плоской поверхностью. Оно хорошо подтверждается экспериментально. Для примера, на рис. 27 приведены экспериментальные данные по изменению давления пара нескольких жидкостей в зависимости от размера капель. Как видно из рисунка, наибольшее изменение давления пара при уменьшении размера капель наблюдается у олеиновой кислоты, объем молекулы у которой наибольший. Для воды, молекулы которой имеют малый размер, наблюдается много меньшее изменение давления пара при уменьшении размера капель.

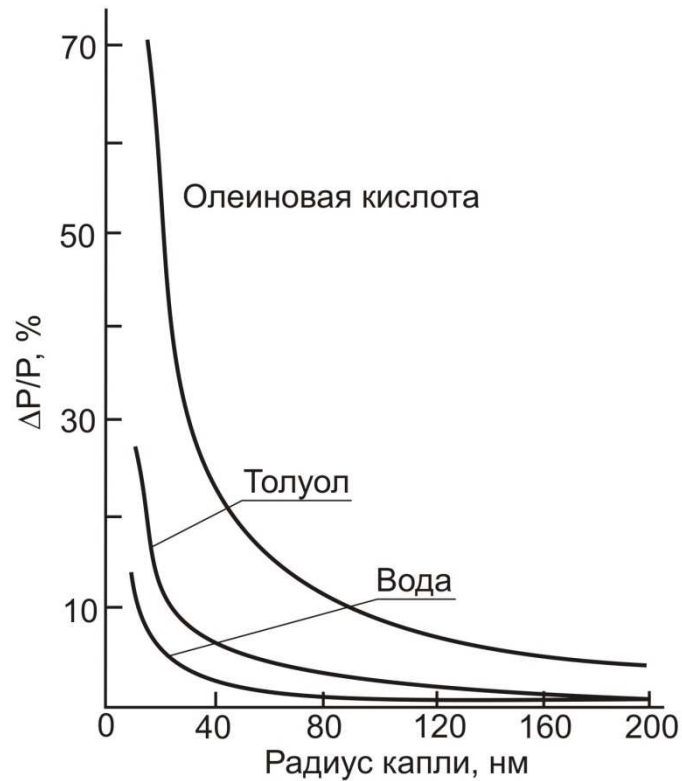


Рис. 27. Зависимость относительного изменения давления пара от размера капель для трех жидкостей. (V.K. Lamer, R. Gruen. A direct test of Kelvin's equation connecting vapour pressure and radius of curvature // Trans.Faraday Soc. 1952. Vol. 48. p. 410–415)

Рассуждая аналогично, можно получить выражение для зависимости растворимости наночастицы от радиуса ее кривизны. Это выражение известно как уравнение Гиббса-Томпсона.

$$\ln\left(\frac{S_c}{S_\infty}\right) = \gamma\Omega \frac{R_1^{-1} + R_2^{-1}}{kT} \quad (2.77)$$

Оно также находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. На рис. 28 приведена зависимость растворимости кремнезема как функции кривизны поверхности.

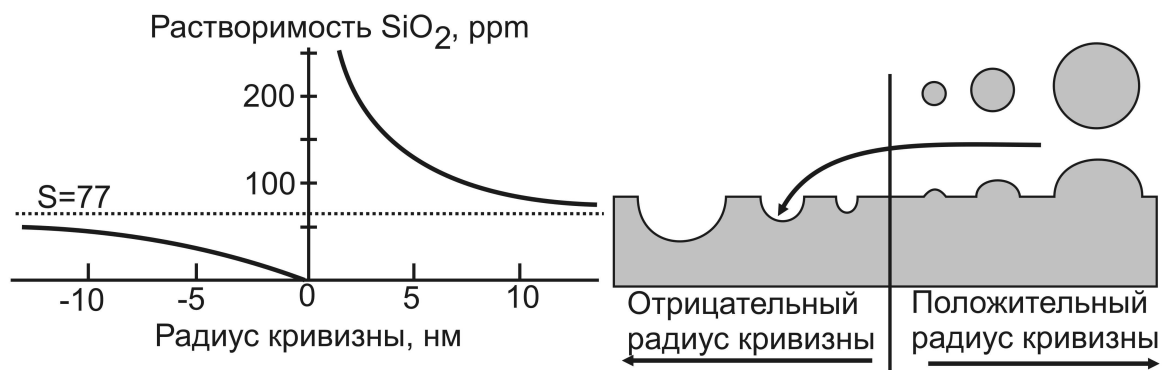


Рис.28. Зависимость растворимости кремнезема в воде от радиуса кривизны поверхности и схема массопереноса на неплоской поверхности

Когда две частицы с различными радиусами $R_1 \gg R_2$ вводятся в растворитель, каждая частица будет стремиться находиться в равновесии с растворенным веществом. В соответствии с уравнением (77) растворимость маленьких частиц выше, чем растворимость больших. Раствор будет пересыщенным относительно растворимости крупной частицы и ненасыщенным относительно растворимости маленькой частицы. В системе будет наблюдаться результирующий массоперенос от малых частиц к большим. Растворенное вещество будет осаждаться на поверхности большой частицы за счет растворения маленькой. Это явление может наблюдаться не только в случае растворения-осаждения, но и в случае испарения-конденсации или твердотельной диффузии (рис. 29).

Движущая сила Оствальдовского созревания описывается уравнением Юнга-Лапласа. Оствальдовское созревание носит всеобщий характер и происходит вследствие переноса вещества через газообразную, жидкую или твердую фазу. В зависимости от характера процесса синтеза наноматериалов Оствальдовское созревание может быть полезным или вредным явлением. Оно может или сужать или расширять распределение частиц по размерам в зависимости условий процесса синтеза. Во многих случаях Оствальдовское созревание нежелательно.

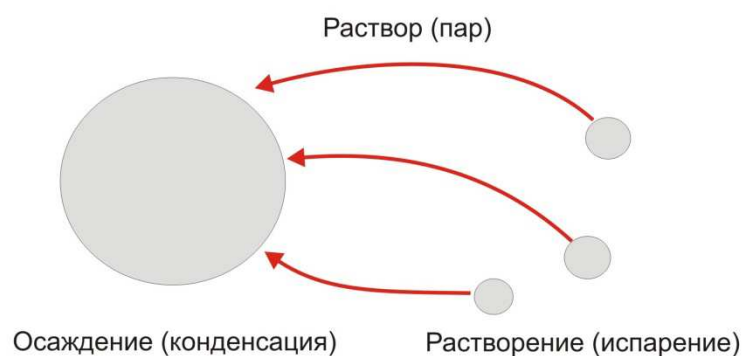


Рис. 29. Схема процесса оствальдовского созревания

В процессах спекания керамики оно может привести к нежелательному росту зерна, ведущему к неоднородному материалу и ухудшению его механических свойств. Обычно одно большое зерно растет за счет уменьшения размеров окружающих его более мелких зерен. В то же время в процессах синтеза наночастиц в растворах и газах Оствальдовское созревание может играть полезную роль. Оно может быть использовано для получения более узкого распределения частиц по размерам за счет удаления мелких наночастиц. При этом многие относительно крупные частицы растут за счет исчезновения множества мелких частиц. Например, при синтезе наночастиц в растворах после начальной стадии нуклеации и последующего роста наночастиц температуру раствора повышают, чтобы повысить растворимость осаждаемого материала и инициировать созревание. В результате доля маленьких частиц концентрация вещества в растворителе становится меньше концентрации насыщенного раствора, и они растворяются. По мере растворения частиц их размер уменьшается, и они будут растворяться до полного растворения. С другой стороны, концентрация раствора выше, чем концентрация насыщенного раствора для крупных наночастиц и они продолжают расти. Их рост остановится только тогда, когда растворятся все малые частицы и концентрация раствора станет равной концентрации насыщенного раствора для крупных наночастиц.

Таким образом, синтез наночастиц и наноматериалов не является конечной стадией технологии получения наноматериалов. После синтеза необходимо создать условия, исключающие агломерацию, спекание и созревание наночастиц. Для этого применяют стабилизацию их поверхности. Методы стабилизации наночастиц рассматриваются в следующем разделе.

2.5. СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ

Цель стабилизации состоит в том, чтобы предотвратить укрупнение наночастиц по любому из механизмов – созреванию или агломерации. Мы рассмотрим два наиболее широко применяемых метода – электростатическая стабилизацию и полимерную стабилизацию.

2.5.1. Электростатическая стабилизация

При помещении твердого вещества в раствор электролита на его поверхности появляется электрический заряд, происхождение которого обусловлено одним или несколькими из перечисленных процессов:

1. Адсорбция и десорбция ионов
2. Диссоциация поверхностных групп
3. Изоморфное замещение ионов (ионный обмен)
4. Перенос электронов через границу раздела фаз
5. Физическая адсорбция посторонних ионов на поверхности раздела фаз

Т.к. все эти процессы связаны с переносом ионов из раствора электролита на твердую поверхность и обратно, то поверхность твердого тела оказывается заряженной. Для потенциала твердой поверхности относительно жидкости, в которую она погружена, справедливо уравнение Нернста.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (2.78)$$

Под знаком логарифма стоит концентрация (активность) ионов участвующих в равновесии (потенциал образующих ионов). Уравнение Нернста показывает, что величина потенциала зависит от концен-

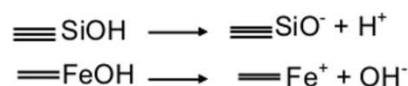
трации и его значение может быть как положительным, так и отрицательным. Приравняв потенциал к нулю, мы можем определить концентрацию при так называемой точке нулевого заряда (т. н. з.).

$$0 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{тнз} \quad (2.79)$$

Тогда величину потенциала можно определить относительно точки нулевого заряда в виде уравнения.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_{тнз}} \quad (2.80)$$

Заряд диэлектрической частицы, находящейся в растворе, сосредоточен на ее поверхности. Например, для поверхности оксидных частиц потенциал определяющими ионами являются ионы водорода и гидроксильные группы. Процесс образования заряда в этом случае описывается процессами типа



Концентрация ионов водорода и гидроксид ионов в растворе определяется величиной рН. Если рН среды меняется, то меняется и заряд поверхности твердой частицы. Аналогично предыдущему, можно определить точку нулевого заряда, как концентрацию ионов водорода, при которой заряд поверхности меняется с положительного на отрицательный. При величине рН меньше т. н. з. поверхность оксида заряжена положительно относительно раствора, а при рН больше т. н. з. – отрицательно. Уравнение Нернста для этого случая может быть записано через величину кислотности раствора.

$$E = \frac{2.303RT}{F} [т.н.з. - pH] \quad (2.81)$$

Для некоторых из оксидов значения рН, отвечающие точке нулевого заряда, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Значения точки нулевого заряда оксидов

Оксид	рН в т. н. з.	Оксид	рН в т. н. з.
-------	---------------	-------	---------------

WO ₃	0,5	SnO ₂	4,5
V ₂ O ₅	1-2	Al-O-Si	6
δ-MnO ₂	1,5	ZrO ₂	6,7
β-MnO ₂	7,3	FeOOH	6,7
SiO ₂ стекло	2,5	Fe ₂ O ₃	8,6
SiO ₂ кварц	3,7	ZnO	8
TiO ₂	6	Cr ₂ O ₃	8,4
TiO ₂ прокален	3,2	Al ₂ O ₃	9
		MgO	12

Из данных, приведенных в таблице, видно четкое разделение на кислотные, амфотерные и основные оксиды.

Так как поверхность твердого тела заряжена, то между нею и ионами в растворе возникают электростатические силы притяжения разноименных ионов и отталкивания одноименных. Соответственно, в растворе возникает заряженная область. Эта область не может быть локализована вблизи поверхности частицы, т.к. этому препятствуют броуновское движение ионов и молекул растворителя, энтропийный фактор и наличие противоионов в растворе. Таким образом, система, будучи в целом электронейтральной, состоит из заряженных областей, распределение зарядов контролируется комбинацией перечисленных выше движущих сил.

Общий эффект заключается в том, что концентрация ионов, заряд которых противоположен заряду поверхности, максимальна вблизи твердой поверхности, и уменьшается с ростом расстояния от нее. Концентрация противоионов, т. е. ионов заряд которых имеет тот же знак, что и заряд поверхности, меняется противоположным образом. Эта область неоднородного распределения ионов вблизи поверхности называется двойным электрическим слоем. На рисунке 30 показана зависимость потенциала от расстояния в области двойного слоя. Для определенности поверхность твердого тела считается заряженной положительно. Двойной электрический слой в растворе состоит из двух слоев – плотного слоя, или слоя Штерна, и диффузного, или слоя

Гюи. Слои Штерна и Гюи разделены плоскостью Гельмгольца. В плотном слое, образованном отрицательными ионами, адсорбированными на поверхности или находящимися вблизи ее, потенциал с расстоянием меняется линейно.

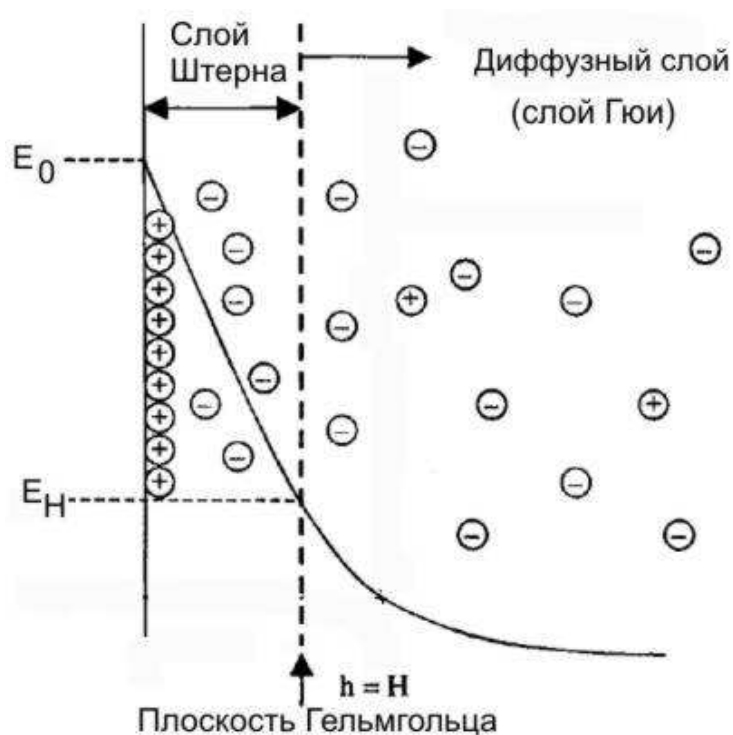


Рис. 30. Строение двойного слоя

В слое Гюи ионы обоих знаков диффундируют достаточно свободно и потенциал меняется нелинейно. Электрический потенциал в этом слое убывает экспоненциально в соответствии с уравнением:

$$E \propto e^{-k(h-H)} \quad (2.82)$$

Константа k в уравнении (82) называется длиной экранирования по Дебаю-Хюккелю и ее величина описывается уравнением:

$$k = \sqrt{\frac{F^2 \sum C_i Z_i^2}{\epsilon RT}}, \quad (2.83)$$

где C_i , Z_i – концентрация и заряд ионов, имеющих в растворе, F – число Фарадея. Уравнение (83) показывает, что электрический потенциал вблизи твердой поверхности уменьшается с ростом концентрации и заряда ионов и экспоненциально увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости среды. Более высокая концентрация

ионов и их большой заряд приводят к уменьшению эффективной толщины обоих слоев – Штерна и Гюи. Согласно уравнению (82) потенциал раствора будет равен нулю только на бесконечном удалении от поверхности. Однако на практике эта величина конечна и экспериментальная толщина двойного электрического слоя составляет порядка 10 нм.

Предыдущие рассуждения относились к плоской поверхности, находящейся в растворе электролита. Они справедливы для сферической частицы, если: частица гладкая, электрический заряд распределен по ее поверхности равномерно и расстояния между частицами много больше, чем толщина двойного слоя.

Таким образом, поверхности наночастиц в растворе электролита заряжены и между ними действуют силы электростатического отталкивания. Для взаимодействия между собой частиц нанометровых размеров, распределенных в растворителе, важную роль играют также вандерваальсовы силы притяжения и броуновское движение. Влияние силы гравитации для таких частиц ничтожно. Вандерваальсовы силы слабые и короткодействующие, они существенны только на очень коротких расстояниях. Броуновское движение наночастиц означает, что частицы все время сталкиваются друг с другом. Комбинация этих двух факторов ведет к образованию агломератов наночастиц, т. е. к их слипанию и выпадению в осадок.

Дальше мы будем относить все рассуждения и выводы только к сферическим частицам, размер которых не превышает одного микрометра.

Ван дер ваальсово взаимодействие между двумя наночастицами можно представить как сумму межмолекулярных взаимодействий всех пар молекул или атомов, из которых состоят наночастицы, а также взаимодействий между молекулами или атомами наночастиц и молекул растворителя. Интегрирование всех парных взаимодействий между молекулами двух наночастиц размером r , разделенных рас-

стоянием S , дает общую величину энергии взаимодействия или потенциал притяжения.

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2r^2}{S^2 + 4rS} + \frac{2r^2}{S^2 + 4rS + 4r^2} + \ln \left(\frac{S^2 + 4rS}{S^2 + 4rS + 4r^2} \right) \right\} \quad (2.84)$$

Отрицательный знак отражает притяжение между двумя частицами. В уравнении (84) A – константа, зависящая от природы вещества, которая носит имя Хамакера. По порядку величины она равна от 10^{-19} до 10^{-20} Дж. Ее значение зависит от поляризационных свойств молекул наночастиц и разделяющей их среды. Уравнение (84) может быть упрощено для случая, когда $r \ll S$.

$$\Phi_A = -\frac{Ar}{12S} \quad (2.85)$$

Силы притяжения между наночастицами уменьшаются с расстоянием очень медленно на расстояниях в нанометры. Следовательно, для того чтобы обеспечить устойчивость системы к агломерации, необходимо наличие энергетического барьера. Для создания такого барьера используют два основных подхода: электростатический и стереохимический.

Электростатическая стабилизация основывается на теории устойчивости коллоидных систем в растворах электролитов – теории ДЛВО (Дерягин, Ландау, Вервей и Овербек). Согласно этой теории потенциал взаимодействия двух коллоидных частиц состоит из двух слагаемых: вандерваальсова притяжения и электростатического отталкивания:

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \quad (2.86)$$

Другие приближения при расчете потенциала заключаются в следующем:

Электрическое поле однородно благодаря тому, что поверхность частицы рассматривается как плоская бесконечная поверхность с однородным распределением заряда по поверхности. При сближении частиц потенциал поверхности не меняется, как и характер распреде-

ления ионов в растворе вблизи поверхности. Растворитель играет только роль среды с определенной диэлектрической проницаемостью при отсутствии каких – либо специфических химических взаимодействий с поверхностью частиц. Очевидно, что некоторые из этих допущений далеки от реальной картины в растворе двух частиц в растворителе. Например, поверхности частиц заведомо не бесконечно плоские, а распределение зарядов изменяется, когда две заряженные частицы с диффузным двойным слоем, окружающим их, сближаются между собой. Тем не менее, теория ДЛВО хорошо объясняет взаимодействие между двумя сближающимися электрически заряженными частицами, и поэтому широко используется для описания экспериментальных данных.

На рис. 31 показаны зависимости вандерваальсова потенциала и потенциала электростатического отталкивания от расстояния между двумя сферическими частицами. На бесконечном расстоянии частиц друг от друга оба потенциала равны нулю, так же как и их сумма. Вблизи поверхности вандерваальсово притяжение характеризуется глубоким минимумом потенциала, который называется первичным минимумом. На небольшом расстоянии от поверхности имеется максимум общего потенциала взаимодействия, т.к. в этой области потенциал электростатического отталкивания больше, чем вандерваальсов потенциал притяжения. Этот барьер называется барьером отталкивания. Если высота барьера больше, чем $10kT$, столкновения между частицами не будут приводить к преодолению барьера отталкивания и агрегация частиц происходить не будет.

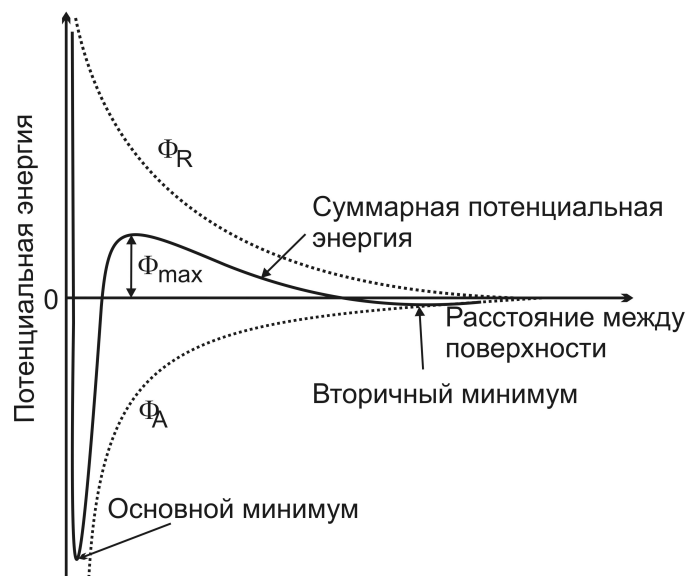


Рис. 31. Зависимость потенциала взаимодействия двух частиц от расстояния между ними согласно теории ДЛВО

Электрический потенциал двойного слоя зависит от концентрации и валентности ионов, которые определяют значение потенциала и эффективную толщину двойного слоя. Вандерваальсов потенциал от этих факторов практически не зависит, поэтому суммарный потенциал взаимодействия двух частиц зависит от концентрации и валентного состояния ионов. Для примера на рис. 32 приведена зависимость потенциала взаимодействия частиц от расстояния при различных значениях толщины двойного слоя. Согласно уравнению (83) увеличение концентрации ионов в растворе приводит к уменьшению толщины двойного слоя.

Увеличение концентрации и заряда ионов приводит к более быстрому затуханию электрического потенциала, так как это схематически изображено на рисунке 32. В результате положение барьера отталкивания смещается в сторону меньших расстояний, а его высота уменьшается. Вторичный минимум на зависимости общего потенциала может и не появляться. Если же глубина этого вторичного минимума достаточна заметна, то частицы будут стремиться образовывать ассоциаты. Этот процесс образования ассоциатов принято называть флокуляцией.

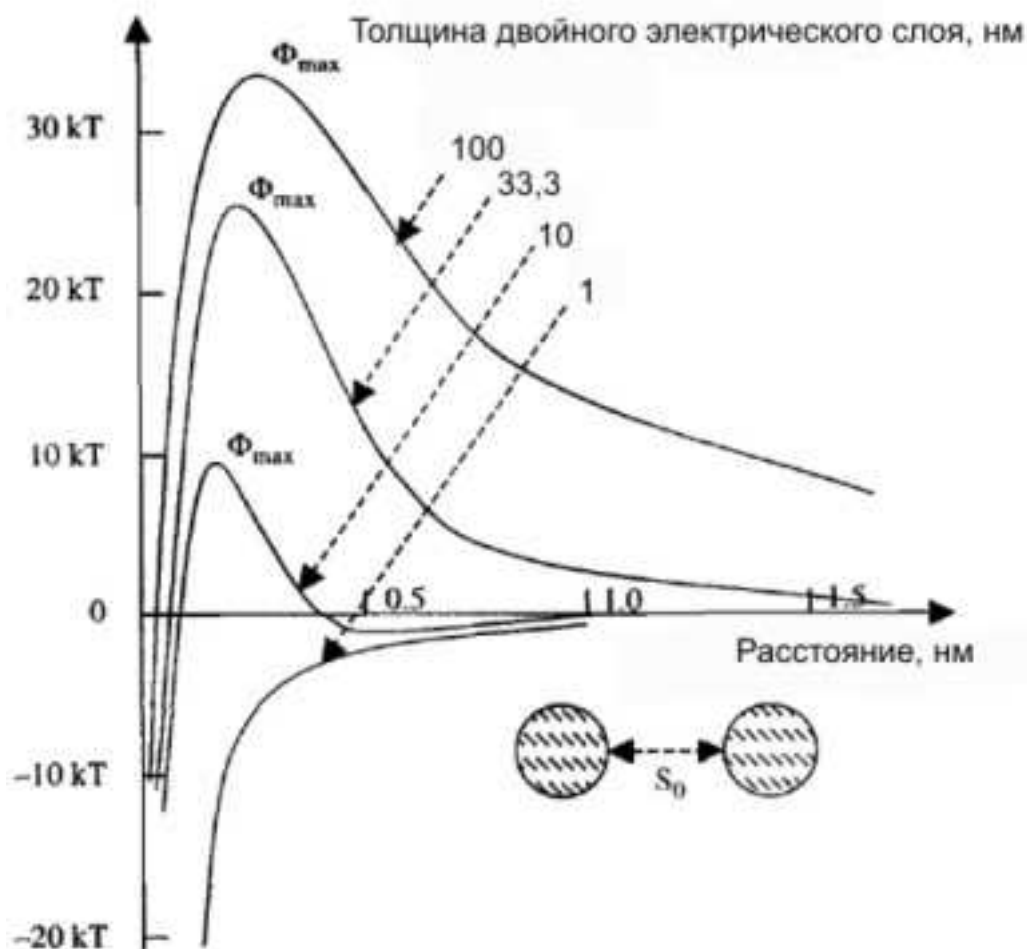


Рис. 32. Влияние толщины двойного слоя на потенциал взаимодействия двух частиц в растворе электролита

Когда две частицы находятся далеко друг от друга, расстояние между частицами много больше, чем удвоенная толщина двойного слоя. В этом случае электростатическое отталкивание между частицами отсутствует, т.к. в целом система частица + двойной слой не заряжена (рис. 33 а). Но когда частицы сближаются настолько, что их двойные слои перекрываются, возникает сила отталкивания (рис. 33 б). Можно представить себе, что эта сила возникает из-за перекрывания потенциалов отдельных частиц, как это показано на рисунке 33. Другой способ понимания сил отталкивания основан на понятии осмотического давления. Когда две частицы сближаются, концентрация электролита в пространстве между ними становится больше, чем средняя величина в растворе, поскольку каждый из двойных слоев

стремится сохранять свой концентрационный профиль. С другой стороны возникшая разность концентраций вызывает осмотический поток растворителя, который стремится раздвинуть частицы. Этот поток исчезает только тогда, когда расстояние между частицами становится больше удвоенной толщины двойного слоя.

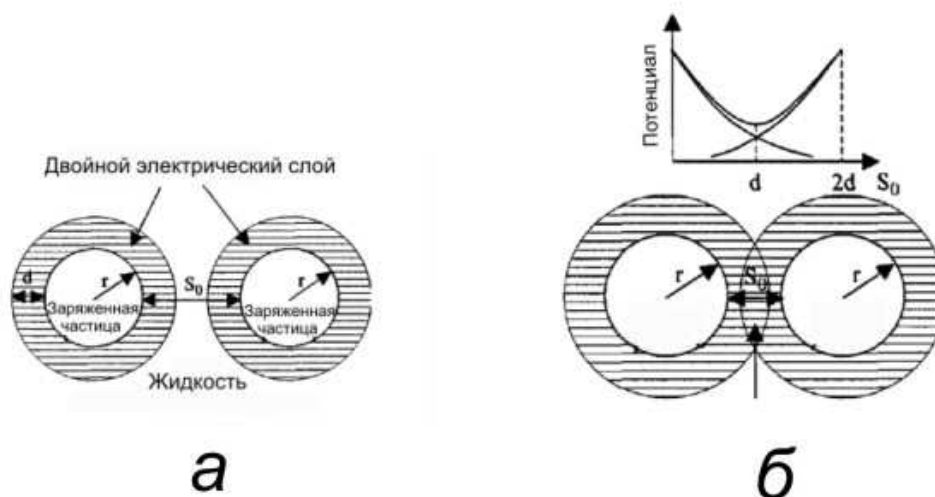
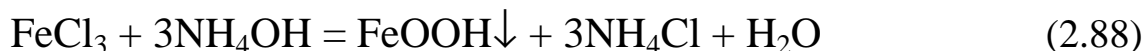
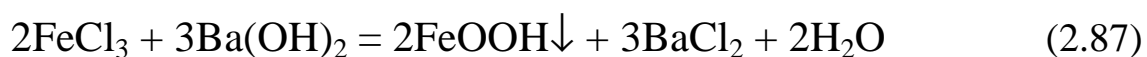


Рис. 33. Схема сближения наночастиц и изменение электрического потенциала взаимодействия между ними

Хотя многие исходные предпосылки теории ДЛВО количественно не описывают реальные системы, в которых малые частицы распределены в диффузионной среде, теория хорошо описывает поведение систем и широко применяется на практике, если выполняются следующие условия:

1. Раствор частиц очень разбавленный, так что плотность заряда и его распределение на каждой частице не зависит от расстояния до других частиц.
2. Геометрия частиц достаточно проста, так что свойства поверхности везде одинаковы, также как плотность поверхностного заряда и распределение потенциала в окружающей среде.

Рассмотрим пример электростатической стабилизации золя (наночастиц) оксигидроксида железа (III) FeOOH . Наночастицы могут быть получены по реакции обмена между солью железа (III) и основанием. Ниже приведены примеры таких реакций:



Очевидно, что в наилучшей степени электростатическая стабилизация будет успешной, если использовать разбавленные растворы по второй реакции, в которой после осаждения оксигидроксида железа в растворе останутся только однозарядные ионы.

С точки зрения устойчивости наночастиц к агрегации электростатическая стабилизация является кинетическим замораживанием процесса агрегации. Из-за сильной зависимости величины барьера агрегации от концентрации и заряда ионов она применима только для разбавленных систем и ионов малого заряда. Электростатическая стабилизация не может применяться для систем, чувствительных к составу электролита, например, в медицине. Недостатком электростатической стабилизации является невозможность выделения наночастиц из раствора, т.к. обратный процесс диспергирования агрегированных систем невозможен. Кроме того, электростатическая стабилизация не применима к многофазным системам, когда каждая фаза обладает своим поверхностным зарядом и электрическим потенциалом.

2.5.2. Полимерная стабилизация

Полимерная стабилизация основывается на защите поверхности наночастицы плотным слоем органических молекул. Ее можно называть также стереохимической стабилизацией. Среди огромного числа полимеров и органических соединений, которые известны на сегодняшний день, для стереохимической стабилизации подходят только те из них, которые хотя бы ограниченно растворимы в требуемой среде. Когда полимер растворяется в растворителе, его молекулы взаимодействуют с молекулами растворителя. Такое взаимодействие зависит от температуры и от состава среды. Растворители, в которых растворение полимера приводит к уменьшению свободной энергии

Гиббса, принято называть «хорошими». В «хорошем» растворителе молекулы полимера раскручиваются. В этом случае увеличение энтропии системы при раскручивании полимера является движущей силой процесса. Если полимер в растворителе стремится к образованию клубков или агрегатов, такой растворитель рассматривается как «плохой». Для данной системы, т. е. данный полимер в данном растворителе, существуют две области температур, где растворитель является «хорошим» или «плохим». При высоких температурах полимер раскручивается, тогда как при низких температурах он скручивается или коагулирует. Температура перехода из одного состояния в другое называется «тета-температура» или температура Флори-Хаггенса.

Если в раствор наночастиц ввести молекулы полимера, то последние будут взаимодействовать с поверхностью частиц. В зависимости от типа взаимодействия между молекулой полимера и твердой поверхностью, полимеры можно разделить на три группы (рис. 34):

1. Прививающиеся (прикрепляющиеся) полимеры, которые, как правило, необратимо химически связываются одним концом с поверхностью твердого тела и, как правило, образуют сетку отдельных молекул (*a*)

2. Адсорбирующиеся полимеры, которые слабо адсорбируются на поверхности твердого тела. Взаимодействие происходит между случайным местом цепи полимера и поверхностью твердого тела (*b*)

3. Не адсорбирующиеся полимеры, которые не взаимодействуют с поверхностью твердого тела и не могут быть использованы для стабилизации поверхности.

Вообще говоря, ограничений на число связей, образуемых одной молекулой полимера с поверхностью твердого тела нет. При этом всегда принимается, что химическое взаимодействие между молекулами полимера и растворителя отсутствует. Оно ограничивается обычными сольватационными процессами, включая дисперсионные взаимодействия и образование водородных связей.

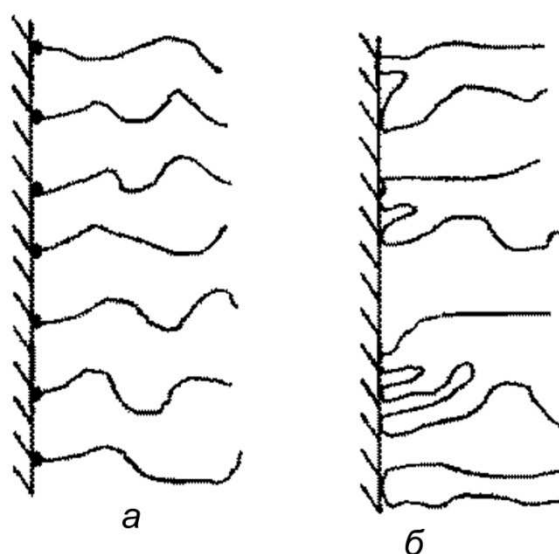


Рис. 34. Привитый (а) и адсорбированный (б) полимер на поверхности наночастицы

Для понимания сути полимерной стабилизации рассмотрим две твердые частицы, покрытые прикрепленными молекулами полимера. Когда две частицы сближаются, полимеры начинают взаимодействовать друг с другом только когда расстояние между частицами становится меньше удвоенной толщины полимерных слоев (рис. 35). До этой дистанции взаимодействие между частицами вообще отсутствует. Даже, когда расстояние между частицами становится меньше, чем удвоенная толщина полимерного слоя, но меньше толщины одного слоя взаимодействие между твердой поверхностью и полимерным слоем второй частицы все еще отсутствует. Если степень заполнения поверхности полимером менее 50%, а растворитель является «хорошим», два полимерных слоя будут стремиться перекрывать таким образом, чтобы молекулы полимера максимально раскрывались, т.е. полимеры будут взаимно проникать друг в друга. Такое взаимопроникновение полимеров приводит к уменьшению подвижности их молекул и, следовательно, к уменьшению энтропии, т.е. $\Delta S < 0$. В результате свободная энергия Гиббса увеличивается, если можно пренебречь изменением энтальпии.

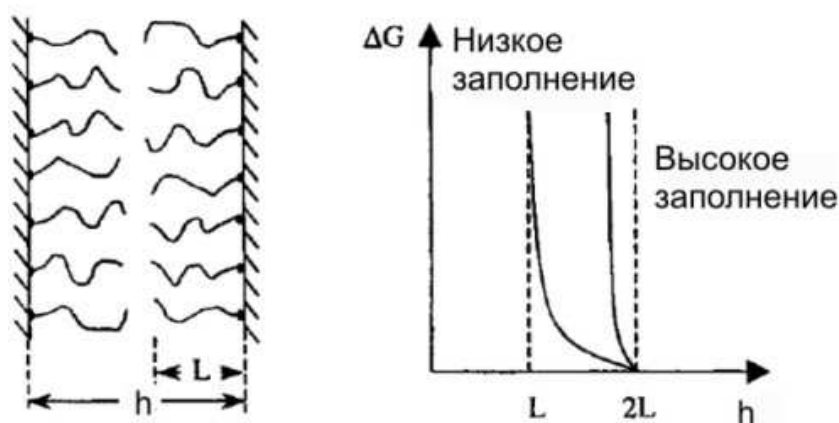


Рис. 35. Сближение двух частиц, покрытых полимерными оболочками и соответствующее изменение свободной энергии

Таким образом, две частицы, покрытые полимером, должны отталкиваться друг от друга и расстояние между молекулами должно быть больше или равно удвоенному расстоянию полимерного слоя.

Если степень заполнения поверхности твердой частицы молекулами полимера близка к 100%, взаимопроникновение полимерных слоев друг в друга полностью исключено. При сближении частиц будет происходить сжатие полимерных слоев, аналогичное скручиванию молекул в клубки. Общая энергия Гиббса при этом будет возрастать (растворитель «хороший»!) и поэтому частицы будут отталкиваться.

Ситуация в случае адсорбирующихся полимеров более сложная, и это связано с двумя причинами. Во-первых, молекула полимера, связанного с одной из частиц может взаимодействовать с другой частицей при ее приближении и образовывать мостики между двумя частицами. Во-вторых, адсорбированная молекула полимера может легко десорбироваться с поверхности и удаляться от полимерного слоя. Когда полимер сильно адсорбирован на поверхности и степень заполнения поверхности высока, между частицами всегда действуют только силы отталкивания, и свободная энергия системы возрастает при уменьшении расстояния между частицами меньше удвоенной толщины полимерного слоя. Это полностью аналогично случаю прикрепленного полимера. В «хорошем» растворителе два полимерных слоя,

частично заполняющих поверхность, взаимно проникают друг в друга, что приводит к уменьшению свободного пространства и более упорядоченному состоянию полимера. В результате свободная энергия системы увеличивается. Однако на этот процесс накладывается множественная адсорбция на свободных местах обеих поверхностей. В «плохом» растворителе все это приведет к тому, что силы притяжения преобладают силы отталкивания и произойдет агломерация частиц. В «хорошем растворителе» возможна промежуточная ситуация, когда на зависимости свободной энергии от расстояния появится локальный минимум свободной энергии, глубина которого определяет устойчивость агломерата и зависит от конкретных параметров системы.

Кроме конфигурационных изменений стабилизация наночастиц достигается также за счет осмотического давления, возникающего в пространстве между частицами при их сближении.

Таким образом, движущей силой полимерной стабилизации является уменьшение числа возможных конфигураций в области между двумя сближающимися частицами и осмотическое давление, вызванное относительно высокой концентрацией адсорбированных полимерных молекул в области между двумя частицами.

Полимерная и электростатическая стабилизация в растворах электролитов могут действовать совместно (рис. 36). Это так называемая смешанная стабилизация.

Смешанная стабилизация имеет место тогда, когда ионы, находящиеся в растворе взаимодействуют с ионогенными функциональными группами полимера. Такое взаимодействие будет наблюдаться, например, если полимер, содержащий аминокислотные группы, находится в кислом растворе. Другой вариант смешанной стабилизации наблюдается когда полимер, используемый для стабилизации, является полиэлектролитом. Примером такого рода полимера являются разнообразные производные полисахаридов – крахмала и целлюлозы.

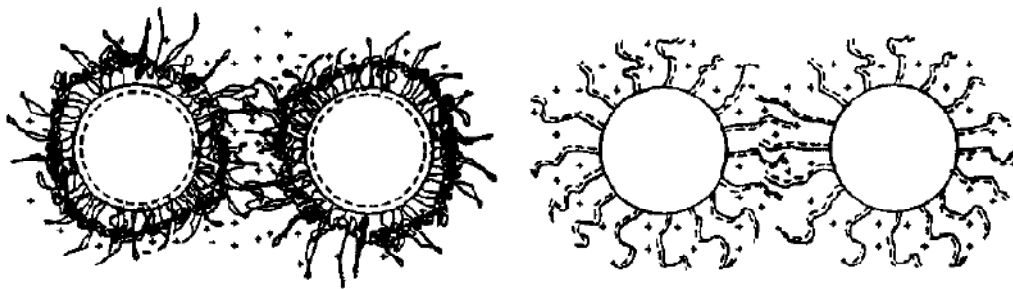


Рис. 36. Примеры смешанной стабилизации

Полимерная стабилизация широко используется для стабилизации систем наночастиц. Ее преимущества по сравнению с электростатической стабилизацией состоят в следующем:

1. Это метод термодинамической стабилизации, так что всегда возможен обратный процесс диспергирования сухих наночастиц.
2. Могут быть получены высококонцентрированные дисперсии, и дисперсионная среда даже может быть полностью удалена.
3. Система не чувствительна к электролитам
4. Пригодна для многофазных систем

Таким образом, основное внимание в данном разделе было уделено поверхности, как существенной составляющей нанообъектов, пренебречь которой при размере объекта порядка десятков нанометров нельзя. Стабилизация поверхности достигается методами, разработанными при синтезе и исследовании коллоидных объектов, прежде всего зольей. Понимание процессов, происходящих на поверхности необходимо для выбора правильного метода синтеза и последующей работы с нанообъектами.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ – «МЯГКАЯ ХИМИЯ»

В данном разделе будут рассматриваться методы получения наночастиц из растворов в виде коллоидных растворов наночастиц или их агрегатов. Основное внимание будет уделяться общим принципам методов, которые будут иллюстрироваться конкретными примерами. Преимуществом «мягких» химических методов является то, что процессы протекают в хорошо контролируемых условиях. При этом жидких фаз может быть одна или две – в последнем случае реакции протекают на границе раздела фаз. Реакциями в растворах получают частицы не только разного размера, но и формы.

Для осуществления получения наночастиц с помощью реакций в растворах используется множество подходов. При любом из них, несколько факторов определяют размер и форму наночастиц, также как и их фазовое состояние. К числу этих факторов относятся пространственные и концентрационные ограничения для протекания реакции, растворимость реагентов и продуктов, электростатические взаимодействия и т. п. Во время или после синтеза поверхность наночастиц должна быть пассивирована, для того чтобы предотвратить их коагуляцию и образование компактных осадков. Один из подходов, основывается, например, на хорошо известной зависимости растворимости веществ в растворителе от температуры. Другой основывается на стабилизации наночастиц адсорбированными молекулами, как правило, органическими, останавливающими дальнейший рост частиц. Третий подход состоит в создании таких пространственных ограничений, которые вынуждают протекать химические реакции в заданном объеме при заданном количестве одного или двух реагентов.

Основные подходы к химическому синтезу наночастиц основываются на создании условий получения частиц контролируемого размера. Методы получения макроскопических объектов, такие как рост

кристаллов в макрообъеме или реакции полимеризации пригодны для получения наночастиц лишь при соблюдении определенных условиях, и с их помощью можно получать наноматериалы.

3.1. СИНТЕЗ В МИКРО- И НАНОРЕАКТОРАХ

Микро- или нанореактор предполагает ограничение области, в которой происходит реакция между реагентами, наноразмерами. Ограничение объема области означает ограничение количества реагентов и, следовательно, ограничение количества и размера получаемого продукта реакции. Нанореакторы отличаются друг от друга мерностью и размером зоны реакции (рис. 37). Нуль мерные системы – это сферические нанореакторы. В основном это мягкие (жидкие) среды, распределенные в другой среде (наноэмульсии), хотя известны и примеры твердых нанореакторов, например, цеолиты и микропористые стекла. Одномерные реакторы – цилиндры, получают на основе мезопористых материалов. Двумерные реакторы – ламелярные структуры характерны для некоторых органических-неорганических гибридных материалов и для некоторых неорганических материалов, например, глины. Трехмерные структуры с непрерывной структурой могут быть найдены в пористых материалах (твердые среды) а также в некоторых эмульсиях (мягкие среды).

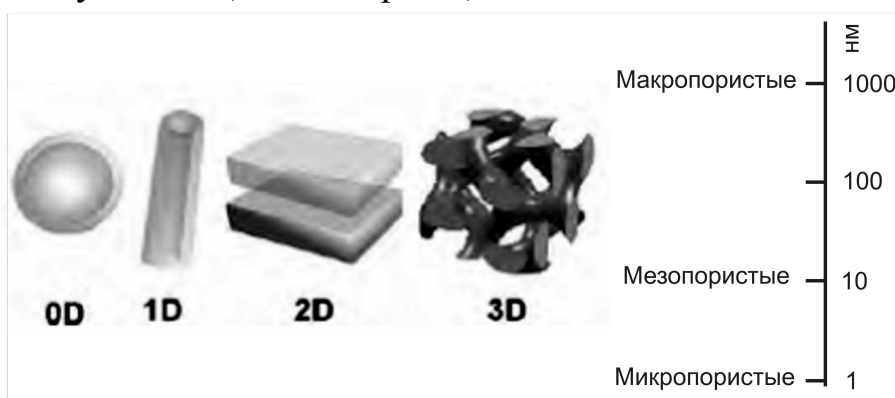


Рис. 37. Типы нанореакторов и их характерные размеры

Ниже мы рассмотрим некоторые примеры нанореакторов и их применение для синтеза наночастиц.

3.1.1. Метод обратных мицелл

Обратные мицеллы представляют собой микрокапли (мицеллы) воды распределенные в другой жидкости – подходящем органическом растворителе, например, в октане. Для стабилизации эмульсий используется поверхностно активное вещество (ПАВ). Отношение количества воды к количеству ПАВ определяет размер мицелл. В результате броуновского движения мицеллы сталкиваются друг с другом, образуя при этом неустойчивый димер, который снова диссоциирует на исходные мицеллы. При столкновениях между собой мицеллы обмениваются содержимым. Это делает возможность использования мицелл как нанореактора. Для этого приготавливают два мицеллярных раствора, каждый из которых содержит необходимый реагент. При смешении растворов имеет место реакция между реагентами с образованием наночастицы в каждой из мицелл. Размер наночастицы зависит от размера капли и концентрации реагентов и может легко контролироваться. Это делает метод обратных мицелл широко используемым методом синтеза наночастиц самой разной природы – металлов, оксидов, халькогенидов.

Молекулы ПАВ обычно характеризуются дифильным строением. Две части молекулы ПАВ – гидрофильная и олеофильная обуславливают их специфическое поведение в растворах. По отношению к способности диссоциировать на ионы при растворении в воде ПАВ делятся на ионогенные и неионогенные. В свою очередь, ионогенные ПАВ в зависимости от природы остатка делятся на анионные, катионные и амфотерные. К анионным ПАВ относятся карбоновые кислоты и их соли RCOOMe ($\text{R} = \text{C}_{15} - \text{C}_{17}$), алкилсульфаты ROSO_3Me и т. п. Катионные ПАВ – это обычно соли алкиламмония $[\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''\text{N}]^+\text{Cl}^-$ или соли алифатических аминов. Амфотерные ПАВ содержат две ионогенных группы. К ним относятся, например, аминокислоты и их производные. Примеры химических формул ПАВ, часто используемых при синтезе наночастиц, приведены на рис. 38.

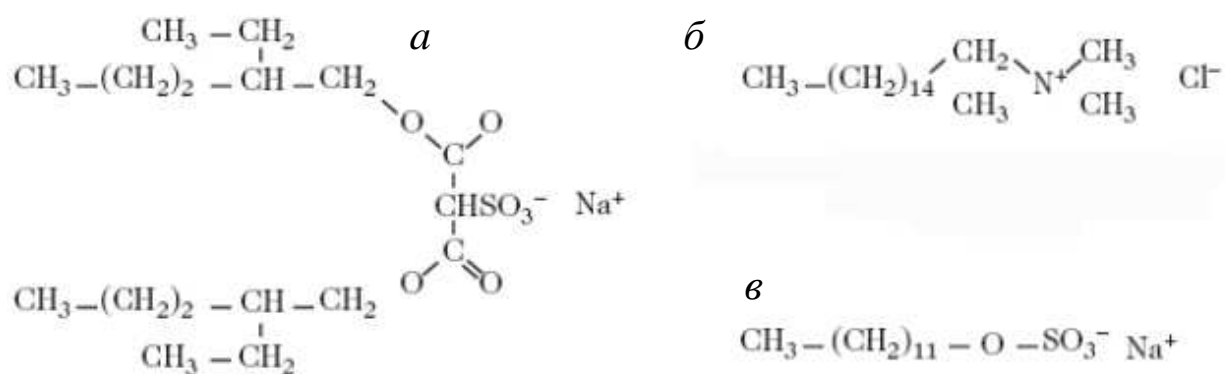


Рис. 38. Примеры молекул ПАВ: *a* – ди(этил-2-гексил)сульфосукцинат натрия Na(AOT); *б* – хлорид триметилцетиламмония; *в* – додецилсульфат натрия

Начнем подробное описание метода обратных мицелл с определения понятия «мицелла» и факторов, влияющих на ее характеристики.

Молекулу ПАВ можно представить себе состоящей из полярной гидрофильной «головы» и неполярного углеводородного «хвоста» (рис. 39). На границе раздела двух несмешивающихся фаз молекула ПАВ стремится ориентироваться таким образом, чтобы соответствующая ее часть взаимодействовала с подобной по свойствам средой – полярная с полярной средой, неполярная – с неполярной.

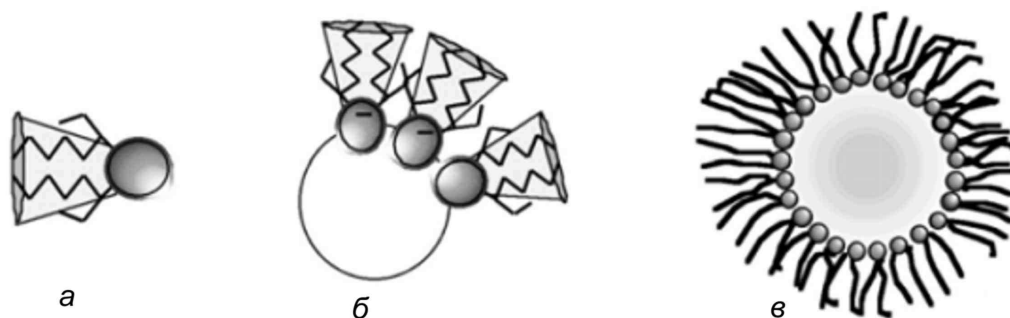


Рис. 39. Молекулы ПАВ (*a*), их ориентация на границе раздела фаз (*б*) и образование обратной мицеллы (*в*)

Проще всего наблюдать образование мицелл при растворении ПАВ в воде, измеряя концентрационную зависимость, например, поверхностного натяжения. Схематически эта зависимость приведена на рис. 40. Поверхностное натяжение раствора ПАВ уменьшается до не-

которого предела, который достигается при концентрации ПАВ, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

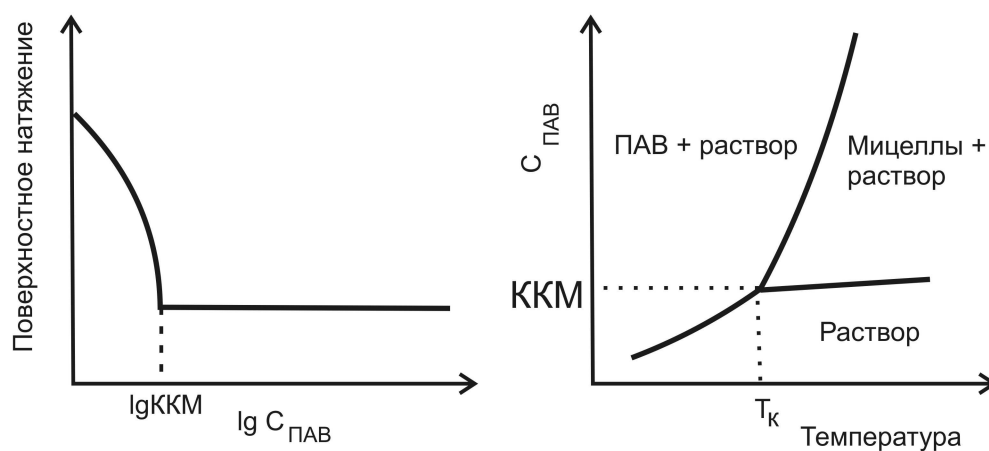


Рис. 40. Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации ПАВ и диаграмма состояния раствора ПАВ-вода

При концентрации больше ККМ молекулы ПАВ образуют коллоидные растворы – образуются мицеллы, в которых молекула ПАВ обращены наружу полярными головами, а внутрь – неполярными хвостами. Мицеллы могут иметь разную форму (рис. 41).

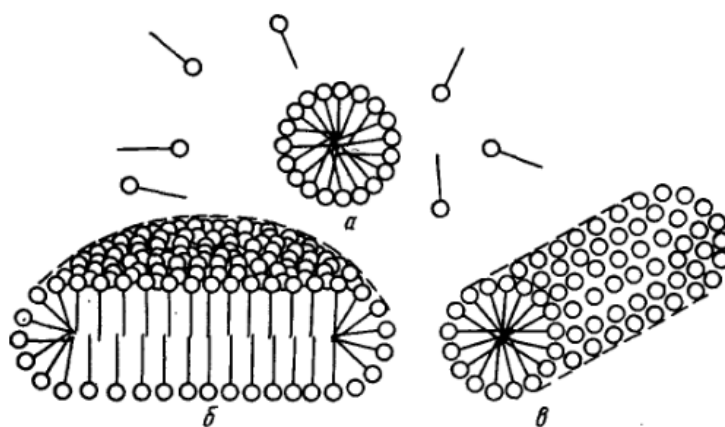


Рис. 41. Схема образования мицелл при концентрации ПАВ выше ККМ

Если две фазы – это вода и масло, то молекулы ПАВ будут ориентироваться соответствующим образом на границе вода-масло и это их положение более выгодно, чем нахождение в объеме любой из фаз.

Если же растворитель способен взаимодействовать и с полярной и с неполярной частями ПАВ, то образование мицелл будет невозможно.

Если молекула ПАВ устроена таким образом, что ее крупная полярная часть связана с достаточно короткой углеводородной цепью, молекула имеет конусоподобную форму. Конусы будут объединяться друг с другом, образуя, в конце концов, мицеллы масла в воде. Если концентрация мицелл мала, также как и их размер, они имеют сферическую форму. Их диаметр определяется соотношением между длиной углеводородной цепи и величиной полярной «головой». Образование и разрушение мицелл – динамический процесс, хотя сами мицеллы могут быть достаточно устойчивы. Молекула ПАВ может покидать и присоединяться к мицелле, двигаясь свободно в водной фазе. Время жизни молекулы ПАВ в такой мицелле составляет несколько микросекунд.

Если молекула ПАВ состоит из маленькой полярной группы и разветвленной углеводородной цепи, она имеет форму пробки от шампанского. В этом случае ПАВ образует мицеллы воды в масле и их принято называть обратными мицеллами.

Концентрационные соотношения между размером мицелл и концентрацией воды можно оценить следующим образом. Для сферических мицелл их объем V_m и площадь поверхности A_m равны:

$$V_m = \frac{4\pi r^3}{3} = n_s V_s + n_w V_w \quad (3.1)$$

$$A_m = 4\pi r^2 = n_s A_s, \quad (3.2)$$

где n_s, n_w – число молей ПАВ и воды в одной мицелле соответственно, V_s, V_w – их молярные объемы, A_s – молярная площадь молекул ПАВ на границе раздела вода – ПАВ. Комбинируя уравнения (1) и (2) и обозначая отношение концентраций воды и ПАВ $R = n_w/n_s$ получаем

$$r = \frac{3V_s}{A_s} + \frac{3V_w R}{A_s} \quad (3.3)$$

Эспериментально было установлено для водных мицелл с АОТ как ПАВ, что V_s , V_w и A_s слабо зависят от R и примерно постоянны в области вокруг $R=10$. Таким образом, вблизи $R=10$ должно наблюдаться линейное соотношение между размером мицелл и содержанием воды. Концентрация мицелл в единице объема, N в зависимости от объемной доли воды+ПАВ равна

$$N = \frac{\Phi}{V_m} = \frac{\Phi}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{\Phi}{36\pi \left(\frac{V_s}{A_s} + \frac{V_w}{A_s} R \right)^3} \quad (3.4)$$

Уравнение (4) показывает, что при постоянной доле воды+ПАВ при изменении внутреннего параметра R меняется не только радиус капле, но и их концентрация. При увеличении R доля молекул воды, которые расположены внутри капли возрастает.

Замечательное свойство обратных мицелл, состоящее в том, что их размер меняется линейно с количеством воды, добавленной в систему при постоянном количестве ПАВ, подтверждено экспериментально (рис. 42).

Размер мицелл может составлять вплоть до единиц нм. Параметр, определяющий размер мицелл, это отношение концентрации воды к концентрации ПАВ $R = [H_2O]/[ПАВ]$. При высоких концентрациях воды в масле мицеллы могут образовывать агрегаты разной формы. Все пространство системы оказывается разделенным на две регулярных области (рис. 43) – водную и масляную фазы.

Это могут быть взаимопроникающие каналы, слоистые фазы и суперагрегаты. Вследствие больших размеров второй фазы среда становится мутной и двулучепреломляющей, если образуются ламеллярные структуры (рис. 44).

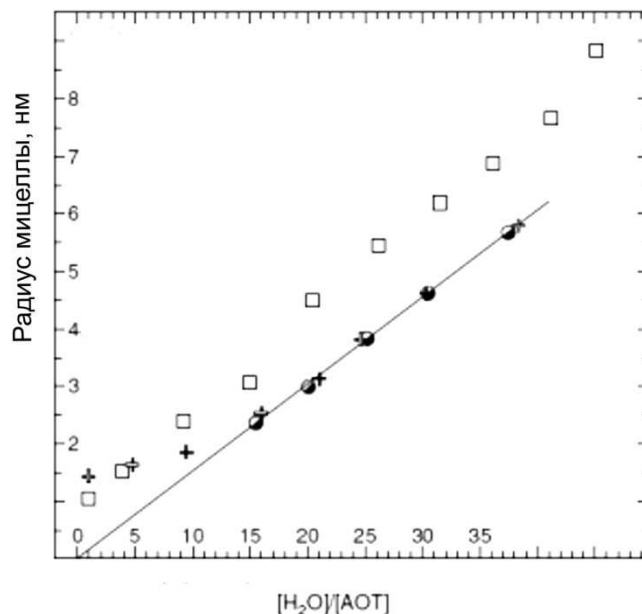


Рис. 42. Зависимость размера обратных мицелл в системе изооктан – АОТ – вода от соотношения вода /ПАВ. Разные обозначения на рисунке отвечают разным методам определения размера мицелл. (M.P. Pileni. Reverse micelles as microreactors // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. N 27. p. 6961–6973)

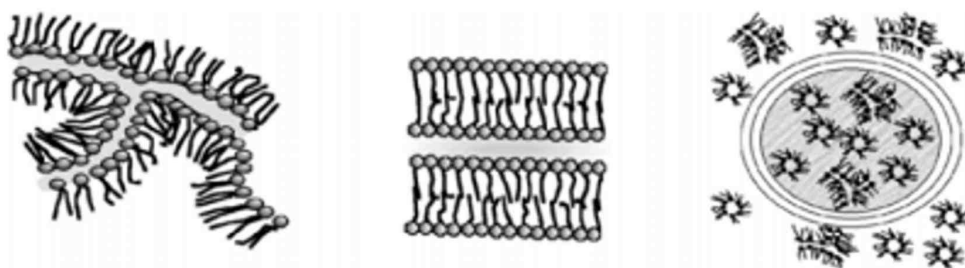


Рис. 43. Мицеллярные структуры в системе вода-масло при высокой концентрации воды

Образование эмульсий возможно только при внешнем воздействии на систему вода – масло – ПАВ. Обычно в лабораторных условиях наиболее эффективным является эмульгирование под действием ультразвука. В промышленных масштабах наиболее распространено высокоэнергетическое вибрационное эмульгирование.

Важным свойством обратных мицелл является их броуновское движение. При столкновении мицеллы объединяют свое водное со-

держимое, и после этого объединенная мицелла снова распадается на две мицеллы исходного раствора (рис. 45).



Рис. 44. Внешний вид наноэмульсии (слева) с размером мицелл 35 нм и макроэмульсии (справа) с размером мицелл 1 мкм. (С. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma. Nano-emulsions // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2005. Vol.10. p. 102 – 110)

Два свойства обратных мицелл – возможность контроля их размера и способность к обмену содержимым определяют их использование как сосуда для проведения химических реакций. Реакция протекает при комнатной температуре, поэтому во многих случаях получаются аморфные наночастицы. Однако в некоторых случаях получаются хорошо сформированные и ограниченные нанокристаллы. В частности, этим методом получают хорошо ограниченные нанокристаллы многих металлов, не содержащие примесей оксидов. Хорошо ограниченные кристаллы получают в том случае, когда в качестве одного из реагентов используется ПАВ, например, как соль восстанавливаемого металла $\text{Ag}(\text{AOT})$ или $\text{Cu}(\text{AOT})_2$. Если же оба реагента просто растворены в обратных мицеллах, то, как правило, получают аморфные легко окисляющиеся частицы.

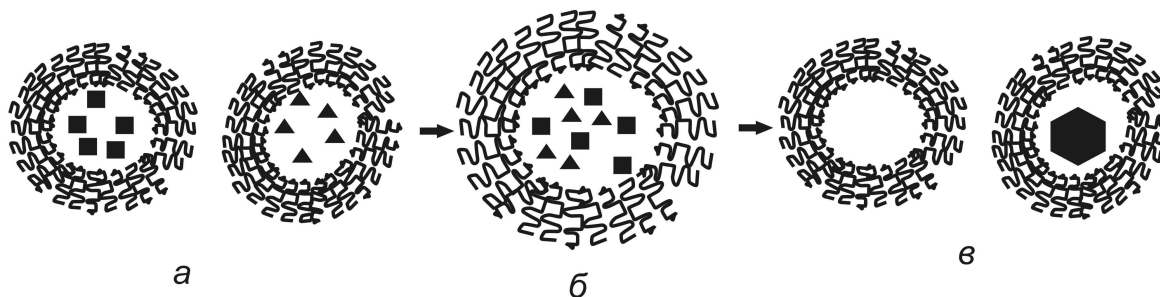


Рис. 45. Схема химического процесса в методе обратных эмульсий; а – обратные мицеллы испытывают броуновское движение; б – в объединенной мицелле смешиваются водные растворы; в – образование двух мицелл, идентичных по объему начальным, содержащих продукт реакции

Возможно не только смешивание растворов, содержащих мицеллы с двумя реагентами, но и, например, пропускание газа. Так, пропуская сероводород через раствор мицелл на основе $\text{Cd}(\text{AOT})_2$, удастся получить нанокристаллы сульфида кадмия.

Схема процесса получения наночастиц методом обратных эмульсий приведена на рис. 46.

На первом этапе приготавливаются обратные эмульсии реагентов А и В, при реакции между которыми образуется необходимый продукт реакции. В качестве органической фазы обычно используют легкокипящие углеводороды, например, октан, если реакция не проводится при повышенной температуре.

Далее эмульсии быстро смешивают между собой при интенсивном перемешивании для того, чтобы создать благоприятные условия для столкновения мицелл. При их столкновении и образовании общего объема происходит химическая реакция образования продукта реакции:



После завершения реакции к эмульсии добавляют стабилизатор наночастиц. Стабилизатор выбирается на основе представлений о химических свойствах поверхности наночастиц.

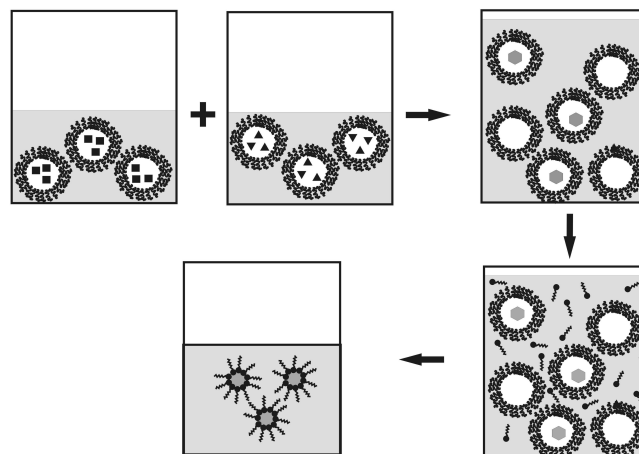


Рис. 46. Схема синтеза наночастиц в методе обратных эмульсий

Наночастицы можно экстрагировать из полученной эмульсии с помощью, например, этилового спирта: водная составляющая эмульсии переходит в спирт благодаря неограниченной растворимости воды в спирте и нерастворимости в нем, например, гептана.

Из спиртового раствора наночастицы могут быть выделены центрифугированием или испарением растворителя и при необходимости снова быть растворены в подходящем растворителе.

Форма мицелл в некоторых случаях определяет морфологию растущих наночастиц. Для примера, на рис. 47 показано, как меняется морфология нанокристаллов меди, полученных в мицеллах разной формы.

Таким образом, обратные эмульсии являются хорошим микро-реактором для контроля размеров сферических нанокристаллов. Получение нанокристаллов другой формы, например, стержней тоже возможно, но трудно контролируемо. Исследования показали, что рост кристаллов в обратных эмульсиях подчиняется тем же закономерностям, что и рост объемных материалов. Например, формой растущих кристаллов можно управлять, вводя в среду примеси, подавляющие рост определенных граней кристалла.

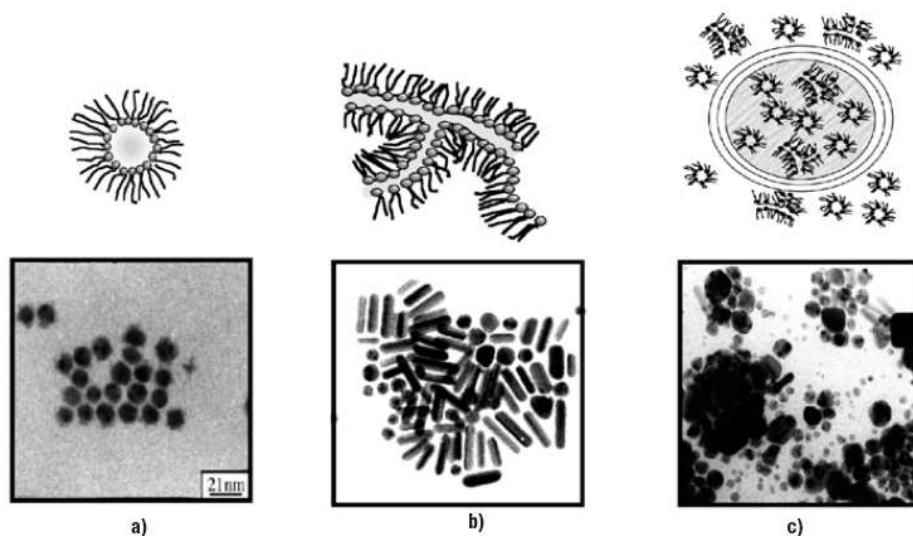


Рис. 47. Нанокристаллы меди, синтезированные в различных фазах системы вода – масло – ПАВ; а – сферические нанокристаллы синтезированные в обратных мицеллах; б – сферические и цилиндрические нанокристаллы синтезированные во взаимопроникающих цилиндрических мицеллах; в – смесь нанокристаллов разного размера и формы, синтезированная в агрегатах мицелл. (Nanomaterials and Nanochemistry. C. Brécheignac P. Houdy M. Lahmani (Eds.) Berlin-Heidelberg.-Springer-Verlag. 2007. 747 p.)

3.1.2. Пористые материалы как микро- и нанореакторы

Пористые материалы характеризуются твердой основой с непрерывной системой пор. По своим адсорбционным свойствам ИЮПАК разделил пористые материалы на микропористые, мезопористые и макропористые в зависимости от диаметра пор:

1. Микропористые – размер поры менее 2 нм
2. Мезопористые – размер пор от 2 до 50 нм
3. Макропористые – размер пор более 50 нм

Естественно, что в качестве нанореакторов в наилучшей степени подходят микро и мезопористые материалы.

Рассмотрим сначала наиболее распространенные типы пористых структур, в которых были реализованы синтезы наночастиц.

Цеолиты относятся к микропористым материалам, имеющим очень маленькие поры, диаметром менее 2 нм, правильной формы. Общая формула цеолитов может быть записана в виде $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$. Пример структуры наиболее широко распространенных цеолитов приведен на рис. 48. Как видно из рисунка, поры в цеолитах являются элементом кристаллической структуры.

Цеолиты широко используются как катализаторы, благодаря их высокой каталитической активности и селективности. Например, они являются специфическими катализаторами в реакциях изомеризации олефинов, т.к. размер и форма пор накладывают пространственные ограничения на образование определенных продуктов. Активность цеолитов обусловлена химически активной поверхностью, обладающей кислотными свойствами. Высокие значения электрического поля внутри каналов цеолитов способствуют координации молекул, попадающих в поры. Сильное взаимодействие стенок пор с помещенным в них веществом изменяет электронную структуру последних, делая их более реакционно способными. В сочетании с пространственными ограничениями, накладываемыми размером и формой пор, становится возможным образование одного изомера и невозможно образование другого. Дополнительные ограничения на состав продуктов накладывают также диффузионные ограничения на перенос молекул внутри пор.

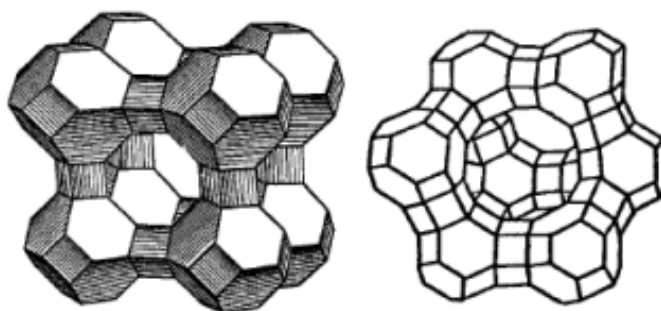


Рис. 48. Структура пор в типичных цеолитах; слева – цеолит NaA; справа – цеолит NaX

С точки зрения применения цеолитов как нанореакторов следует иметь в виду, что малый размер пор и их химическая активность представляют интерес, прежде всего, для получения продуктов молекулярной природы с необычными свойствами.

Мезопористые материалы, называемые иначе как молекулярные сита, были запатентованы в - 70-е годы XX компанией Mobile как эффективные адсорбенты и катализаторы.

Молекулярные сита характеризуются постоянным и воспроизводимым размером пор от 1,5 до 40 нм, и они являются идеальными матрицами для получения наноматериалов. Структура пор мезопористых материалов схематически представлена на рис. 49. В результате многолетних исследований были получены материалы с различной формой пор разного размера. Основой молекулярных сит является диоксид кремния. Большинство из них являются аморфными материалами, в которых размер и форма пор меняются в широких пределах. Развитие методов синтеза материалов, основанных на повторении структуры шаблона, позволило получать упорядоченные структуры типа приведенных на рис. 49.

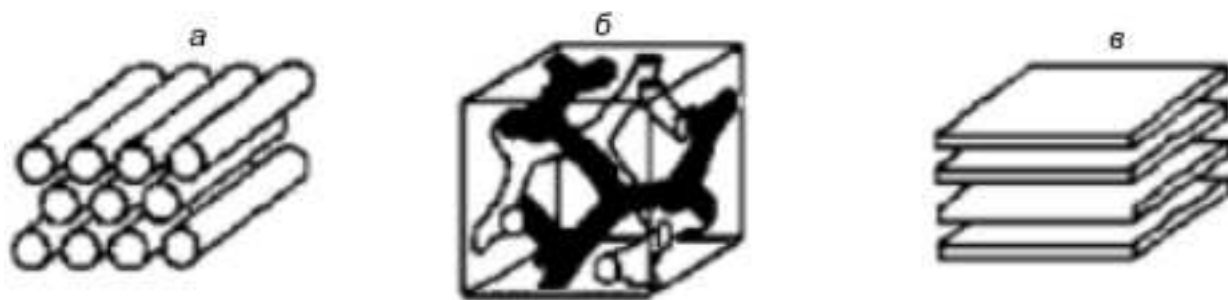


Рис. 49. Примеры типов пор в молекулярных ситах; а – МСМ-41; б – МСМ-48; в – МСМ-50

Принцип повторения структуры шаблона можно проиллюстрировать на примере синтеза материала МСМ-41. В литературе подобный синтез принято называть также темплэйтным (от англ. template). Схема синтеза приведена на рис. 50. Для синтеза используют водный раствор ПАВ, хлорида цетилтриметиламмония, с концентрацией вы-

ше критической концентрации мицеллообразования. С помощью ионообменной смолы часть ионов хлора замещается на гидроксид ионы.

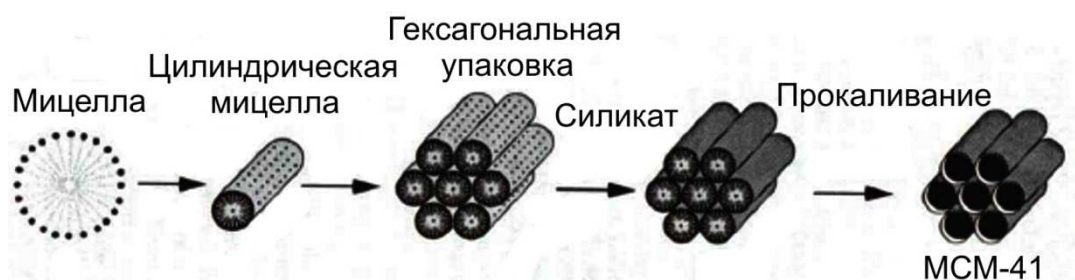


Рис. 50. Схема темплайтного синтеза мезопористого материала

Образующиеся цилиндрические мицеллы при высокой концентрации образуют плотную гексагональную упаковку, которая является подложкой для роста силикатной основы. К полученному раствору добавляют раствор силиката натрия и раствор подкисляют серной кислотой, создавая, тем самым, благоприятные условия для гидролиза силикат ионов. Гидролиз проводят при температуре порядка $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение многих часов. При этом цилиндрические мицеллы покрываются силикатной оболочкой. Отмытый от маточного раствора продукт прокалывают при температуре порядка $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ сначала в токе азота, а затем на воздухе. При этом органические компоненты удаляются, оставляя на своем месте поры. Изображение мезопористых материалов, полученное в просвечивающем электронном микроскопе, приведено на рис. 51.

Анодированный алюминий. В 1953 г. Келлер, сотрудник Американской алюминиевой компании, сообщил о получении упорядоченных каналов в оксиде алюминия при анодировании металла. Лишь в 1995 г. Матсуда из университета Киото синтезировал мембраны из оксида алюминия, содержащие упорядоченные поры с гексагональной плотной упаковкой. По мере улучшения условий синтеза были получены мембраны, содержащие идеальные каналы с плотностью $10^{10} - 10^{11}\text{ см}^{-2}$ с диаметром от 12 до 250 нм.

Общий вид пористого оксида алюминия, выращенного на алюминии, показан на рис. 52. Оксид алюминия пронизан каналами и отделен от металлического алюминия барьерным слоем оксида.

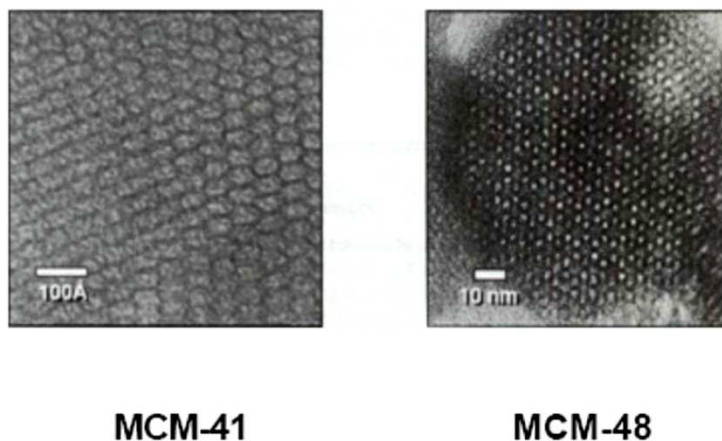


Рис. 51. Электронно-микроскопическое изображение молекулярных сит (Access in Nanoporous Materials. Ed. Thomas J. Pinnavaia and M. F. Thorpe. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. Kluwer Academic Publishers. 2002. 441p.)

Для изготовления мембран используют алюминиевую фольгу толщиной от 0,2 до 0,3 мм. Чистота алюминия должны быть не хуже 99,999, т.к. примеси ответственны за дефектность получаемой мембраны. Фольга тщательно промывается в ацетоне и этаноле для удаления жировых загрязнений и отжигается в вакууме при 450 °С. При отжиге зерна алюминия растут и снимаются механические напряжения в фольге, возникшие при ее получении. Далее фольгу полируют электрохимически при разности потенциалов порядка 23 В в растворе хлорной кислоты в этаноле. После полировки фольгу многократно промывают в деионизованной воде.

Анодирование высокочистого алюминия является примером самоорганизации наносистем. Получаемый результат зависит от типа и концентрации электролита, разности потенциалов, температуры, времени и условий обработки до и после анодирования. Типичный процесс получения пористого оксида обычно состоит из двух электрохимических стадий (рис. 53). Первое анодирование проводится при разности потенциалов 40 В в растворе щавелевой кислоты концентраци-

ей 0.3 моль/л в течение 4 часов (рис. 53 а). При этом на поверхности алюминия образуется рыхлая пленка оксида, которая удаляется при погружении пластины на 7 часов в раствор, содержащий 6 масс.% ортофосфорной кислоты и 1,8 масс.% хромовой кислоты и находящийся в термостате при 60 °С (рис. 53 б).

Второе анодирование проводится при тех же условиях, что и первое, но в течение более длительного времени, порядка 10 часов (рис. 53 в). Во время второго анодирования распределение пор по площади становится более однородным, также как и распределение пор по диаметру. Если взять вместо раствора щавелевой кислоты раствор серной кислоты, поры получают меньшего диаметра. Объясняется это тем, что скорость растворения оксида алюминия в серной кислоте меньше, чем в щавелевой.

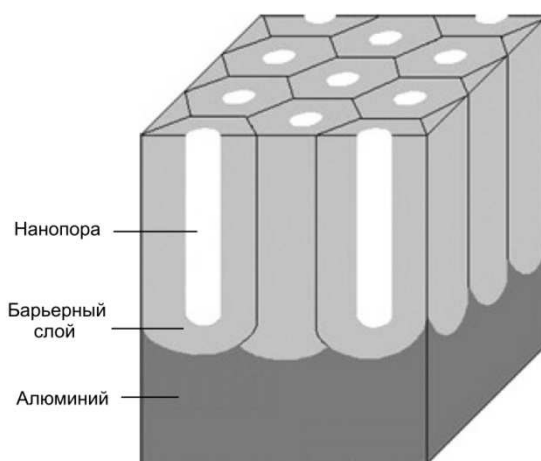


Рис. 52. Строение анодированного оксида алюминия

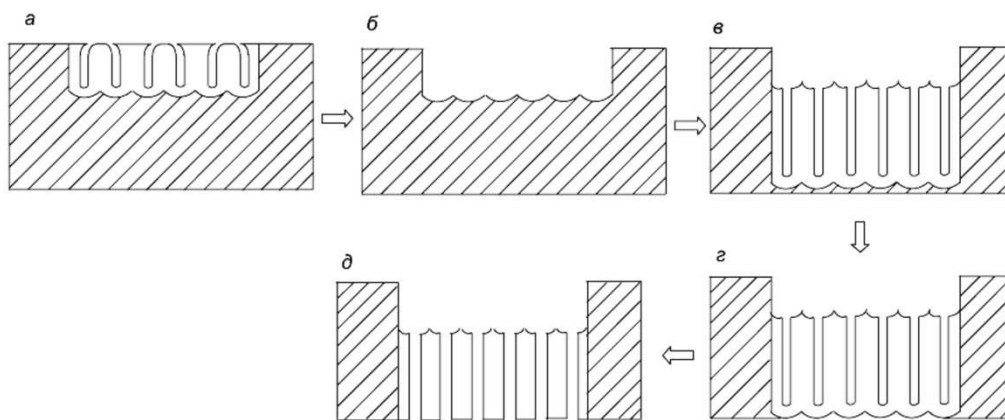


Рис. 53. Схема получения мембран анодированием алюминия

По окончании процесса анодирования проводят дополнительную обработку с целью получения свободной мембраны с упорядоченными порами. Для этого удаляют оставшийся слой алюминия и барьерный слой (рис. 53 з, д). Для удаления алюминия используют или раствор токсичного хлорида ртути Hg_2Cl_2 , или насыщенный водный раствор $SnCl_4$. Для растворения барьерного слоя применяют 5%-ный раствор H_3PO_4 . Диаметр каналов и их количество на единице площади зависят от типа и концентрации электролита, разности потенциалов и времени травления. Например, плотно упакованные в гексагоны каналы диаметром от 35 до 100 нм получают при анодировании в щавелевой кислоте. Диаметр каналов может быть увеличен травлением в растворе H_3PO_4 .

Механизм образования каналов при анодировании до сих пор является дискуссионным. Процесс анодирования может быть разделен на четыре стадии (рис. 54).

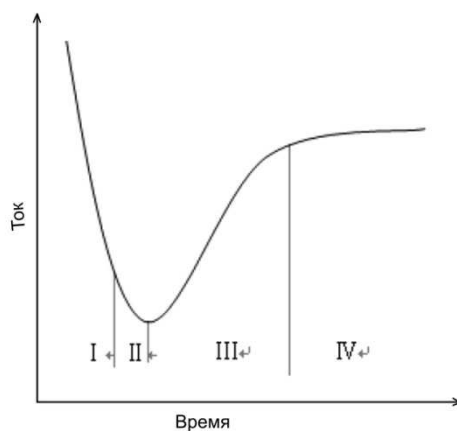


Рис. 54. Зависимость тока от времени анодирования алюминия в растворе щавелевой кислоты

В первый момент времени на поверхности алюминия образуется плотный однородный слой оксида. Проводимость поверхности при этом резко уменьшается, что проявляется в быстром падении тока. На второй стадии, на поверхности оксида образуются случайные поры. На третьей стадии поры постепенно растут, и положение пор относительно друг друга остается случайным. На заключительной четвертой

стадии образуется гексагональная упаковка растущих пор, структура которой остается стабильной до конца процесса. При образовании упорядоченных пор по мере их удлинения ток достигает постоянного значения.

Согласно ранним моделям при анодировании алюминия растущий слой состоит из аморфной и кристаллической фаз. Аморфная фаза растворяется в кислоте и на поверхности остается только кристаллический оксид алюминия. Позднее было замечено, что поверхность первоначально образовавшегося оксида не гладкая, поэтому распределение тока по поверхности неоднородно и, следовательно, толстый оксид растет в виде протуберанцев, образуя сетку вершин. Кроме того, при анодировании в кислых растворах одновременно происходят два процесса – рост оксида за счет анодного окисления алюминия и растворение оксида в кислоте.

Экспериментально установлено существование критической плотности тока, выше которой наблюдается образование пленки плотного оксида. Рост оксида происходит за счет диффузии ионов OH^- к границе металл-оксид и встречной диффузии ионов алюминия. Состав электролита влияет на размер пор и их упорядоченность. На рис. 55 приведены микрофотографии конфигурации пор, образовавшихся при длительном травлении в трех различных кислотах – щавелевой, серной и ортофосфорной. Снимки сделаны со стороны барьерного слоя после его удаления по описанной выше процедуре. Видно, что упорядоченность пор примерно одинакова во всех случаях, но их размер существенно различен.

На начальной стадии анодирования поры на поверхности алюминия возникают случайным образом. В ходе процесса конфигурация пор меняется от случайной к высокоупорядоченной. Причиной такого упорядочения принято считать механические напряжения в растущем слое оксида. Механические напряжения возникают из-за объемных различий между металлом и оксидом в растущем слое. Они будут минимальны при упорядоченном расположении пор. Таким образом,

упорядоченная структура пор получается из-за стремления системы к минимизации механических напряжений.

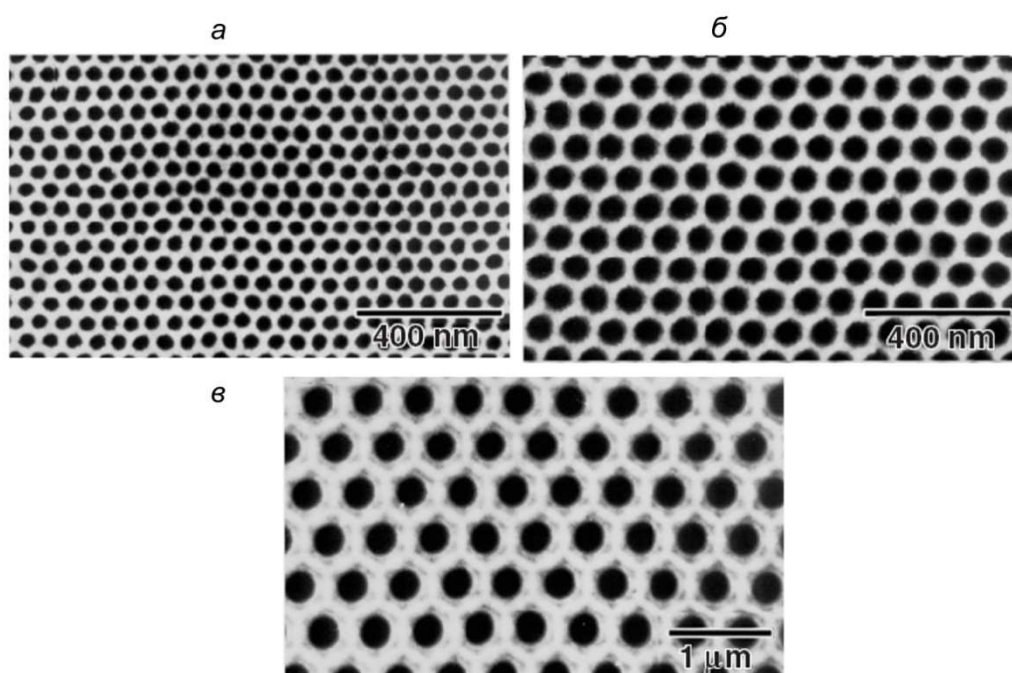


Рис. 55. Структура пористого оксида алюминия при анодировании алюминия в щавелевой (а), серной (б) и ортофосфорной (в) кислотах. (Н. Masuda. Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina // In: Ordered Porous Nanostructures and Applications. Edited by R. В. Wehrspohn. Springer Science+Business Media, Inc. 2005. p. 37-56)

Кроме оксида алюминия микропористые мембраны могут быть получены и на основе других оксидов. Главным условием, при котором возможно образование пористого оксида при анодировании металла, является образование на поверхности металла плотного слоя оксида толщиной не менее 100 нм при анодировании в водном растворе. Это так называемые «вентильные металлы». К числу вентильных металлов относятся In, Sn, Ti, Cr, W, Zr, Hf, Ta, Nb. Оксиды этих металлов отличаются по своим свойствам. Например, SnO_2 характеризуется высокой электронной проводимостью, TiO_2 , WO_3 , ZnO относятся к классу оксидных полупроводников, а такие оксиды, как ZrO_2 , HfO_2 как и Al_2O_3 являются типичными диэлектриками. Структура этих оксидов может быть как аморфной, так и кристаллической.

Анодирование вентиляльных металлов проводят в кислых растворах при напряжениях на аноде вплоть до нескольких сотен вольт. Морфология, структура и максимально возможная толщина оксида зависят от электрохимических параметров процесса анодирования таких, как потенциал анода и скорость его нарастания, состав раствора. Например, при малом потенциале, менее 20 В, на титановом аноде растет слой аморфного оксида, при высоком значении потенциала образуется кристаллический оксид, анатаз, рутил, или смесь анатаза с рутилом. При подаче высокого положительного потенциала на анод из вентиляльного металла очень часто наблюдается локальный электрический пробой слоя оксида, сопровождающийся вспышкой и акустическим сигналом, при котором резко возрастает толщина оксида в области пробоя, и точка пробоя зарастает оксидом.

При рассмотрении процесса получения микропористого оксида алюминия обсуждалось, что пористая структура образуется в результате конкуренции двух процессов – образования оксида и его растворения. Аналогичный эффект применяется и для получения микропористых оксидов других металлов. Например, при анодировании в кислых растворах на поверхности металла образуется слой оксида:



Соответствующая этому процессу вольтамперная характеристика приведена на рис. 56.

При этом вольтамперная характеристика процесса меняется, скорость процесса анодирования возрастает (рис. 56). Добавление к раствору малого количества фторид ионов приводит к активации поверхности. Чем выше концентрация фторид ионов, тем выше плотность тока. Электронно-микроскопические наблюдения показывают, что при концентрации HF менее 0.05 % на поверхности титана образуется слой оксида с нерегулярными порами. При концентрации HF более 0.5 % происходит электрополировка титана. Для получения микропористого оксида титана концентрация плавиковой кислоты должна быть от 0.05 до 0.5 масс. %.

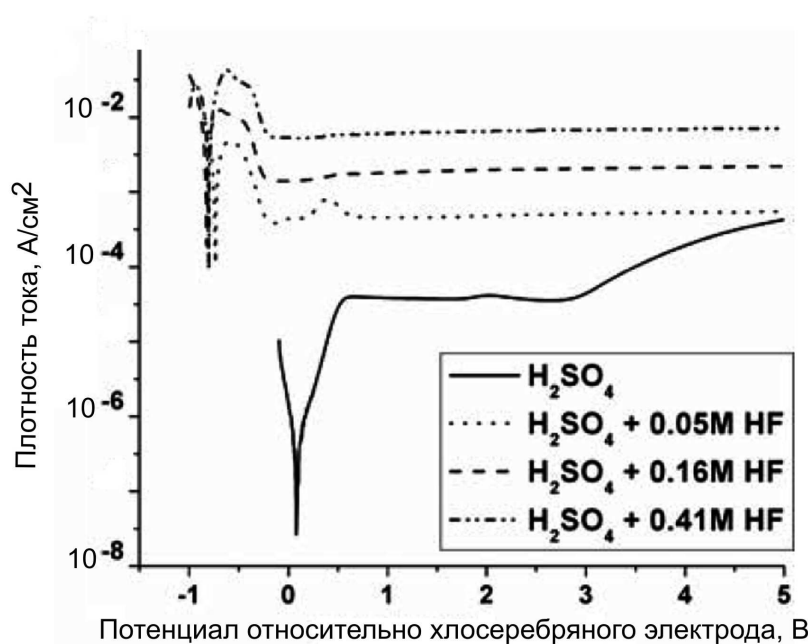
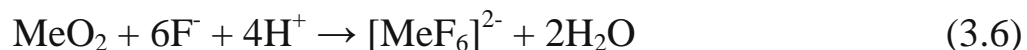


Рис. 56. Вольтамперная характеристика титана в растворе серной кислоты с добавками фтороводородной кислоты

Если к раствору добавить фторид ионы, они атакуют оксидный слой, растворяя его в результате реакции:



Образование пористого слоя, как и в случае алюминия происходит спустя некоторое время после начала процесса. На рис. 57 схематически приведена зависимость тока от времени при анодировании титана при оптимальных электрохимических условиях.

В чистой серной кислоте наблюдается экспоненциальное уменьшение тока, обусловленное образованием на поверхности титана изолирующего слоя оксида. В электролите, содержащем фторид ионы, в течение некоторого начального времени (стадия 1 на рис. 57) также наблюдается экспоненциальное падение тока. На данной стадии образуется барьерный слой оксида, как это показано на рис. 57 справа. На второй стадии поверхность в результате локального растворения оксида активируется, поры возникают случайным образом, и ток увеличивается со временем из-за увеличения электрохимически активной поверхности. Спустя некоторое время количество пор достигает постоянного значения, индивидуальные поры начинают кон-

куруировать друг с другом за доступный для них ток, и создаются условия для самоорганизованной упорядоченной структуры пор. Так как на данной стадии количество пор не меняется со временем, то и ток остается постоянной величиной.

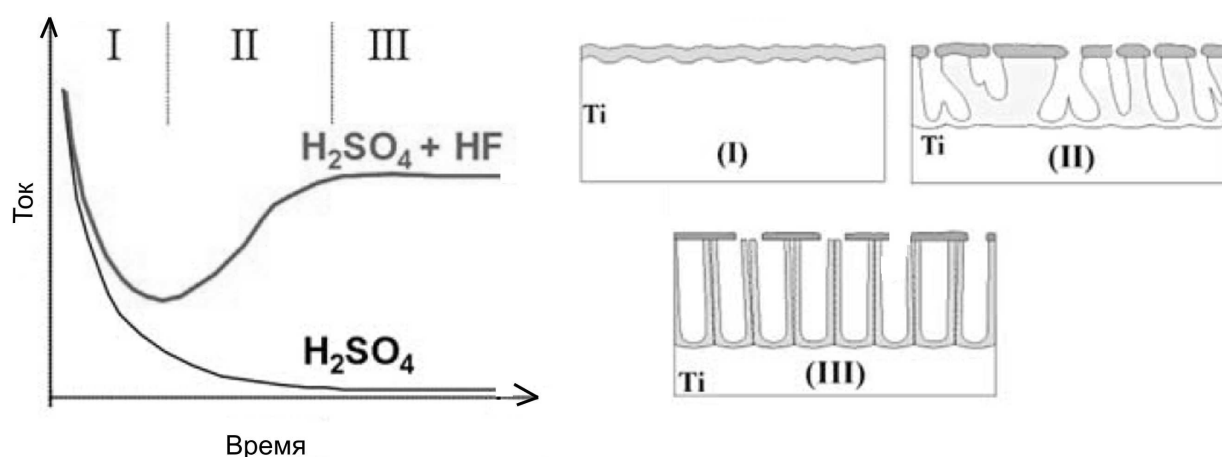


Рис. 57. Зависимость тока от времени при анодировании титана и структура оксида, образующегося в присутствии плавиковой кислоты, на разных стадиях процесса

Образующиеся регулярные поры образуют систему нанотрубок, состоящих из оксида (рис. 58). На процесс образования пор влияет также кислотность среды. С одной стороны, скорость взаимодействия диоксида титана с фторид анионами уменьшается с ростом рН среды вплоть до нуля при $\text{pH} > 7$. Поэтому высокие значения рН благоприятствуют получению толстых слоев оксида. С другой стороны, для образования микропористой структуры необходима конкуренция между процессами роста и растворения оксида, чему благоприятствуют низкие значения рН. Поэтому близким к оптимальному является состав раствора, имеющий примерно нейтральную реакцию. Кислоты, образующейся вблизи анода в результате реакции окисления металла (5) достаточно для развития процесса растворения оксида. Поэтому, например, для получения пористого оксида титана применяют электролит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$.

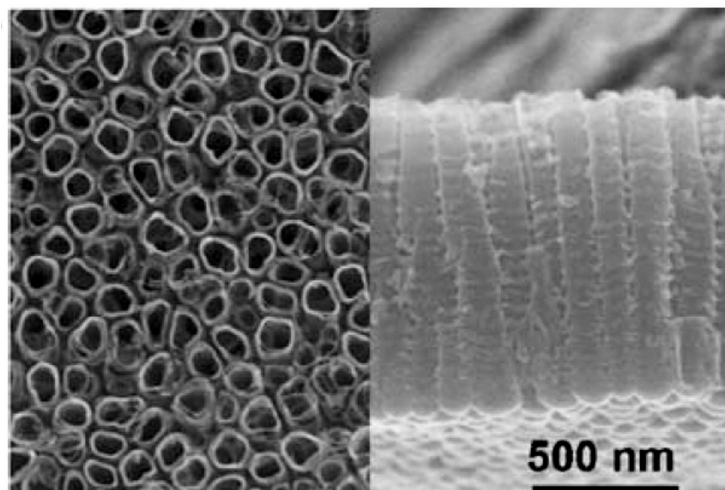


Рис. 58. Вид сверху и сбоку на микропористый слой оксида титана, полученный анодированием титана в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$. (P. Schmuki. Self-Organized Oxide Nanotube Layers on Titanium and Other Transition Metals // In: Electrochemistry at the Nanoscale. P. Schmuki and S. Virtanen (Eds). Springer Science+Business Media. 2009. p. 435-466)

Пористые оксиды металлов представляют практический интерес не только как микрореакторы. Например, титан и его сплавы широко применяются в медицине в качестве имплантантов. Нанесение на поверхность имплантантов микропористых слоев улучшает обрастание их биологической тканью после введения в организм благодаря синтезу в порах гидроксоапатита, являющегося минеральной основой костных тканей. Оксид титана является также хорошо известным фотокатализатором – при его освещении на поверхности идет активное окисление органических веществ, что применяется для очистки и обеззараживания воды и воздуха.

Повышение пористости оксида увеличивает поверхность взаимодействия оксида с окружающей средой и, тем самым, способствует повышению фотокаталитической эффективности. Полупроводниковые свойства оксида титана применяются в электрохимических преобразователях солнечной энергии: под действием света вода на поверхности диоксида титана разлагается на водород и кислород. Этими примерами применение пористых оксидов не ограничивается.

Пористый кремний. При анодном травлении кремния в плавиковой кислоте поверхность полупроводника при определенных условиях становится черно матовой, иногда коричневой или даже красной. Эксперименты показали, что на поверхности кремния образуется пористая матрица, сохраняющая кристалличность образца. Т.к. размер пор, образующихся при анодном травлении очень мал, то заметить пористость поверхностного слоя невооруженным глазом невозможно

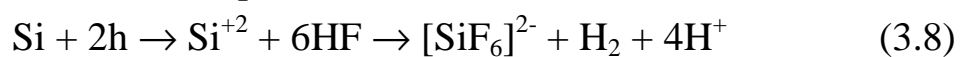
Необычные свойства пористого слоя привлекают внимание разработчиков новых приборов и элементов. Благодаря открытой структуре пор, поверхностный слой легко окисляется при нагревании, образуя плотный толстый слой оксида. Пористый слой также растворяется в окислительных растворах плавиковой кислоты с гораздо более высокой скоростью, чем монокристалл. Поэтому его применяют в технологии микро электромеханических устройств. Большая площадь поверхности интересна с точки зрения разработки газовых и биологических сенсоров. Пористый кремний, в отличие от монокристаллического, обладает сильной люминесценцией в видимой области спектра, что позволяет создавать светоизлучающие приборы на кремниевой подложке одновременно с приборами, выполняющими электрические функции. При внедрении в поры наночастиц диоксида титана получают электроды для фотоэлектрохимических солнечных элементов с относительно высокой эффективностью преобразования солнечной энергии. Электроды на основе пористого кремния можно применять также в гальванических элементах.

Пористый кремний можно получать двух типов: с упорядоченной и неупорядоченной структурой пор. Вообще говоря, пористый полупроводниковый слой можно получить несколькими способами: центрифугированием раствора наночастиц, золь-гель методом, нанесением из газовой фазы, электроосаждением или анодным травлением. Мы рассмотрим здесь только последний метод, который используется наиболее часто, уделив основное внимание пористому кремнию и, в меньшей степени, другим полупроводниковым материалам.

Электрохимическое травление полупроводников. При травлении (растворении) полупроводников процесс перехода иона в раствор требует локализации дырок из валентной зоны на поверхности раздела полупроводник-раствор. Например, в случае кремния процесс требует четырех дырок на каждый атом кремния, если в раствор переходит кремний в степени окисления +4:



Природа продукта зависит от состава раствора и условий проведения травления. Например, в раствор могут переходить ионы двухвалентного кремния, которые далее будут реагировать с плавиковой кислотой с выделением водорода:



Установка для электрохимического травления полупроводника достаточно проста. Схематически она приведена на рис. 59. На одну из сторон полупроводникового кристалла, которая является внешней по отношению к раствору, наносят электрод, обычно индиево-галлиевую амальгаму. Этот электрод подключают к положительному полюсу источника питания – потенциостата или гальваностата. Первый из них в ходе процесс поддерживает постоянное значение потенциала кремния относительно потенциала вспомогательного электрода, опущенного в рабочий раствор. В качестве вспомогательного электрода чаще всего используют стандартный каломельный электрод.

В гальваностатическом режиме постоянной поддерживается величина тока через поверхность раздела полупроводник - раствор. В раствор также опускают контрэлектрод, обычно платиновый, который подключают к отрицательному полюсу источника питания. Площадь полупроводника, контактирующая с раствором, составляет от нескольких мм² при лабораторных экспериментах, до тысяч мм² в технологических процессах. Типичная плотность тока составляет порядка 50 мА/см². Разность потенциалов между электродами может составлять до 100 В. Источник питания следует подбирать исходя из

этих значений. Разность потенциалов на границе раствор – полупроводник, которая является движущей силой процесса, обычно мала. Основное падение напряжения происходит либо в оксидном слое, если он существует, либо в области объемного заряда в полупроводнике.

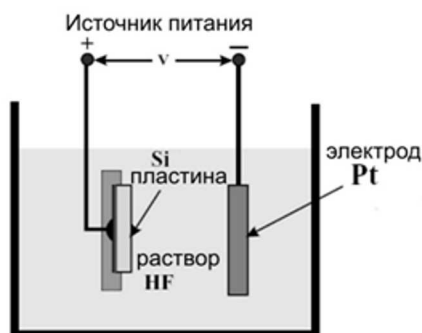


Рис. 59. Схема установки для анодного травления полупроводника

В соответствии с уравнением химической реакции (7) полупроводник *p*-типа будет растворяться в темноте, т.к. необходимые дырки имеются в избытке и они способны достигать границы раздела полупроводник-раствор, если значение потенциала поверхности выше потенциала плоских зон. Ток, текущий через ячейку, как и в любом электрохимическом процессе, является мерой скорости химической реакции растворения. Схематически зависимость тока от потенциала полупроводникового электрода изображена на рис. 60.

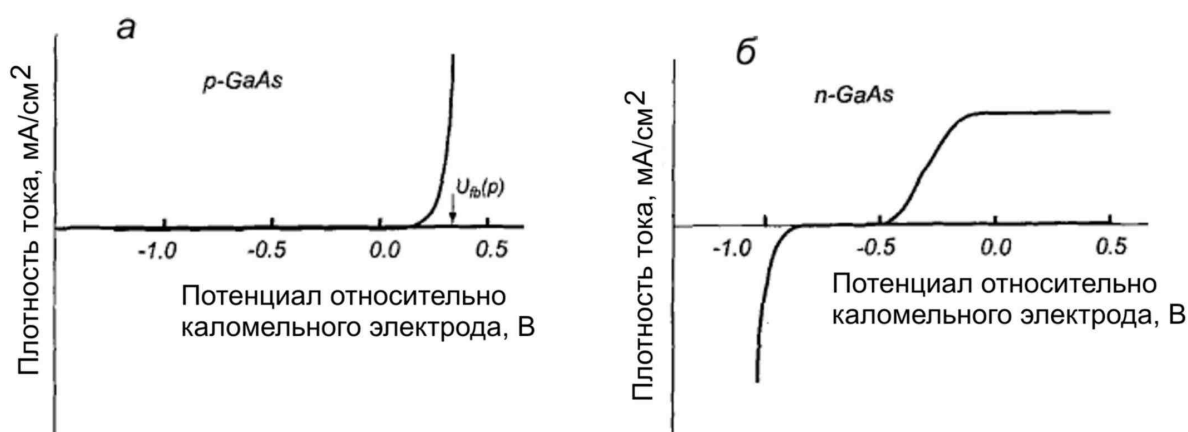
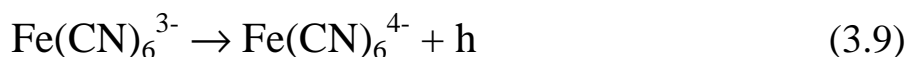


Рис. 60. Зависимость плотности тока от потенциала при анодном растворении арсенида галлия

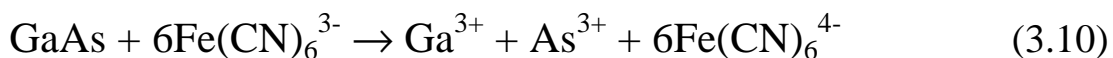
С другой стороны, полупроводник *n*-типа в темноте растворяться не должен, т.к. концентрация дырок в нем мала. Для растворения необходимо освещать полупроводник, чтобы в нем образовывались неравновесные дырки. Анодное растворение будет наблюдаться даже в темноте, если неравновесные дырки, инжектированные из электрода, будут достигать границы раздела полупроводник - электролит. При катодном смещении полупроводника *n*-типа на нем будет выделяться водород.

В зависимости от условия травления можно наблюдать «полирующее» действие травителя, в результате которого образуется атомно гладкая поверхность. При других условиях образуются шероховатости высотой от 10 до 1000 нм. В материале *n*-типа при очень высоком значении положительного потенциала происходит лавинный пробой или ударная ионизация полупроводника, в результате которых происходит генерация дырок в валентной зоне. Потенциал пробоя быстро уменьшается с ростом концентрации доноров. Лавинный пробой и ударная ионизация очень часто зависят от состояния поверхности – дефектов и примесей. В этом случае анодное травление локализовано вблизи дефектов, и в результате наблюдается возникновение неоднородностей на поверхности при травлении.

При анодном травлении дырки подводятся к поверхности раздела благодаря электрическому току, текущему через схему. Дырки могут также возникать на поверхности раздела благодаря восстановительному процессу, протекающему в растворе. Например, при высоких значениях рН комплексный ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ может инжектировать дырки в валентную зону арсенида галлия:



Дырки, появившиеся таким образом в валентной зоне, способствуют окислению поверхности полупроводника:



Подобный тип травления, который возможен в темноте и на свете для материалов любого типа проводимости, идет по электрохими-

ческому механизму без внешнего источника тока. Для его протекания необходимо определенное соотношение между значением восстановительного потенциала реагента и положением энергии края валентной зоны полупроводника.

Полупроводники могут травиться также в результате поверхностной химической реакции, которая не включает в себя стадии обмена носителями заряда через зоны полупроводника. В этом случае валентные электроны полупроводника непосредственно обмениваются с атомами-окислителями в растворе. Например, при травлении арсенида галлия в перексиде водорода существующие связи Ga-As в полупроводнике замещаются на связи Ga-OH и As-OH. Этот механизм травления, который принято называть химическим, никогда не приводит к образованию пористой поверхности.

Таким образом, в зависимости от условий травления, растворение полупроводника может быть пространственно однородным или неоднородным. Если атака частицами реагента поверхности локализована тем или иным способом, можно ожидать появления пористости на поверхности. Важной особенностью получения пористого полупроводникового слоя является то обстоятельство, что начальным состоянием является монокристалл. В результате конечным состоянием электрохимического травления является пористый монокристалл.

Процесс травления состоит из двух стадий: возникновения пор и распространения пор. Кроме того, следует различать два случая: случайное образование пор и образование упорядоченной пористости. Легче всего пористый кремний образуется при анодном травлении кремния *p*-типа (рис. 61), поскольку в кремнии имеется необходимое для реакции количество дырок. В кремнии *n*-типа необходимо создать требуемую концентрацию дырок, например, освещением. При этом можно освещать те участки кремниевой пластины, на которые необходимо нанести пористый слой.

Структура пористого кремния представляет собой губку с открытыми порами (рис. 62). Пористый кремний, полученный электрохимически, относится к классу мезопористых материалов.

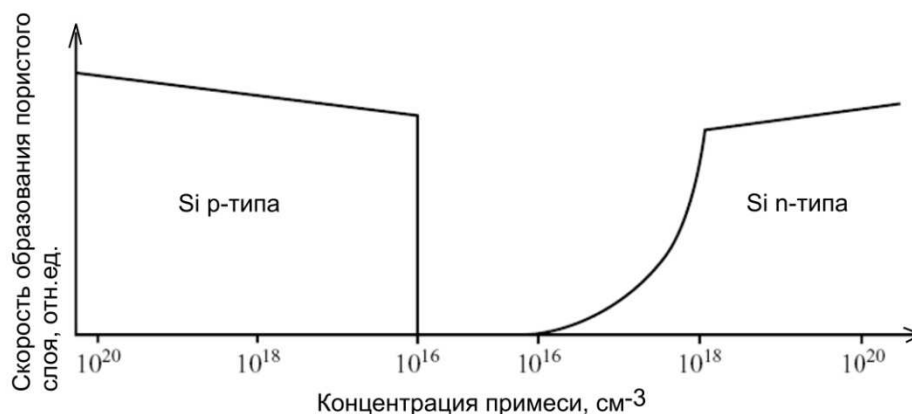


Рис. 61. Зависимость скорости образования пористого слоя на кремнии в зависимости от уровня его легирования

Схематически вольтамперные характеристики структуры Si – водный раствор HF – Pt приведены на рис. 63.

Можно видеть различие в поведении кремния n-типа и p-типа проводимости. Значение тока не равно нулю при потенциале кремния равном нулю, что объясняется наличием эдс гальванического элемента Si – водный раствор HF – Pt. Для того, чтобы ток через ячейку был равен нулю, необходимо приложить разность потенциалов U_{oc} , компенсирующую данную эдс.

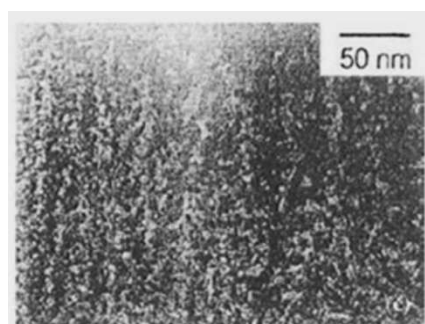


Рис. 62. Структура микропористого кремния. (R.J. Martín-Palma, M. Manso-Silván, and V. Torres-Costa Biomedical applications of nanostructured porous silicon: a review // Journal of Nanophotonics, 2010. Vol. 4. p. 1-20.)

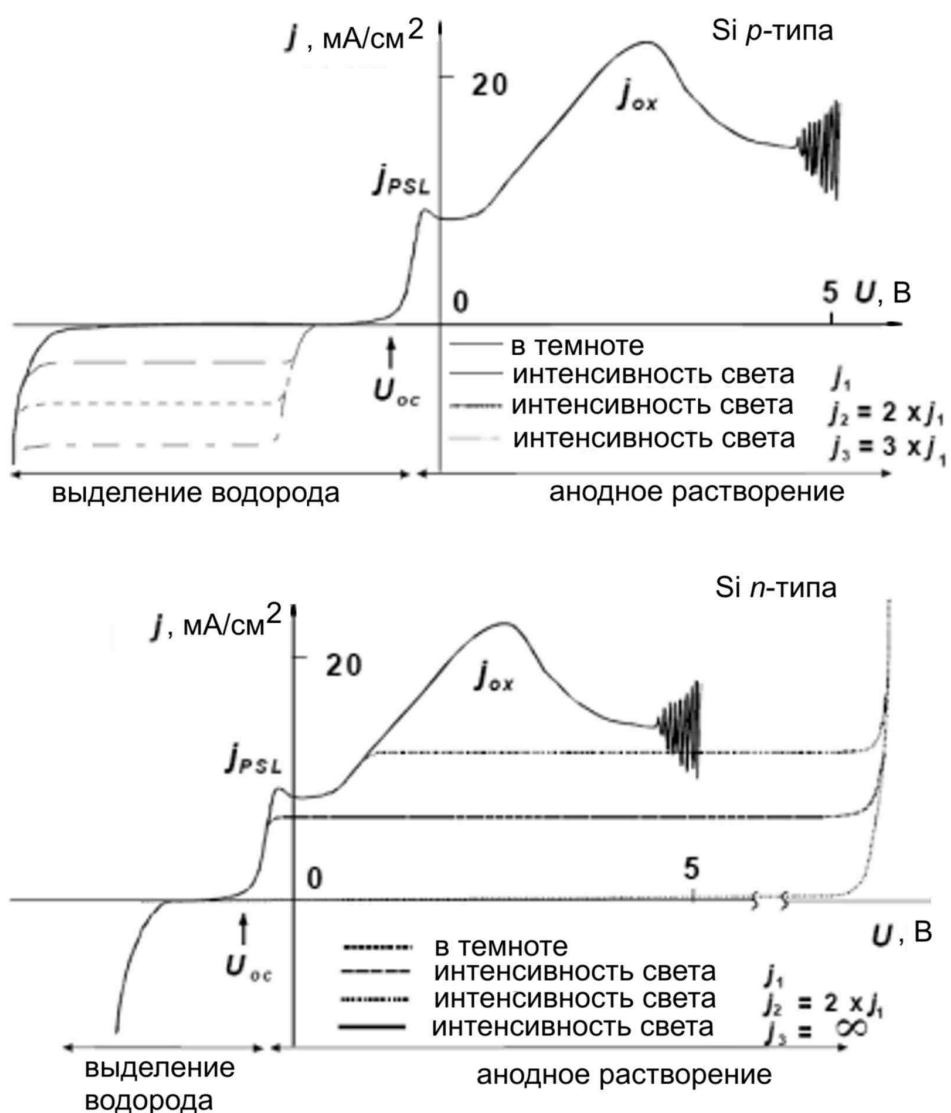


Рис. 63. Вольтамперные характеристики кремния в растворе HF. Значение потенциала отложено относительно потенциала стандартного каломельного электрода

При малых значениях потенциала кинетика реакций зависит от перенапряжения обычным образом. Например, выделение водорода при катодном смещении наблюдается при некоторой величине перенапряжения. Уравнение этой реакции можно записать в виде:



Для протекания реакции необходим перенос электронов из полупроводника в раствор, который возможен для кремния n-типа про-

водимости и невозможен для кремния р-типа проводимости. Выделение водорода в ячейке с кремнием р-типа при его катодном смещении происходит лишь при высоких значениях потенциала, при которых возможная инжекция электронов из электрода и лавинная или ударная ионизация в объеме полупроводника. Выделение водорода происходит также при освещении полупроводника р-типа проводимости уже при малых значениях потенциала. Величина фототока пропорциональна интенсивности света. Квантовая эффективность процесса катодного выделения водорода может быть определена как отношение числа образующихся атомов водорода к числу поглощенных квантов света. Ее предельное значение равно единице, если диффузионная длина неосновных носителей заряда (в данном случае электронов) больше, чем глубина проникновения света.

Для полупроводника n-типа проводимости катодный ток растет с увеличением перенапряжения экспоненциально, т. е. подчиняется закону Тафеля. В обоих случаях поверхность кремния служит лишь как поверхность обмена зарядом и с ней не происходит каких-либо химических изменений.

При анодном смещении (положительном значении потенциала) кремния в растворе HF во всех случаях происходит растворение кремния. Это можно заметить по изменению морфологии поверхности: гладкая поверхность может стать неровной или наоборот, более гладкой, чем исходная. Если происходит образование пористого слоя, анодная ветвь вольтамперной характеристик меняется со временем проведения процесса из-за изменений условий протекания реакции на границе раздела фаз.

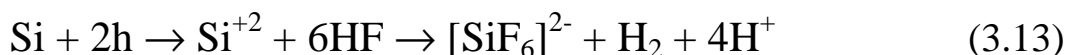
На анодной ветви для кремния р-типа можно выделить несколько особенностей. Первый максимум отвечает плотности тока образования пористого слоя j_{PSL} . Второй пик на вольтамперной характеристике называют оксидным, с соответствующим значением тока j_{ox} .

В области значений тока меньше чем пиковое значение j_{PSL} на поверхности наблюдается образование пористого слоя. При $j \ll j_{PSL}$ и

малых концентрациях HF образуются макропоры, а при $j \approx j_{PSL}$ и высокой концентрации HF – микропоры. Соответствующий анодный химический процесс может быть записан в виде:



Или



Параллельно с процессом непосредственного растворения кремния в плавиковой кислоте, возможно его растворение через промежуточную стадию анодного окисления:



Образующийся оксид растворяется в плавиковой кислоте:



При высоких значениях перенапряжения образующийся слой оксида блокирует протекание тока, т.к. он является изолятором. Поэтому на зависимости тока от перенапряжения появляется максимум.

После пика j_{ox} наблюдается явление электрополировки кремния, которое сопровождается осцилляциями тока при потенциостатическом режиме измерений или напряжения при гальваностатическом режиме. В этом случае скорость электрохимической реакции лимитируется процессом диффузии плавиковой кислоты из объема раствора к поверхности полупроводника.

Для кремния *n*-типа в темноте анодная реакция невозможна и ток равен нулю (или порядка единиц мкА/см²), т.к. концентрация дырок в полупроводнике мала. При освещении в полупроводнике будет происходить генерация дырок: чем больше будет интенсивность освещения, тем выше будет концентрация дырок, вольтамперная характеристика будет тем более похожа на вольтамперную характеристику при анодном растворении Si *p*-типа. При малой интенсивности света образование пор будет наблюдаться при всех значениях тока ниже j_{PSL} и всех значениях потенциала ниже порога пробоя. Таким образом, процесс травления кремния *n*-типа более управляем, чем кремния *p*-типа проводимости: управление скоростью процесса и характеристи-

ками пористости можно осуществлять меняя не только ток или разность потенциалов, но и уровень освещенности полупроводника.

Полноценной теории электрохимического травления кремния нет. Поэтому полное описание процесса, включая зависимость пористости от температуры травления, природы растворителя и состава раствора, уровня легирования кремния, времени жизни неосновных носителей заряда основывается только на многочисленных экспериментальных данных. Так, например, вольтамперные характеристики сильно легированного кремния обоих типов сильно отличаются от приведенных на рис. 63.

Если вместо водных растворов плавиковой кислоты взять ее растворы в апротонных растворителях, таких как ацетонитрил, диметилформамид или диметилсульфоксид, то при травлении сильно легированного кремния обоих типов получают макропористые образцы.

Пористость при травлении в водных растворах плавиковой кислоты концентрацией порядка 1 масс. % зависит от типа примеси и ее концентрации. Для кремния p -типа размер пор и расстояние между ними очень малы – от 1 до 5 нм, сетка пор однородна и поры взаимно проникают друг в друга. Диаметр пор и расстояние между ними слегка увеличиваются с ростом концентрации примеси. При сильном легировании (материал p^+ -типа) образуется система сплошных каналов.

Морфология пор, образующихся при травлении кремния n^+ -типа похожа на морфологию пор, образующихся в кремнии p^+ -типа. Для слаболегированного кремния n -типа проводимости характерно образование анизотропных макропор (образование «труб») - процесс, который будет рассмотрен ниже.

Образование макропор можно наблюдать, если освещать образец кремния n -типа проводимости не со стороны раствора, а с противоположной стороны. На рис. 64 показана схема такого процесса. Реакция растворения инициируется дырками, которые достигают грани-

цы раздела полупроводник - электролит. Если поверхность полупроводника не атомарно гладкая, растворение будет наблюдаться в тех ее областях, которые привлекают дырки. Если начальная поверхность кремния атомарно гладкая, растворение начинается как однородный процесс. Далее, любая неоднородность растворения будет усиливаться, будет возникать ямка, которая будет перерастать в пору. Случайное возникновение пор и их рост показаны на рис. 65.

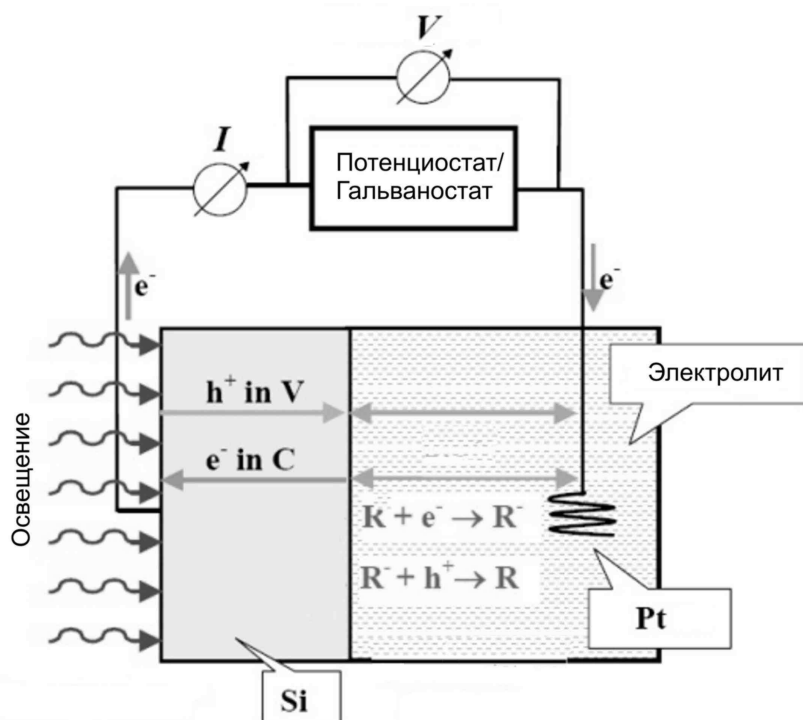


Рис. 64. Схема фотоэлектрохимического процесса травления кремния *n*-типа проводимости

В первый момент времени возникает большое число ямок, в последующие 30 с некоторые из них увеличиваются в размере в 5 и более раз, поглощая соседние ямки. Этот процесс продолжается до тех пор, пока плотность пор не достигнет некоторой постоянной величины.

Механизм образования и роста макропор можно описать следующим образом (рис. 66).

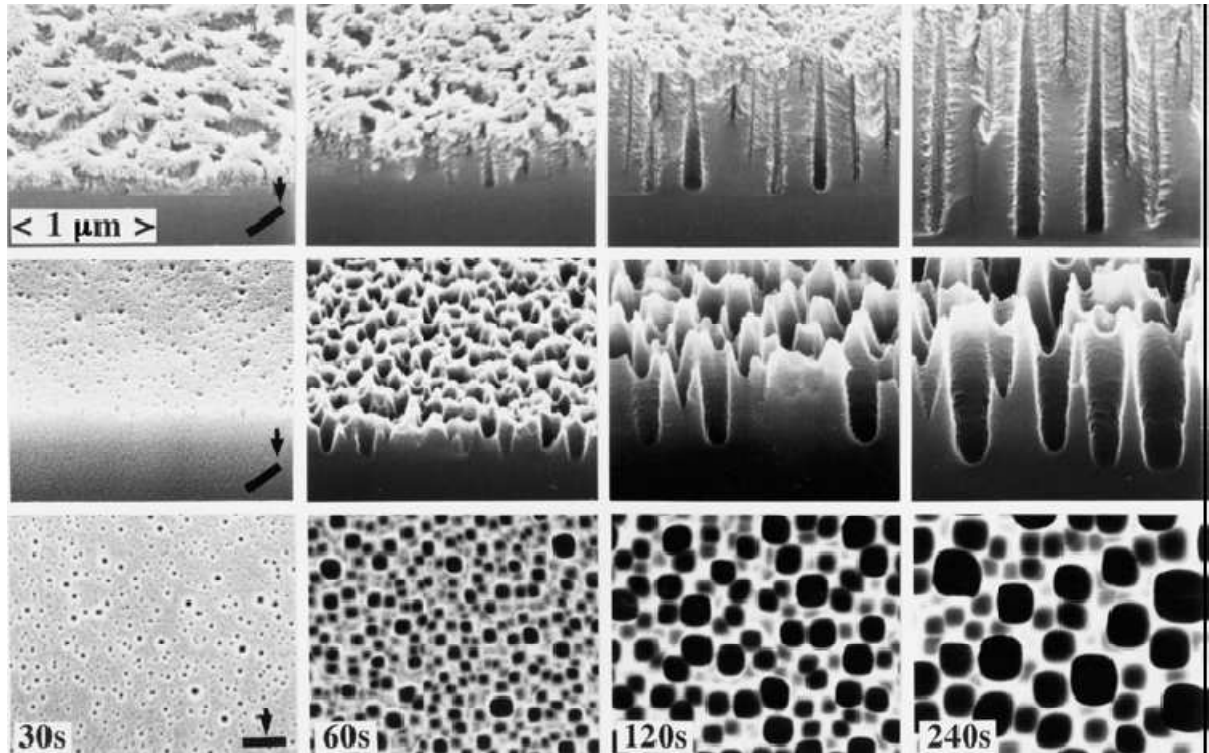


Рис. 65. Развитие пористой структуры при травлении полированного образца Si n-типа с концентрацией носителей заряда 10^{16} см^{-3} и ориентацией $\{100\}$ в 2.5 %-ном растворе HF при разности потенциалов 14 В и плотности тока 10 мА/см^2 . Время травления указано на нижних снимках. Верхний ряд – поперечное сечение образцов после травления. Средний ряд – то же самое после удаления микропористого кремния травлением в растворе щелочи. Нижний ряд – вид макропористой структуры сверху. (V. Lehmann and H. Föll. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. P. 653–659).

Дырки генерируются светом в области вблизи обратной стороны кристалла кремния. Под действием электрического поля, приложенного к ячейке, они диффундируют вдоль силовых линий поля. Если на поверхности полупроводника, контактирующей с поверхностью, имеется ямка, электрическое поле вблизи нее выше, чем вблизи плоской поверхности, и дно ямки будет привлекать к себе больше дырок, чем плоская поверхность. Следовательно, глубина ямки будет расти быстрее, чем растворяться плоская поверхность. Чем глубже будет

ямка, тем различие скоростей растворения будет выше. Таким образом, при заднем освещении кремния n-типа плоская поверхность неустойчива относительно возникновения и роста неоднородностей – макропор.

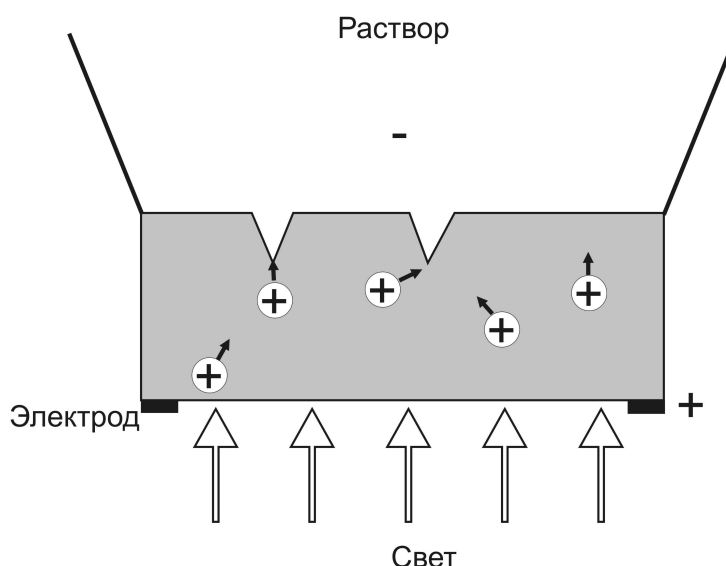


Рис. 66. Схема движения дырок от освещаемой области к макропорам

При случайном возникновении пор на первоначально плоской поверхности среднее расстояние между ними примерно равно среднему диаметру поры. Размер пор в зависимости от условий протекания процесса может меняться в пределах четырех порядков величины.

Если на поверхности кремния до начала анодного растворения создать искусственно ямки, то они будут местами роста макропор. Требования к искусственным ямкам сводятся к тому, что период повторения их должен быть близок к среднему расстоянию между порами при их случайном образовании, а глубина – достаточной для подавления растворения плоской поверхности. Схема процесса получения макропористого кремния с упорядоченной структурой пор приведена на рис. 67. Для создания ямок в кремнии используют свойство анизотропного травления кремния в растворе щелочи: скорость растворения кремния в направлении $\{111\}$ много выше, чем в направле-

нии {100}. Поэтому при травлении пластины кремния, вырезанной из монокристалла в направлении {100} образуется пирамидальная ямка. В качестве защитной маски при травлении кремния применяют пленку оксида кремния, выращиваемую окислением кремния при высокой температуре. Предварительно на обратной стороне кремния формируют слой сильно легированного кремния, который потом можно использовать в качестве электрода.

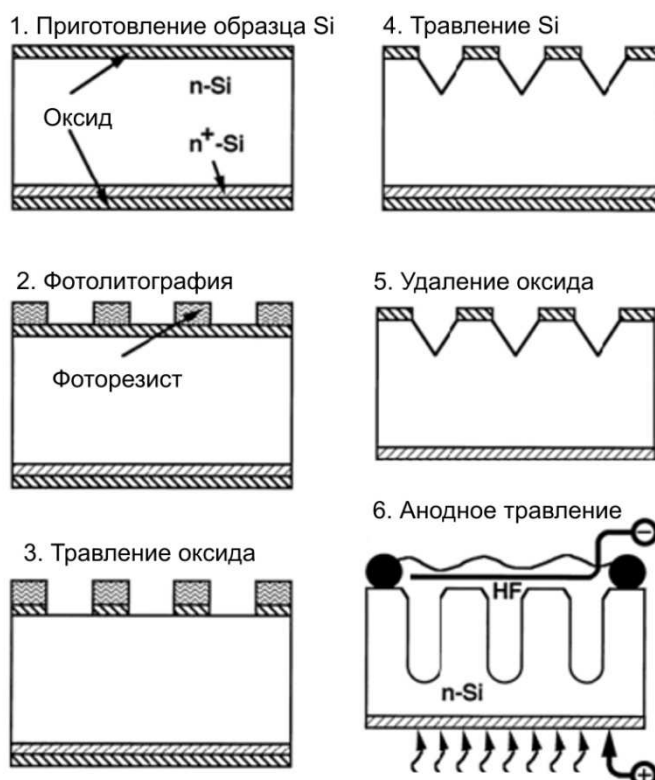


Рис. 67. Схема процесса получения макропористого кремния с упорядоченной структурой пор

После выращивания оксида на оксидную пленку наносят слой фоторезиста и в нем экспонированием и последующим травлением формируют рельефное изображение. Используя оставшийся фоторезист как защитную маску, в слое оксида кремния вскрывают окна травлением структуры в растворе плавиковой кислоты. Далее травят пластину в растворе щелочи, получая в кремнии ямки пирамидальной формы. Затем травлением в плавиковой кислоте удаляют защитный слой оксида с обратной стороны. В заключение пластину кремния с обратной стороны подключают к положительному полюсу источника

тока, приводят пластину в контакт с раствором плавиковой кислоты и освещают кремний с целью генерации дырок. Пример получаемой структуры приведен на рис. 68.

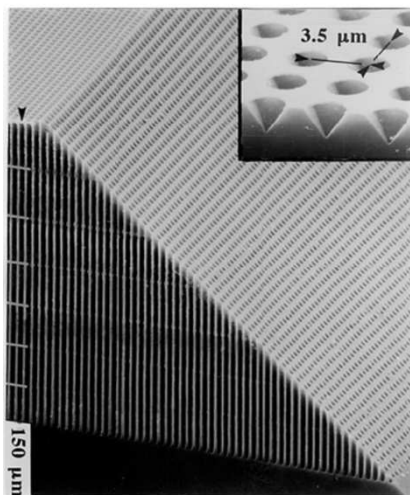


Рис. 68. Поверхность, поперечное сечение и срез под углом 45° анодированного кремния n -типа с концентрацией носителей заряда 10^{15} см^{-3} . Вставка показывает начальные ямки, изготовленные фотолитографией. (V. Lehmann, R. Stengl and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // Mater. Sci. Eng. B. 2000. Vol. 69–70, p.11–22)

3.1.3. Синтез наночастиц и наноструктур в микрореакторах

Наиболее часто мезопористые среды применяют для получения полимеров с улучшенными характеристиками. Полимер можно синтезировать непосредственно в порах, например, диоксида кремния с целью получения гибридных органо-неорганических материалов. Из-за пространственных ограничений скорость реакции полимеризации в порах ниже, чем в обычных условиях. В результате молекулярная масса молекул полимера в порах может быть на порядок выше, чем обычного полимера. Свойства полимера, зависящие от массы молекулы, например, температура стеклования, меняются при этом очень заметно.

Специфические химические свойства стенок мезопористых и микропористых материалов также могут быть использованы для рос-

та полимерных наноструктур внутри каналов и пор. Примером является катализируемая полимеризация этилена и пропилена в молекулярных ситах типа МСМ-41. Молекулы катализатора, например, цирконоцена или титаноцена можно присоединить к стенкам поры с помощью реакций обмена, подобно тому, как это было описано в гл. 2. Реакция полимеризации протекает таким образом, что полимеризация происходит в направлении вдоль оси каналов. В результате образуются гексагонально упакованные упорядоченные связки волокон диаметром от 30 до 50 нм. Молекулярная масса в полимерах подобного рода необычно высока (более $6 \cdot 10^7$ для полиэтилена).

Получаемые композитные материалы – полимер/мезопористая матрица можно далее путем пиролиза полимера при повышенной температуре превращать композиты углерод/матрица. Такие материалы обладают уникальными сорбционными свойствами. Если силикатную основу удалить травлением композита в растворе плавиковой кислоты, то в результате получают углеродные сорбенты с высокой удельной площадью поверхности и высоким коэффициентом поглощения солнечного излучения.

Другое важное применение мезо и микропористых материалов – синтез наночастиц в них. В этом случае значение имеют размер и форма пор, играющих роль микрореактора. Именно размер пор в данном случае ограничивает процесс Оствальдовского созревания наночастиц. Особенно часто в микропористых средах синтезируют полупроводниковые нанокристаллы – квантовые точки (GaN, CdSe, CdS, Si, Ge, GaAs и т. п.). Однако наиболее важным с практической точки зрения является синтез катализаторов, когда пористая среда является одновременно носителем каталитических наночастиц.

В качестве носителя в химической промышленности чаще всего используют мезопористый оксид кремния (силикагель) или молекулярные сита типа МСМ-41. В поры носителя могут быть нанесены оксидные катализаторы, например, гетерополикислоты типа $H_3PW_{12}O_{40}$. Получаемый катализатор имеет высокую активность по отношению к

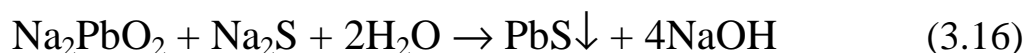
реакциям алкилирования. Достаточно давно известно, что каталитические свойства платины сильно улучшаются при уменьшении размера ее частиц. Например, наночастицы платины в МСМ-41 обладают высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и олефинов. Реакции гидрирования в этом случае возможны в присутствии большого содержания серы, что важно для получения дизельного топлива с высоким цетановым числом.

В порах можно синтезировать также наночастицы оксидов, например, пропиткой матрицы подходящим раствором и последующим его разложением. Для синтеза наночастиц, металлических, полупроводниковых и оксидных необходимо, чтобы соблюдались два условия:

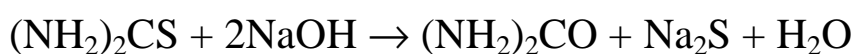
1. Растворы прекурсоров должны смачивать гидрофильную поверхность стенок пор.

2. Реакция образования наночастиц должна быть достаточно медленной, чтобы избежать блокирования пор на входе.

В качестве примера рассмотрим синтез квантовых точек PbS в мезопористой среде. В обычных условиях сульфид свинца может быть получен по реакции обмена в щелочной среде:



Если заполнить поры одним из реагентов, то при добавлении другого реакция будет происходить на границе раствор - пористая среда, заполненная реагентом и продукт реакции – сульфид свинца, будет образовываться вне пористой среды. Для того, чтобы избежать появления продукта при сливании растворов, необходимо замедлить реакцию, например, за счет постепенного появления сульфид ионов. Для этого можно взять в качестве источника сульфид ионов тиомочевину, которая в щелочной среде медленно разлагается щелочью, соответствующее уравнение реакции:



Если слить щелочной раствор плюмбита натрия и раствор тиомочевины, то в первый момент времени осадок сульфида свинца не

образуется. Поэтому прозрачным раствором можно заполнить соответствующую пористую среду. По мере гидролиза в растворе будут появляться сульфид ионы, и в результате внутри пористой среды будут расти наночастицы сульфида свинца, размер которых, очевидно, не сможет превысить размера пор.

Для получения наночастиц в порах применяют и другие типы реакций – окислительно-восстановительные, термическое разложение, гидролиз и т. п.

Благодаря ограничению формы и размера наночастиц формой и размером пор пористой матрицы синтез в пористых средах широко применяется для получения наночастиц определенной формы, например, нанонитей и наностержней. Наиболее просто получение наностержней различных материалов в пористом оксиде алюминия. Схема процесса приведена на рис. 69.

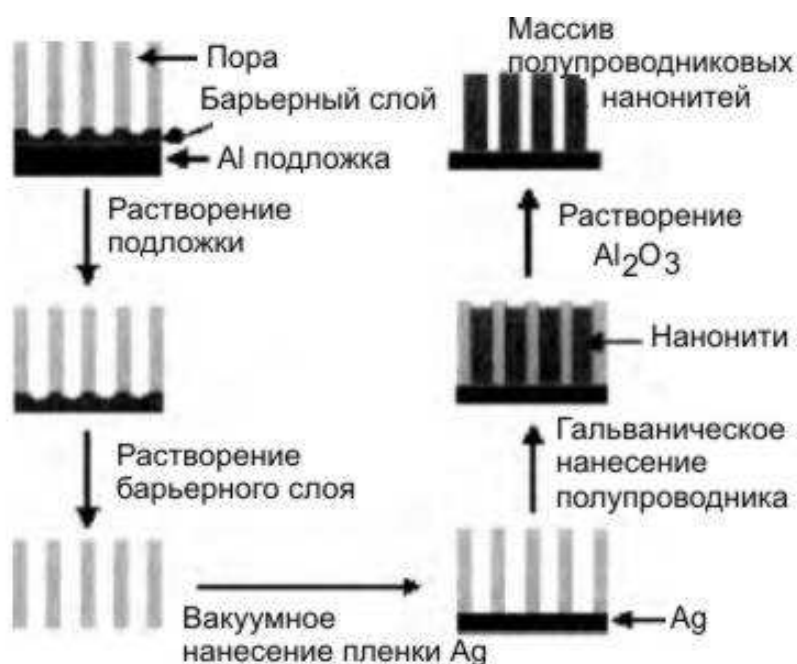


Рис. 69. Схема процесса получения нанонитей

На первой стадии в структуре пористый оксид алюминия / барьерный слой / алюминий удаляют металл, окуная структуру в 3 %-ный раствор $HgCl_2$. Затем выдерживая структуру в 3 %-ной H_3PO_4 удаляют барьерный слой. На одну из сторон полученной мембраны наносят проводящую пленку, обычно золота или серебра. Далее, мембрану

помещают в раствор электролита, и электролизом наносят нити соответствующего материала. В качестве противоиэлектрода обычно применяют платиновую сетку.

Для примера на рис.70 приведено изображение нанонитей железа, полученных электролизом водного раствора FeSO_4 концентрацией 0.1 моль/л.

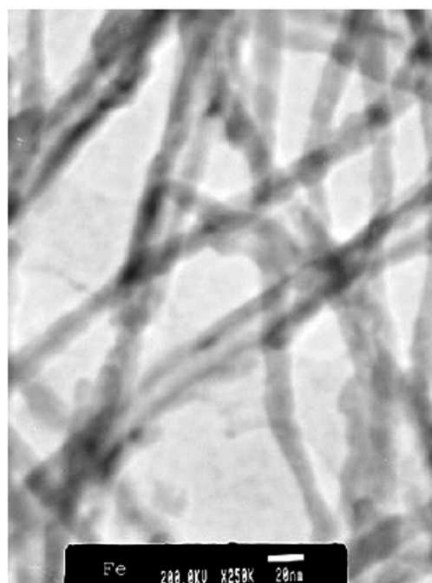


Рис. 70. Электронно-микроскопический снимок нанонитей железа, полученных в пористом оксиде алюминия (L. Menon Porous Alumina Templates for Nanofabrication // In: Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / ed. C. Contescu, K. Putyera. 2nd ed. CRC Press. 2009. p. 3625 – 3638)

Таким образом, мезопористые материалы широко используются в качестве микрореакторов для синтеза материалов с заданными формой и размером частиц. Жесткость мезопористых сред способствует получению монодисперсных систем, а также нанонитей и нанодисков.

3.2. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ

Одной из проблем синтеза наночастиц в микрореакторах является ограниченность числа реакций и условий их проведения. Во многих случаях получение нанокристаллических частиц, например, полупроводниковых, требует повышенной температуры для достижения

достаточно совершенной кристаллической структуры. Такие условия трудно создать, например, в методе обратных эмульсий, т.к. мицеллы неустойчивы при повышенной температуре. Поэтому для получения наночастиц применяют и другие методы.

Синтез наночастиц в растворах, т. е. коллоидных растворов (золей), относится к особому классу кристаллизации. При реакциях в растворах механизм роста монодисперсных нанокристаллов имеет принципиальное значение. К сожалению, закономерности кристаллизации в таких системах поняты не очень хорошо, хотя процессы образования твердых осадков при реакциях в растворах изучаются более 1000 лет и применяются во многих технологических схемах.

3.2.1 Метод горячего впрыска – синтез в неводных средах

Исторически первые успешные синтезы нанокристаллов с узким распределением по размерам в начале 90-х годов основывались на использовании органометаллических прекурсоров и координирующих растворителей. Затем были разработаны методы синтеза в водных растворах с применением в качестве прекурсоров органических и неорганических солей, оксидов и металлов.

При реакции в растворах зарождение кристаллов происходит во всем реакционном объеме и зародыши способны обмениваться веществом и даже взаимодействовать друг с другом. Размер нанокристаллов определяется термодинамическими и кинетическими характеристиками системы в целом. Поэтому получение в этом случае нанокристаллов с узким распределением по размерам является трудной задачей.

Синтез наночастиц в неводных средах может быть разделен на два типа процессов: в присутствии ПАВ-стабилизатора наночастиц и в координирующем растворителе, который играет роль одновременно растворителя и стабилизатора. Координирующий растворитель способен образовывать достаточно устойчивые координационные соединения с атомами на поверхности наночастицы. Второй процесс проще в осуществлении, т.к. начальная смесь состоит только из прекурсора и

растворителя. В обоих случаях процесс проводят при повышенной температуре, чтобы получить наночастицы с совершенной кристаллической структурой. Поэтому этот метод называют методом горячего впрыска. Схема метода показана на рис. 71. В предварительно разогретый растворитель с необходимыми добавками впрыскивают холодный раствор прекурсора. Достоинства и недостатки этих двух процессов приведены в таблице 3.

Синтез из органометаллических прекурсоров в координирующих растворителях имеет общие черты с процессом, который будет рассматриваться позже – химическим осаждением из газовой фазы. В качестве прекурсоров используют такие соединения как $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{S}(\text{TMS})_2$, $\text{P}(\text{TMS})_3$. Поскольку вещества такого рода весьма чувствительны к кислороду и воде реакции проводят в неводных средах и в атмосфере инертного газа. Растворимость компонентов и возможность нагревания до температур вплоть до $400\text{ }^\circ\text{C}$ определяют выбор растворителя.

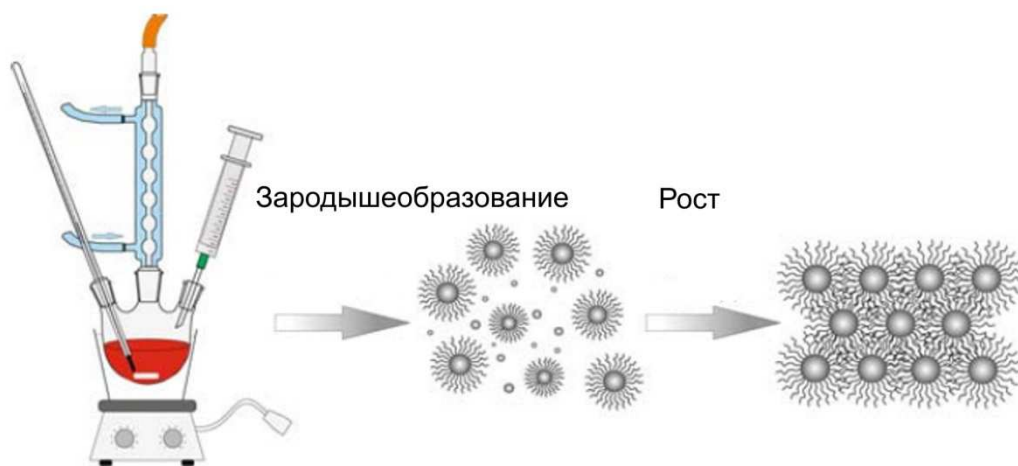


Рис. 71. Схема метода горячего впрыска

Для примера синтеза из металлоорганических прекурсоров приведем условия синтеза нанокристаллов селенида кадмия. В качестве растворителя применяют триоктилфосфин (ТОФ), триоктилфосфин оксид (ТОФО) или трибутилфосфин (ТБФ). Сначала приготавливают раствор селена в триоктилфосфине и к нему добавляют диметилкад-

мий при соотношении $Se : Cd(CH_3)_2 : ТБФ = 2 : 5 : 100$. Эту операцию выполняют в боксе с инертной атмосферой при комнатной температуре.

Таблица 3.

Достоинства и недостатки методов получения наночастиц в присутствии ПАВ-стабилизатора и в координирующих растворителях

	ПАВ-стабилизатор	Координирующий растворитель
Достоинства	Контроль размера частиц	Низкое содержание органических примесей
	Узкое распределение по размерам	Нетоксичные растворители
	Возможность контроля формы частиц	Простая процедура
	Низкая агломерация	Поверхность наночастиц доступна для модификации
	Диспергируемость	
Недостатки	Высокое содержание органических примесей	Низкий контроль размера и формы нанокристаллов
	Токсичность ПАВ	Широкое распределение по размерам
	Ограниченная возможность модификации поверхности	Склонность к агломерации
	Сложность процедуры	Ограниченная диспергируемость

Полученный холодный раствор быстро вводят в троктилфосфин оксид, нагретый до 360 °С в токе аргона, и раствор интенсивно перемешивают. Температура при этом понижается до 300 °С. Раствор выдерживают необходимое время. Можно контролировать процесс ук-

рупнения кристаллов. Для этого спустя заданные промежутки времени из реакционной среды отбирают пробу, разбавляют ее толуолом и снимают УФ спектры поглощения, по которым определяют средний размер кристаллов. При достижении кристаллами заданного размера раствор охлаждают и разбавляют метанолом. Раствор центрифугируют для осаждения наночастиц CdSe, стабилизированных адсорбированными на их поверхности молекулами ТОФО. Наночастицы промывают метанолом и высушивают. Все операции выполняют в токе аргона. Полученные наночастицы можно снова растворить в неполярном органическом растворителе.

Синтез из органометаллических прекурсоров применяется, прежде всего, для получения нанокристаллов полупроводников, когда высоки требования к совершенству кристаллической структуры. Их применяют для синтеза полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$. Главной проблемой синтеза является высокая токсичность таких соединений как $Cd(CH_3)_2$ или $(CH_3)_3As$, которая требует особых мер предосторожности при работе с ними. Поэтому лишь немногие научные группы синтезируют квантовые точки этим методом, без особых шансов на индустриализацию процесса. Поиски методов синтеза, лишенных этого недостатка, не прекращаются до сих пор.

В настоящее время полупроводниковые квантовые точки синтезируют, применяя в качестве прекурсоров разнообразные соединения металлов, а в качестве стабилизаторов применяют жирные кислоты, производные фосфорной кислоты, фосфина и аммиака. Если применяется стабилизатор наночастиц, то можно использовать в качестве растворителя высококипящие органические растворители, например, 1-октадекан с температурой кипения $320\text{ }^\circ\text{C}$. Применяя олеиновую кислоту как стабилизатор, были синтезированы нанокристаллы CdS из CdO и S по методу, описанному выше, но без изоляции реакционной среды от воздуха.

Кинетика образования наночастиц при реакции в растворах подчиняется закономерностям, обсуждавшимся в главе 2. Для приме-

ра на рис. 72 показана зависимость размеров и полуширины распределения по размерам наночастиц CdSe от времени реакции между селеном и диэтилкадмием.

Зародышеобразование происходит и продолжается до тех пор, пока концентрация мономеров (молекулярных продуктов реакции) не упадет ниже критической величины. Из-за того, что оно происходит быстро на начальной стадии процесса, непосредственно после смешения реагентов, кинетику этого процесса в растворах изучать трудно. Поэтому на рис. 72 мы видим только стадию роста кристаллов. Далее можно наблюдать две области с разной кинетикой.

В первый момент времени примерно 20 мин достаточно широкое распределение по размерам, порядка 20 %, сужается до 8 %, а средний размер кристаллов относительно быстро увеличивается от 2.1 до 3.9 нм. В течение первых 22 мин.

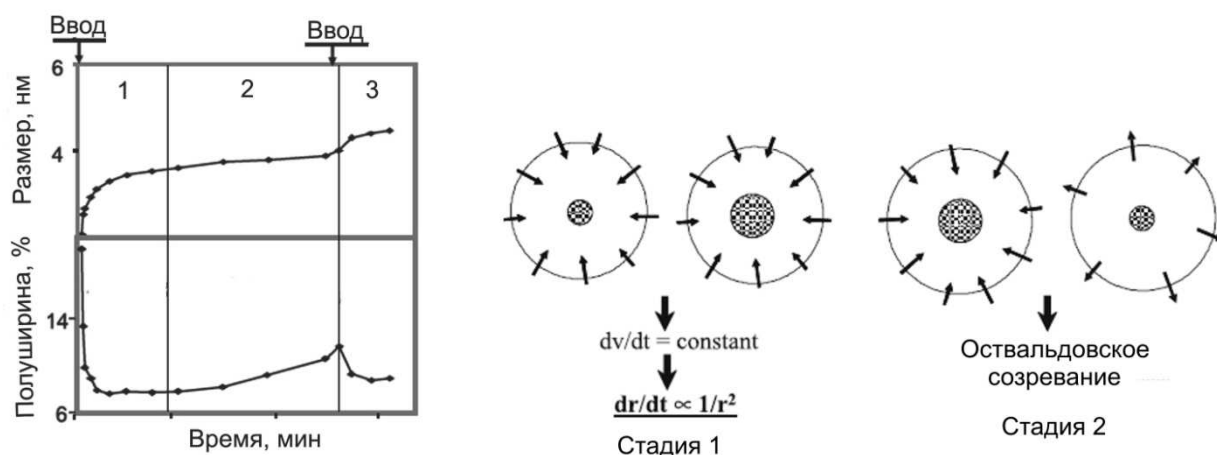


Рис. 72. Зависимость размера нанокристаллов от времени выдержки реакционной смеси. Стрелками показаны моменты времени реагентов в реактор. Справа – объяснение процессов на стадиях 1 и 2. (X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. N 21. p. 5343-5344)

Во второй области изменения происходят более медленно, частицы растут, а распределение по размерам слегка уширяется. При дополнительном вводе реагентов скорость роста кристаллов возрастает,

и полуширина распределения по размерам увеличивается до 9 %. Измерение числа частиц показывает, что число частиц остается постоянным на 1-й и 3-й стадиях остается постоянным, а на 2-й – уменьшается. Таким образом, вторая стадия представляет собой стадию оствальдовского созревания.

Результаты типа, приведенных на рис. 72, можно объяснить диффузионным контролем скорости роста кристаллов в растворе. Сразу после ввода реагентов в раствор концентрация молекулярных продуктов реакции выше, чем их предельная растворимость. В результате нанокристаллы растут за счет столкновения продуктов с поверхностью наночастиц. Размер кристаллов при этом много меньше размера диффузионной сферы. Скорость роста пропорциональна площади поверхности наночастиц, поэтому объем каждого нанокристалла растет с одинаковой скоростью. Пропорциональность скорости роста квадрату размера кристаллов отчетливо видна на стадии 1 на рис. 72. После падения концентрации продуктов реакции в растворе до предела их растворимости, рост всех кристаллов невозможен. Однако благодаря конечному значению растворимости нанокристаллов они могут обмениваться веществом друг с другом. Это соответствует стадии оствальдовского созревания наночастиц. Скорость этого процесса также контролируется скоростью диффузии продуктов от малых частиц к большим частицам. В соответствии с этими представлениями распределение нанокристаллов по размерам определяется соотношением между скоростями зародышеобразования и роста. Период времени, в течение которого происходит образование зародышей, должен быть как можно более коротким, также как и стадия созревания. Количество образовавшихся зародышей не должно быть слишком большим для того, чтобы оставшихся в растворе продуктов хватило для их роста. Слишком малое число зародышей приведет к их быстрому, неконтролируемому росту.

При использовании стабилизатора его концентрация играет роль регулятора процесса роста нанокристаллов. На рис. 73 приведена

зависимость концентрации кадмия в растворе от времени протекания реакции образования наночастиц сульфида кадмия при разных концентрациях стабилизатора – олеиновой кислоты.

В присутствии олеиновой кислоты скорость роста кристаллов уменьшается, т.к. молекулы кислоты взаимодействуют с поверхностью частиц и блокируют поверхность их роста. Кроме того, ионы кадмия в растворе взаимодействуют с молекулами олеиновой кислоты, образуя менее реакционно способный олеат кадмия.

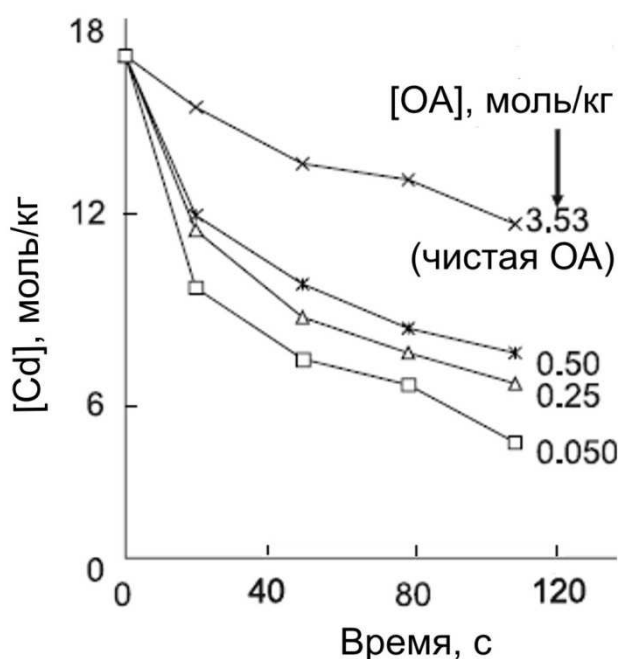
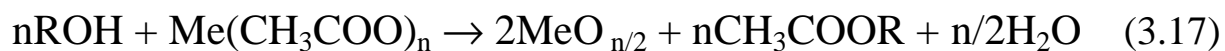


Рис. 73. Зависимость концентрации кадмия в растворе от времени протекания реакции образования сульфида кадмия в присутствии стабилизатора – олеиновой кислоты. (W. W. Yu and X. Peng. Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Non-coordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers //Angew. Chem. Int. Ed. 2002, Vol. 41. p. 2368-2371)

Метод горячего впрыска дает также хорошие результаты и при синтезе наночастиц оксидов. Стратегия синтеза та же – холодный раствор прекурсора впрыскивается в горячий раствор, где происходит реакция образования наночастиц оксида. Например, для получения наночастиц оксидов металлов можно использовать раствор стеарино-

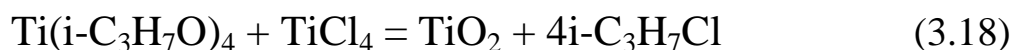
вой или миристиновой кислоты и соответствующего ацетата металла в 1-октадецене, находящийся при 280 °С.

В горячий раствор вводят реагент – 1-октадеканол или раствор соли металла в октадеканол. Наночастицы оксида металла образуются в результате реакции типа:



Форма и размер наночастиц зависят от типа и концентрации стабилизатора наночастиц.

Для получения наночастиц оксидов можно использовать и другие реакции, например



Высококипящий хлорид титана (IV) растворяют в высококипящем растворителе, например в триоктилфосфине или гептадекане. В качестве стабилизатора наночастиц к раствору добавляют лауриновую кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$. Изопропоксид титана впрыскивается в горячий раствор. Применяя смесь селективного стабилизатора – лауриновой кислоты и неселективного – триоктилфосфин оксида, можно получать наночастицы диоксида титана в модификации анатаза и управлять формой нанокристаллов. Размер нанокристаллов может быть при этом способе синтеза менее 10 нм. Аналогичным образом могут быть получены наночастицы других металлов.

Применяя смесь прекурсоров разных металлов возможно получение наночастиц сложного состава. Например, для синтеза наночастиц титаната бария применяют смесь бензилата бария и изопропоксида титана. Бензилат бария предварительно получают взаимодействием бария с бензиловым спиртом:



Смесь бензилата бария и изопропоксида титана, взятых в молярном отношении 1:1, впрыскивают в горячий раствор олеиламина и соответствующего стабилизатора, например, олеиновой кислоты. В зависимости от типа и концентрации стабилизатора могут быть получены наночастицы титаната бария размером от 2 до 10 нм.

Для получения наночастиц оксидов применяют и другие реакции. К их числу относятся:

Реакции галогенидов металлов со спиртами:



Реакции ацетилацетонатов металлов с нитрилами и аминами:



Очевидно, что возможна и обратная последовательность применения реагентов, когда в горячий раствор прекурсора металла впрыскивается растворитель, по реакции сольволиза с которым образуются наночастицы. Реакции сольволиза – реакции разложения вещества при взаимодействии его с растворителем. Реакции гидролиза являются частным случаем реакций сольволиза, когда в роли растворителя выступает вода.

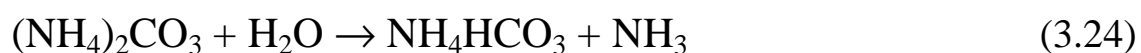
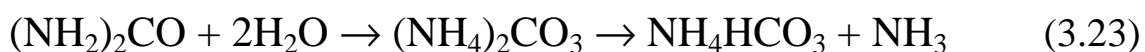
3.2.2. Осаждение из водных растворов

Химическое осаждение из водных растворов – один из самых популярных методов получения наночастиц и нанокристаллических осадков благодаря его простоте и доступности исходных реагентов. Обычно он применяется для получения оксидов металлов в низкой степени окисления, чаще +2 и +3, реже +4, и солей оксидных кислот – ванадатов, титанатов и т. п. Проблема заключается в том, что прямое получение, например, оксидов, невозможно, т.к., например, в осадок при реакции соли со щелочью обычно выпадают гидроксиды или основные соли в аморфном или кристаллическом состоянии. Поэтому осадок обычно рассматривается как промежуточный продукт при получении нанокристаллических оксидов. Сначала осаждают нерастворимое, термически нестойкое соединение – гидроксид, карбонат, оксалат и т. п. Для этого раствор соли соответствующего металла, лучше всего нитрата или ацетата добавляют по каплям к раствору осадителя – щелочи, карбоната (лучше всего аммония), или оксалата (почему применяют такую последовательность?).

Для получения оксидов полученный гелеобразный осадок отделяют от раствора фильтрованием и прокаливают при температуре

выше температуры полного разложения соответствующего соединения. Естественно, что при таком методе трудно рассчитывать на получение частиц малого размера из-за их роста и спекания при температуре прокаливания. Для получения частиц меньшего размера в качестве осадителя применяют основания, которые одновременно хорошо адсорбируются на поверхности стабилизатора. Например, применяя гидроксид тетраалкиламмония как осадитель, можно получать частицы гидроксидов металлов размером порядка 10 нм.

Пространственная локализация и высокая скорость процесса осаждения ограничивает возможность управления размером и морфологией частиц. Для лучшей управляемости применяют метод, так называемого гомогенного осаждения. В этом методе в изначально гомогенном и однородном растворе в результате медленной реакции образуется реагент-осадитель. Например, при нагревании в водных растворах такие соединения как мочевины или гексаметилентетраамин отщепляют аммиак:



Процесс получения наночастиц в этом случае заключается в смешивании растворов соли металла и, например, гексаметилентетраамина. При нагревании раствора в нем достаточно медленно образуется аммиак, и создаются благоприятные условия для роста наночастиц.

В некоторых случаях возможно получение осаждением непосредственно оксидов, если использовать неводные среды, обладающие водоотнимающими свойствами и достаточно высокой температурой кипения. В наилучшей степени для этого подходят высококипящие спирты. В этом случае в присутствии стабилизатора возможно получение наночастиц металлов размером до 4 нм.

Набор приемов, применяемых при осаждении из водных растворов, можно суммировать следующим образом.

Изменение рН среды, которое приведет к выпадению в осадок гидроксида металла или основной соли, может быть достигнуто нагреванием разбавленного раствора или раствора содержащего органический реагент, разлагающийся при повышении температуры (мочевина, гексаметилентетраамин). При разложении некоторых эфиров и аминов в растворе появляются анионы $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ или S^{2-} , которые реагируют с катионами металла, образуя нерастворимые осадки.

Катионы металлов могут быть связаны в достаточно прочные при комнатной температуре комплексы, разрушаемые при изменении рН или температуры.

Можно применять смесь растворителей, один из которых более летуч. Летучий растворитель медленно испаряется, и по достижении предела растворимости будет происходить осаждение, условия которого легко контролировать.

Для переходных металлов, для которых характерно несколько зарядовых состояний. Введя в раствор восстанавливающий или окисляющий реагент, можно изменить растворимость катионов вплоть до превышения предела растворимости.

Возможно применение фотохимических реакций, в результате которых образуются реагенты, дающие осадок с катионами металлов. В этом случае применяют мощное УФ излучение от газоразрядных ламп или лазеров.

Рассмотрим механизм образования наночастиц при осаждении из растворов более детально.

Образование осадка относится к процессам фазового превращения и потому состоит из двух стадий: образования зародышей и их роста.

Согласно классической теории зародышеобразования пересыщение системы определяется разностью концентрации растворенного вещества и концентрацией его в насыщенном растворе $\Delta c = c - c_\infty$. Значение имеет также величина коэффициента диффузии ионов, но они в

водном растворе лежат в пределах одного порядка величины для всех ионов: $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Поверхностная энергия γ является важным параметром, от которого зависит скорость зародышеобразования. Ее происхождение и порядок величины обсуждались в главе 2. В случае процессов осаждения в растворах электролитов присутствие на поверхности кристалла электролита и адсорбированных частиц (ионов и молекул) существенно уменьшает поверхностной энергии до минимального, возможного в данном растворе значения. Этот процесс описывается уравнением Гиббса:

$$d\gamma = -(\Gamma d\mu)_{P,T} \quad (3.25)$$

где Γ – плотность мест для адсорбции данного компонента, μ – его электродхимический потенциал. Согласно измерениям величина поверхностной энергии большинства твердых веществ с ионно-ковалентным типом связей лежит в пределах от 50 до 400 мДж/м².

С точки зрения экспериментатора количество и размер нанокристаллов, образующихся при осаждении из раствора, зависят от скорости зародышеобразования I – числа зародышей размером больше критического, образующихся в единицу времени в единице объема раствора. Согласно классической теории зародышеобразования, рассматривавшейся в гл.2, выражение для скорости можно приближенно записать в виде:

$$I = \frac{D}{v^{5/3}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.26)$$

В уравнении ΔG^* – энергетический барьер образования зародыша критического размера, v – объем молекулы (формульной единицы) твердого вещества, который равен около $10^{-28.5} \text{ м}^3$ для большинства бинарных соединений. Таким образом, для водных растворов преэкспоненциальный множитель в уравнении (26) равен $\approx 10^{32.5} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Он имеет однозначную физическую интерпретацию – это значение максимально возможной скорости зародышеобразования в отсутствие

энергетического барьера $\Delta G^* = 0$. В реальной ситуации барьер зародышеобразования существует всегда и скорость зародышеобразования много меньше указанной выше величины. Скорость зародышеобразования можно измерить экспериментально, если ее значение лежит в пределах от 1 до $10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, что отвечает значению энергетического барьера зародышеобразования в водных растворах ΔG^* от 80 до 170 кДж/моль.

Происхождение энергетического барьера зародышеобразования обусловлено необходимостью возникновения при зародышеобразовании границы раздела фаз и соответствующего избытка свободной энергии. Примем, что химический потенциал частиц в растворе может быть записан в виде

$$\mu_c = \mu_c^0 + kT \ln c \quad (3.27)$$

Соответственно, для твердой фазы

$$\mu_s = \mu_s^0 \quad (3.28)$$

В насыщенном растворе $\mu_s = \mu_c = \mu_c^0 + kT \ln c_\infty$

Для переноса n молекул из объема пересыщенного раствора в кристаллический зародыш изменение свободной энергии системы можно приблизительно записать в виде:

$$\Delta G = n(\mu_c - \mu_s) + \gamma A \approx \gamma A - nkT \ln \frac{c}{c_\infty} \quad (3.29)$$

где A – площадь поверхности раздела зародыш – раствор. Она меняется с увеличением размера зародыша по закону $A \propto n^{2/3}$.

Зависимость $\Delta G(n)$ проходит через максимум. При малых значениях n , т. е. для зародыша малого размера вклад слагаемого, обусловленного поверхностной энергией, возрастает быстрее, чем вклад пересыщения и свободная энергия системы растет. Следовательно, присоединение молекулы из раствора к такому зародышу энергетически невыгодно. При некотором размере зародыша, называемом критическим, свободная энергия системы достигает максимума при $n = n^*$.

Теперь присоединение молекулы из раствора к зародышу сопровождается уменьшением свободной энергии системы, т. е. становится энергетически выгодным процессом. Соответствующая величина ΔG^* имеет смысл термодинамического барьера зародышеобразования. Ее значение может быть рассчитано в предположении, что форма зародыша не меняется в процессе его роста. Это соответствует постоянству отношения $K=A/v^{2/3}$. Тогда для площади поверхности можно записать

$$A = K(nv)^{2/3} \quad (3.30)$$

Подставив это значение в уравнение (29), можно найти максимальное значение $\Delta G(n)=\Delta G^*$, приравняв нулю производную $d(\Delta G)/dn=0$.

$$\Delta G^* = \frac{n^*}{2} kT \ln s \quad (3.31)$$

$$n^* = 2\beta \frac{\gamma^3 v^2}{(kT \ln s)^3} \quad (3.32)$$

$$\beta = \frac{(A/3)^3}{(V/2)^2} \quad (3.33)$$

Величина $s=c/c_\infty$ является пересыщением, величина β – фактором формы зародыша. Фактор формы равен, например, 16.7 для сферического зародыша, 110 для зародыша в форме стержня и 205 для тонкой пластины.

В значение скорости зародышеобразования вносит вклад не только величина термодинамического барьера зародышеобразования, но и величина кинетического барьера, существование которого обусловлено ограничениями на перескоки молекул из раствора в кристалл и обратно. Этот процесс случайных перескоков подобен процессу диффузии, что и находит отражение в предэкспоненциальном множителе в уравнении (26). Для водных растворов такой перескок

сопровождается химическими изменениями в гидратной оболочке катионов и анионов



Скорость этого процесса зависит от заряда ионов и их природы – прочности аквакомплексов. Для щелочных ионов энергия такой перестройки координационной сферы мала и, соответственно, мал барьер перескока. Но, например, для иона Cr^{+3} энергия стабилизации иона кристаллическим полем столь велика, что зародыши кристаллов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ вообще не могут образовываться, и осаждение гидроксида хрома происходит в результате протекания реакции гелеобразования (поликонденсации), которая будет обсуждаться в главе 5. Константа скорости дегидратации может быть записана в виде

$$k_w = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_w}{RT}\right) \quad (3.35)$$

где h – постоянная Планка. Соответствующие значения среднего времени жизни молекулы воды в координационной сфере иона $1/k_w$ для различных металлов приведены на рис. 74.

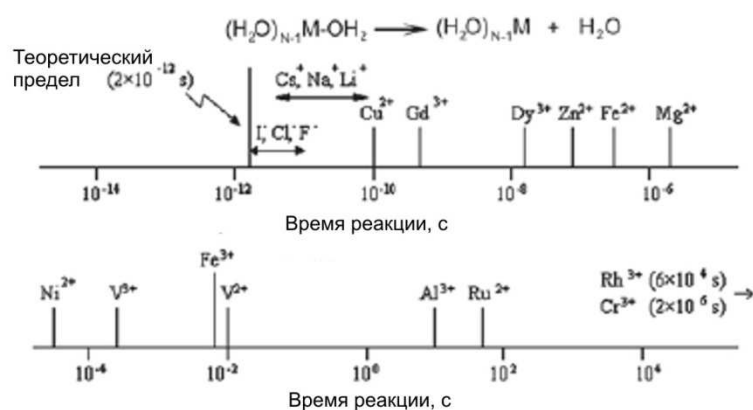


Рис. 74. Время жизни молекулы воды в первой координационной сфере ионов металлов

Значению времени жизни молекулы воды от 10⁻¹⁰ до 10⁻⁶ с согласно уравнению (26) отвечает величина кинетического барьера равная от 15 до 110 кДж/моль.

Мы можем сделать количественные оценки для скорости зародышеобразования на примере зарождения кристаллов KCl, для кото-

рого имеются необходимые данные: $M=74,55$ г/моль, $\rho = 1,984$ г/см³, $v = 10^{-28,2}$ м³. Время жизни молекулы воды в первой координационной сфере иона калия равно 10^{-10} с, что отвечает кинетическому барьеру менее 16 кДж/моль. Величина поверхностной энергии для границы раздела хлорид калия / вода равна $\gamma=30$ мДж/м². Соответственно при $T=300$ К можно получить

$$n^* = 0.25 \frac{\beta}{(\lg s)^3}$$

$$\Delta G^* = 0.71 \frac{\beta}{(\lg s)^2}, \text{ кДж/моль}$$

Хлорид калия имеет кубическую структуру, фактор формы для кубика $\beta = 32$. Для пересыщения равного $s = 2$ мы получим, что критический зародыш получится, если вместе встретятся 180 пар ионов калия и хлора. Вероятность этого события мала, если подставить соответствующее значение ΔG^* в выражение для скорости зародышеобразования. Мы получим $I \approx 10^{-15}$ см⁻³. Другими словами, появления первого зародыша мы будем ждать порядка 32 млрд. лет. Однако, если мы возьмем пересыщение равное 4, те же самые оценки дадут нам значение $I \approx 10^{18}$ см⁻³. Это значение соответствует образованию 10^{22} зародышей радиусом 1,3 нм за время 8400 с, что соответствует полному расходованию избытка хлорида калия на образование кристаллов.

Таким образом, можно заключить, что фактически процесс зародышеобразования в пересыщенных растворах относится к пороговым явлениям – видимые изменения в системе происходят только по достижении некоторого критического порога пересыщения. Это пороговое значение можно условно определить как пересыщение, при котором скорость зародышеобразования $I = 1$. Если приготовить раствор, пересыщение в котором слегка превышает пороговое значение, то при появлении некоторого числа зародышей пересыщение в растворе станет меньше порогового, и дальнейшее возникновение новых

зародышей станет невозможным. Очевидно, что для этого исходные растворы должны быть разбавленными. Чем короче интервал времени, в течение которого пересыщение выше критического, тем более узкое распределение наночастиц по размерам может быть получено на последующих стадиях роста.

Рост зародышей происходит путем последовательного присоединения частиц из раствора к поверхности твердой фазы. Если размер зародыша больше критического, то такой процесс термодинамически выгоден и практически необратим.

Для описания процесса роста рассмотрим модельную систему, состоящую из N зародышей в единице объема и $n(t)$ частиц, из которых строится нанокристалл, присоединяющихся к зародышу из раствора. Хотя зародыши подвержены броуновскому движению, скорость их перемещения много меньше, чем скорость движения частиц, поэтому их можно считать неподвижными.

Скорость роста кристаллов u можно определить следующим образом:

$$u(r, t, c) = \frac{dr}{dt} \quad (3.36)$$

Объем нанокристалла равен $V = \omega r^3 = nv$, где ω – фактор формы (8 для куба, $4\pi/3$ для сферы и т. д.).

Процесс роста можно рассматривать как последовательность трех стадий:

1. Диффузия частиц из объема раствора к поверхности раздела фаз.
2. Адсорбция частиц на поверхности кристалла
3. Присоединение частицы к кристаллической структуре.

В разбавленных растворах солей самой медленной стадией оказывается диффузия частиц, и скорость этой стадии определяет значение скорости роста кристаллов. Этот механизм роста называют диффузионно контролируемым. Для описания этого процесса обозначим как r_m радиус частицы в растворе, а ее коэффициент диффузии – как

D . Соответственно, радиус нанокристалла равен $r(t)$, а коэффициент их диффузии D_r . Коэффициент диффузии наночастиц зависит от их размера согласно уравнению Эйнштейна:

$$D_r = kT / (12\pi\eta r), \quad (3.37)$$

где η – вязкость раствора.

Обозначим пространственный угол, в направлении которого происходит диффузия частиц из раствора с их последующим прилипанием к поверхности как $d\Omega$. Скорость увеличения массы нанокристалла в данном направлении может быть записана в виде:

$$\frac{d^2n}{dt d\Omega} = k(c - c_s), \quad (3.38)$$

где c_s – концентрация частиц в растворе вблизи поверхности роста, чаще всего $c_s \approx 0$. В уравнении (38) k – кинетическая константа, которая примерно равна $k \approx (D + D_r)(r + r_m)$. Т.к. $D_r \ll D$ и $r \gg r_m$, что отвечает неподвижным нанокристаллам достаточно большого размера по сравнению с размерами частиц, то можно принять $k \approx Dr$. После интегрирования по всем углам мы получим

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D(c - c_s)r \quad (3.39)$$

Число частиц и соответствующий прирост объема нанокристалла связаны между собой соотношением $n(t) = \omega r^3 / v$, или $\frac{dn}{dt} = \frac{3\omega r^2}{v} \frac{dr}{dt}$.

Скорость роста тогда может быть записана в виде:

$$\frac{dr}{dt} = u(r, c) = \frac{4\pi Dv(c - c_s)}{3\omega r} \quad (3.40)$$

Это уравнение может быть приведено к виду:

$$\frac{dr^2}{dt} = \frac{8\pi}{3\omega} Dv(c - c_s) \quad (3.41)$$

Важный вывод, который следует из уравнения (41), заключается в том, что при диффузионно контролируемом росте с постоянной скоростью растет квадрат радиуса наночастиц. Поэтому распределе-

ние нанокристаллов по размерам по мере их роста в диффузионно контролируемом режиме сужается.

Осаждение из растворов наиболее часто применяется при изготовлении нанокристаллических порошков, применяемых в качестве прекурсоров при спекании специальных керамик. В этом случае с точки зрения технологии основное значение имеет дешевизна процесса и возможность его масштабирования до массового производства, несмотря на трудность получения наночастиц с узким распределением по размерам.

3.3. СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ

Термин «сольвотермальный синтез» означает в общем случае реакцию в жидкости или сверхкритической жидкости при высокой температуре. Реакция проводится в закрытой системе (в автоклаве или бомбе), способной выдерживать высокое давление. Высокое давление позволяет превышать температуру кипения жидкости и даже ее критическую температуру. В последнем случае говорят о синтезе в сверхкритических жидкостях. Наиболее распространен синтез наночастиц в воде, который называют гидротермальным по аналогии с процессами, происходящими в земной коре. С помощью этого метода можно синтезировать наночастицы металлов, оксидов, халькогенидов, нитридов, фосфидов, гибридные материалы и материалы с открытой структурой, например, цеолиты. Получаемые при сольвотермальном синтезе наночастицы характеризуются, как правило, узким распределением по размерам и контролируемой формой. Форму частиц можно менять, подбирая соответствующие стабилизаторы. Гидротермальные методы широко применяются в промышленности, например, при выделении глинозема из бокситов (способ Байера) или выращивании монокристаллов кварца.

В лабораторных условиях синтез наночастиц ведут в автоклаве, снабженном сосудом для рабочей жидкости, находящейся при высокой температуре. Схематически устройство типичного автоклава при-

ведено на рис. 75. В методе главным компонентом является вода, играющая роль растворителя и, зачастую, реагента.

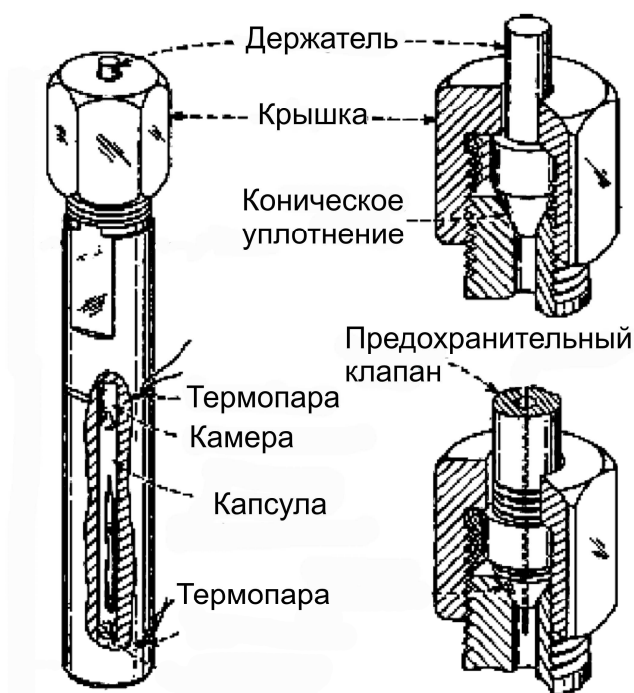
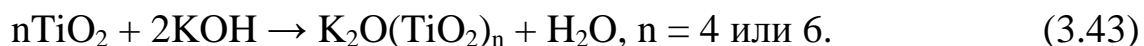
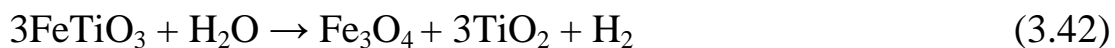


Рис. 75. Типичный сосуд для гидротермального метода (компания Tem-Press)

Сочетание высокой температуры и реакционной среды – воды приводит к тому, что становится возможным протекания самых разнообразных реакций. Влияние давления при этом минимально, т.к. реакции протекают, в большинстве случаев, в конденсированной фазе. Примерами гидротермальных процессов являются:

1. Образование наночастиц оксида железа в результате гидролиза ильменита



2. Синтез наночастиц гидротермическим окислением металлов



3. Реакции осаждения. Схема процесса показана на рис. 76 в виде диаграммы. На ней показан синтез стабилизированного диоксида циркония для топливных элементов. В результате процесса получаются нанокристаллы со средним размером порядка 20 нм.

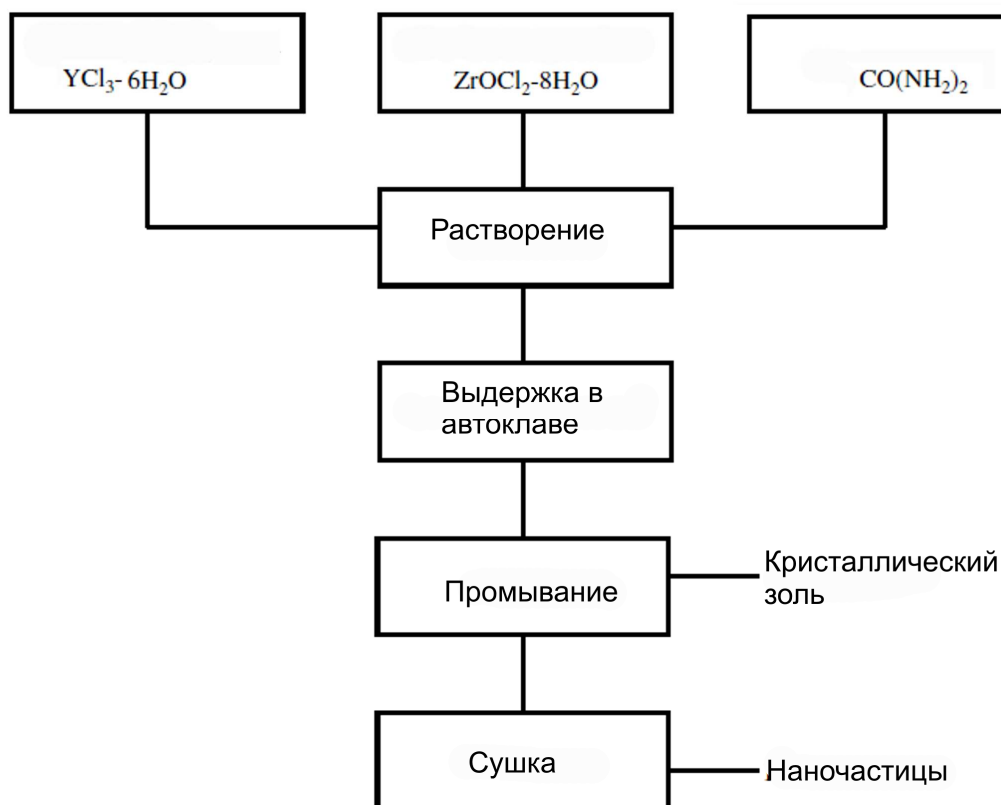


Рис. 76. Схема гидротермального процесса синтеза стабилизированного диоксида циркония

Сольвотермальный метод обладает уникальной особенностью – этим методом при сравнительно низкой температуре могут быть получены нанокристаллы веществ, склонных к аморфизации и неустойчивых при высоких температурах. Примером такой возможности является синтез наночастиц гидроксиапатита.

Гидроксиапатит привлекателен тем, что его можно использовать как трансплантат при замене костей, поскольку его структура близка к структуре минеральной составляющей костей и зубов. Поэтому его наночастицы можно абсолютно безопасно использовать как средства доставки лекарств. Кроме того, его структура обладает высокой устойчивостью и гибкостью, поэтому катионную составляющую гидроксиапатита можно замещать другими катионами, создавая люминесцентные, композитные, фильтрующие, ионообменные среды и т. п.

При обычных методах синтеза получают аморфные частицы гидроксиапатита, отжиг которых при высоких температурах невоз-

можен из-за их термической неустойчивости. Комбинация одного из методов синтеза в растворах (метода обратных мицелл, описание которого см. выше) и гидротермального метода позволяет получать нанокристаллические частицы гидроксоапатита.

В типичном процессе 0,187 г тетрагидрата нитрата кальция и 2 г бромида цетилтриметиламмония растворяют в смеси 2 мл воды, 1,98 мл бутанола и 7,72 мл октана. Полученную смесь перемешивают до образования микромицелл. Второй состав обратных мицелл состоял из 0,066 г гидрофосфата аммония в такой же смеси растворителей. Величину pH для второй композиции доводили до 10 с помощью 2 М раствора гидроксида натрия. Оба раствора обратных мицелл смешивали друг с другом при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Полученный раствор заливали в 50 мл автоклавный фторопластовый сосуд, нагревали его и выдерживали при 160 °С в течение 24 часов. Конечные продукты отделяли от раствора центрифугированием. Осадок промывали пять раз смесью метанола и дихлорметана и высушивали в вакууме при 60 °С. Процесс образования наночастиц гидроксоапатита иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 77. Образование гидроксоапатита с параметрами решетки, совпадающими с параметрами решетки микрокристаллов, подтверждено рентгенофазовым анализом.

Гидротермальный синтез позволяет управлять не только размером и формой наночастиц, но и их кристаллической структурой. Например, диоксид титана может быть получен гидролизом TiCl_4 . В кислых средах в условиях гидротермального синтеза образуются наночастицы рутила, в основной среде – наночастицы анатаза размером от 2 до 10 нм. Размер частиц при этом зависит от присутствия в растворе примесей, таких как SnCl_4 или NaCl .

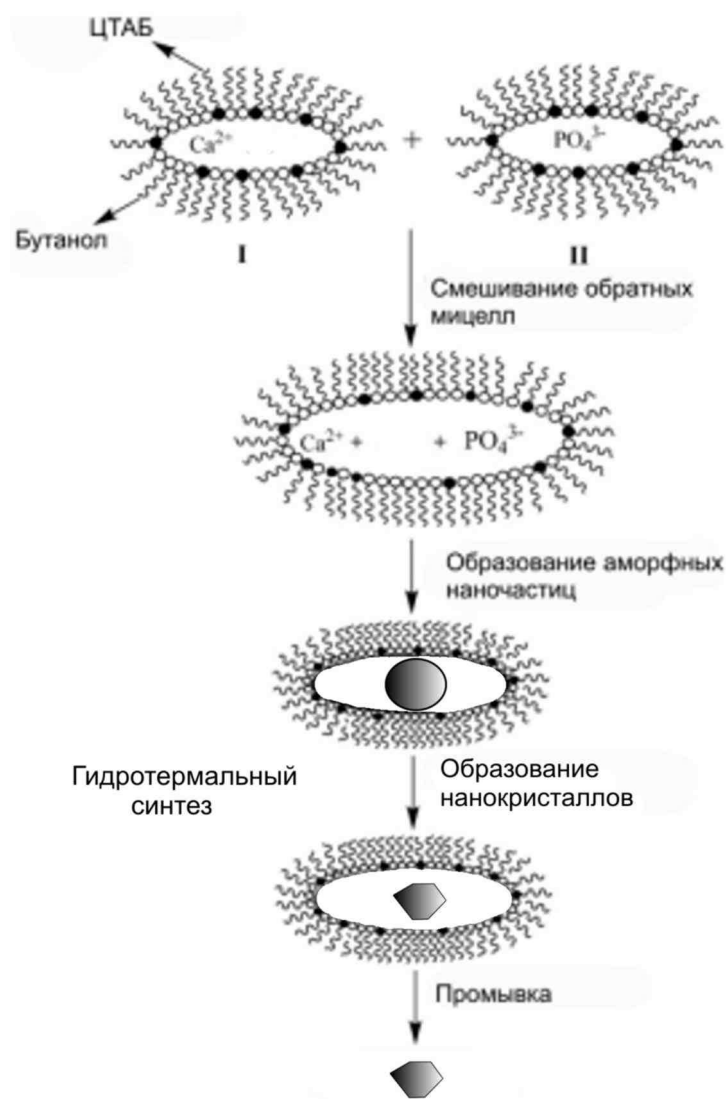


Рис. 77. Возможная схема получения нанокристаллического гидроксиапатита

Многие комплексы металлов или их соединения становятся неустойчивыми при повышении температуры. Например, алкоксиды металлов гидролизуются в воде при высокой температуре, образуя в присутствии стабилизаторов наночастицы оксидов. Наночастицы образуются также при разложении купфероновых комплексов металлов (купферон – $\text{Cup} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$). Применяя в качестве среды толуол, а в качестве реагентов – металлорганические соединения и халькогены, получают наночастицы халькогенидов цинка и кадмия.

Сольвотермальный синтез удобен для получения нанокристаллов нитридов и фосфидов. Для этого применяют соли галлия или ин-

дия, такие как GaCl₃ или Ga(Cup)₃ как источник металла и нитрид лития Li₃N или гексаметилдисилазан как источник азота. В качестве растворителя применяют ароматические углеводороды – бензол или толуол, в качестве стабилизатора – бромид цетилтриметиламония. При повышенной температуре происходит реакция типа:



При реакции образуются нанокристаллы кубической формы размером от 4 до 15 нм. Если вместо нитрида щелочного металла взять фосфид, то образуются нанокристаллы фосфидов алюминия, галлия, индия.

Важной особенностью сольвотермального синтеза является изменение химических свойств растворителя при высоких температурах. Так, например, органические растворители при высокой температуре обладают ярко выраженными восстановительными свойствами – соли благородных металлов в таких средах восстанавливаются до наночастиц металлов.

Уникальные возможности гидротермальный метод синтеза предоставляет при проведении процесса в сверхкритических жидкостях. Многие свойства сверхкритических жидкостей, такие как диэлектрическая проницаемость, плотность растворов, вязкость и коэффициент диффузии заметно изменяются при высоких давлениях и температурах. В сверхкритической воде разрушено более 70% водородных связей, поэтому ее химическая активность много выше, чем у обычной воды. Сверхкритическая вода является средой, в которой протекают реакции окисления водой и гидротермального синтеза многокомпонентных наноматериалов. Материалы, синтезируемые в сверхкритической воде, иногда обладают необычными морфологией и свойствами.

Преимущество сверхкритической воды заключается также в том, что реакции в ней протекают с высокой скоростью. На основе этой среды разработаны процессы непрерывного синтеза наночастиц оксидов гидролизом солей в сверхкритической воде. Схема процесса

приведена на рис. 78. Водный раствор соли подается под высоким давлением в смеситель, куда подается также вода, нагретая до температуры чуть выше, чем рабочая температура реактора. Смесь под высоким давлением подается в реактор, после которого смесь быстро охлаждается в холодильнике проточной водой. Давление в системе резко падает после прохождения регулятора давления, и образовавшиеся наночастицы отделяются от раствора в приемнике.



Рис. 78. Схема процесса получения наночастиц оксидов гидротермальным синтезом в сверхкритической воде

Общее время, в течение которого в растворе происходят необходимые реакции, не превышает, обычно, 2 мин. В качестве исходных реагентов применяют соли, растворимые в воде, такие как $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 , TiSO_4 и TiCl_4 . Концентрация соли в растворе составляет от 0,0066 до 0,16 моль/л, скорость потока раствора соли от 0,8 до 2,2 мл/мин и воды 2,5 до 6 мл/мин, находящейся при температуре от 673 до 763 К и давлении от 30 до 35 МПа. Размер получаемых наночастиц составляет от 600 нм для AlOOH до 10 нм для ZrO_2 .

Особенность процессов в сверхкритической воде состоит и в том, что этим методом можно получать нанокристаллы сложных оксидов, для получения которых в обычных условиях требуется высокотемпературное спекание смеси оксидов в течение длительного времени. Примером такого соединения является алюмоиттриевый гранат

$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$, который широко применяется в качестве лазерного материала и кристаллофосфора. Нанокристаллы граната получают непосредственно при гидротермальном синтезе в сверхкритической воде при 673 К и 30 МПа. Для получения наночастиц в реактор подают смесь растворов нитратов алюминия и иттрия, взятых в необходимом соотношении, щелочной раствор в соотношении $\text{OH}/\text{NO}_3 = 1:1$ и перегретую воду. Быстрое нагревание растворов предотвращает образование гидроксидов алюминия и иттрия как промежуточных продуктов. В результате реакции получают сразу хорошо сформированные нанокристаллы граната, размер которых от 20 до 70 нм, зависит от концентрации компонентов.

В сверхкритической воде был осуществлен также, например, синтез наночастиц ванадата иттрия, легированного редкоземельными металлами. В качестве исходных веществ используют нитрат иттрия, оксид ванадия (V) и гидроксид калия. Вещества растворяют в воде и перемешивают в течение 1 часа до момента образования сметанообразной композиции. Полученный шликер выливают во внутренний стакан автоклава. Гидротермальный процесс проводят при 300 – 380 °С под внутренним давлением автоклава от 9 до 24 МПа. Общая длительность процесса нагревания и охлаждения составляет от 4 до 8 часов, время выдержки при рабочей температуре синтеза – 10 часов. После завершения процесса осадок промывают дистиллированной водой и сушили при 50 °С.

Синтезированные описанным способом частицы ванадата иттрия имеют кубическую форму с размером, меняющимся в пределах от 50 до 200 нм. Было установлено, что морфология частиц и их размер зависят от концентрации гидроксида калия в исходном растворе: чем выше концентрация гидроксида калия, тем более правильную огранку имеют кристаллы. При легировании ванадата иттрия редкоземельными металлами – европием и тербием получают кубические частицы со средним размером порядка 100 нм. Частицы, активированные ев-

ропием, обладают интенсивной люминесценцией в красной области спектра при возбуждении УФ светом.

Гидротермальный синтез имеет наибольшее применение для получения наночастиц оксидов. Благодаря возможности организации непрерывного процесса и совершенствованию экспериментальной техники сольвотермальные методы вышли из лабораторных экспериментов в промышленность.

3.4. СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ.

Сонохимия как самостоятельный раздел химии, изучающий процессы, протекающие в химических системах под действием ультразвуковых колебаний, возникла в середине прошлого века. Однако наибольшее развитие она получила в последние 20 лет благодаря массовому производству ультразвукового оборудования и его проникновению в химические лаборатории в виде, например, ультразвуковых ванн для очистки посуды и диспергаторов для создания эмульсий и диспергирования твердых веществ.

Область звуковых колебаний, слышимых человеческим ухом, лежит в пределах от 20 Гц до 20 кГц, частоты выше 20 кГц относят к ультразвуковому диапазону. Верхний предел ультразвуковых частот обычно лежит в пределах от 5 МГц для газов до 500 МГц для жидкостей и газов. Применение ультразвука можно разделить на две большие группы (рис. 79).

Первая область применения звука малой амплитуды и высокой частоты предназначена для изучения физических свойств среды, в которой он распространяется. В основном измеряется скорость распространения звука или его поглощение и отражение. Это применение ультразвука в медицинской диагностике, химическом анализе и исследовании процессов релаксации.

Вторая область включает в себя применение ультразвука с высокой амплитудой колебаний (высокой мощностью) и частотой от 20 до 100 кГц. Примерами таких применений является ультразвуковая очистка, сварка и сонохимия.

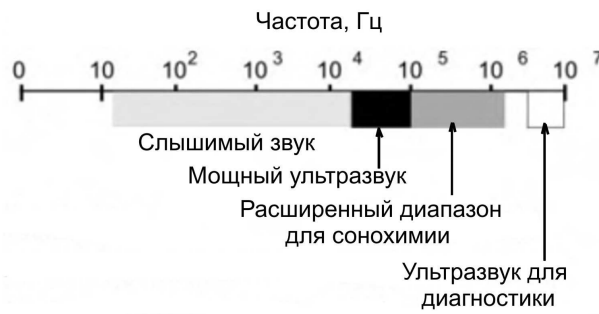


Рис. 79. Области звуковых частот и их применение

Интерес к ультразвуку обусловлен, прежде всего, тем, что он представляет собой особую форму энергии, подводимой к системе и отличающейся от традиционных воздействий тепла, света и давления. Мощные ультразвуковые колебания вызывают образование в жидких средах кавитационных пузырей. Их происхождение можно понять следующим образом на примере звуковой волны, возбуждаемой камертоном (рис. 80).

При движении плеча камертона вправо воздух, прилегающий к нему, сдвигается вправо, толкая воздух, находящийся перед ним, т. е. сжимает его. Сдвиг плеча влево вызывает появление справа от плеча разреженной области. Сдвиг плеча вправо начнет новый цикл сжатие-разрежение. Прохождение звуковой волны, таким образом, вызывает периодические колебания молекул воздуха и периодические изменения акустического давления по закону

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (3.46)$$

где P_A – амплитудное значение, f – частота звука.

Интенсивность звуковых волн принято измерять как энергию колебаний среды, которые она вызывает на единицу площади за единицу времени ($\text{Вт}/\text{см}^2$). С точки зрения химических процессов важно, что интенсивность звуковой волны пропорциональна квадрату амплитуды колебаний.

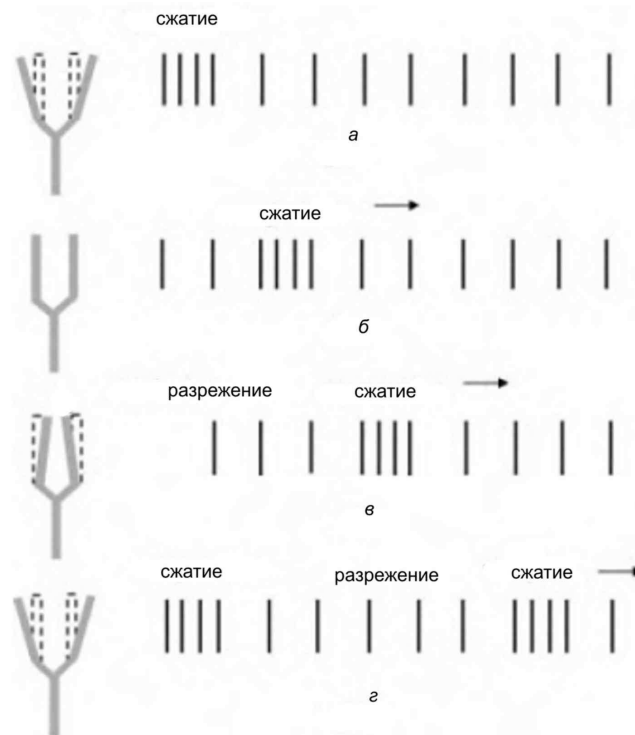


Рис. 80. Области сжатия и разрежения при распространении звуковой волны

При распространении звука в жидкости в ней происходят изменения давления, которое в каждой точке равно сумме гидростатического и акустического давления:

$$P = P_h + P_A \sin 2\pi ft \quad (3.47)$$

Величина акустического давления связана с интенсивностью звука I соотношением

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (3.48)$$

где ρ – плотность среды, c – скорость звука. Чтобы понять, каково значение этих величин рассмотрим звуковую волну частотой 20 кГц и интенсивностью 1 Вт/см², распространяющуюся через воду при комнатной температуре. Если принять скорость звука в воде равной 1500 м/с, то мы получим $P_A = 1,73 \cdot 10^5$ Па. Это означает, что акустическое давление в воде 20000 раз в секунду меняется от +1,7 до –1,7 атм, а общее давление – от +2,7 до –0,7 атм.

Таким образом, при распространении интенсивной звуковой волны в жидкости в ней периодически возникают области отрицательного давления, в которых расстояние между молекулами существенно больше среднего межмолекулярного расстояния в спокойной жидкости. Если среднее расстояние между молекулами в области разрежения станет больше некоторого критического значения R_c , жидкость разорвется, и в ней возникнет пузырь, который называется кавитационным. Возникший пузырь может далее расти в размерах до тех пор, пока давление в нем не превысит максимума отрицательного давления в жидкости.

Явление кавитации наблюдается по достижении некоторого порогового значения интенсивности ультразвуковых волн. Величина пороговой интенсивности зависит от многих параметров. Например, увеличение порога кавитации происходит при обезгаживании жидкости. Так как для образования пузырька необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости, повышение ее вязкости ведет к росту порога кавитации. При увеличении вязкости жидкости в 10 раз порог кавитации возрастает на 30%. Поэтому для сонохимических синтезов обычно используют маловязкие жидкости.

Для полного разрыва жидкости с образованием пузырька, заполненного паром и растворенными газами, необходимо некоторое время. Для ультразвуковых волн это время может оказаться больше, чем время одного цикла разрежения (25 мкс при частоте 20 кГц и 0,025 мкс при частоте 20 МГц). Поэтому с ростом частоты для образования кавитационного пузырька требуется большая интенсивность ультразвука. Соответствующая зависимость для воды приведена на рис. 81 для воды, насыщенной воздухом и обезгаженной воды. При частоте 400 кГц для возникновения кавитации требуется мощность более чем в 10 раз выше, чем при частоте 20 кГц. Это является причиной того, что большинство сонохимических экспериментов проводится с ультразвуком, частота которого лишь слегка превышает 20

кГц. Применение более низких частот невозможно из-за дискомфорта при работе с интенсивным звуком.

Еще один фактор, влияющий на порог кавитации – температура. Обычно при понижении температуры жидкости порог кавитации в ней возрастает. Это связано с одновременным ростом вязкости жидкости и ее поверхностного натяжения, а также с уменьшением давления ее паров.

Влияние ультразвука на химические процессы не связано с непосредственным воздействием акустических волн на молекулярном уровне. Сонохимические процессы в жидкости обусловлены исключительно появлением и схлопыванием кавитационных пузырей. В кавитационных пузырях накапливается энергия акустического поля, которая высвобождается при его схлопывании.

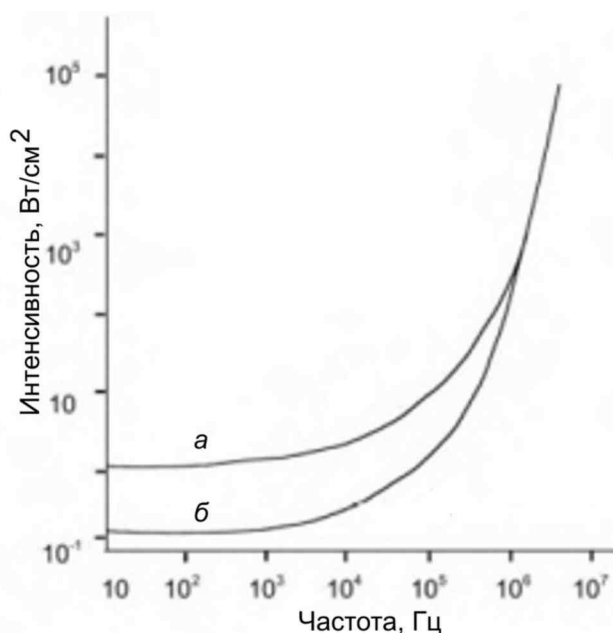


Рис. 81. Зависимость порога кавитации от частоты ультразвука в аэрированной воде (а) и дегазированной воде (б)

При низких частотах ультразвука размер кавитационного пузырька осциллирует синфазно с изменением акустического давления в жидкости. Максимальный размер пузырька в ходе осцилляций растет (рис. 82). При достижении значительной разности давлений внутри пузырька и давления в жидкости происходит коллапс – пузырек

схлопывается, высвобождая накопленную энергию. В центральной области пузырька, где встречаются потоки жидкости, создается высокое давление и возникает сферическая ударная волна. Количественные оценки дают значение температуры в области коллапса от 5000 до 30000 К, давления – от $5 \cdot 10^7$ до 10^8 Па. Благодаря окружающей жидкости скорость охлаждения горячей зоны достигает 10^{10} К/с.

Таким образом, при ультразвуковом воздействии на жидкость и возникновении в ней кавитации происходит концентрирование энергии акустического поля в очень малом объеме жидкости. Высокая плотность энергии в этих областях инициирует протекание сонохимических реакций.

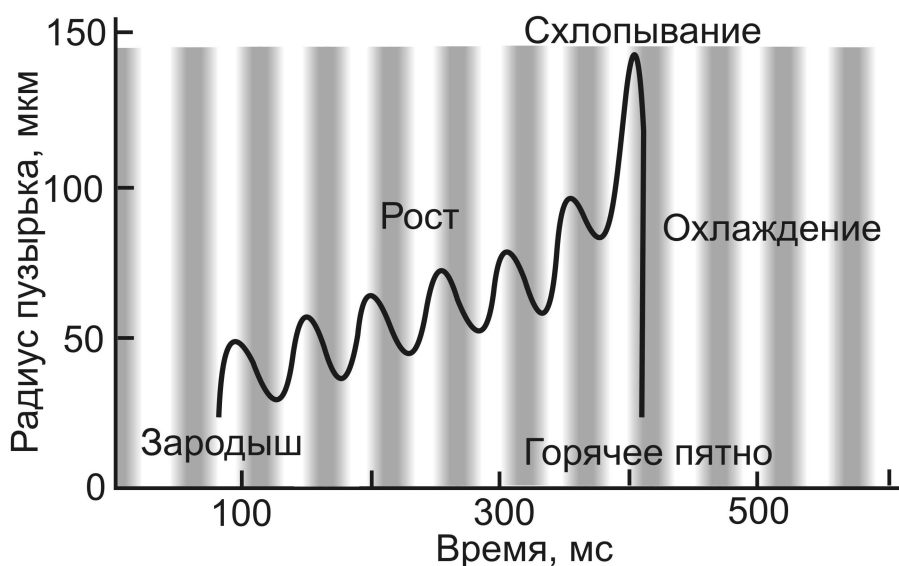


Рис. 82. Рост и схлопывание пузырька в жидкости при воздействии на нее ультразвука. Темные полосы – периоды сжатия (положительного давления), светлые – периоды отрицательного давления

Ультразвуковое воздействие давно и успешно применяется во многих технологических процессах, таких как в литье металлических сплавов, получении эмульсий и аэрозолей. Его применяют также при травлении, очистке и регенерации поверхностей. При ультразвуковом воздействии на суспензии неорганических материалов в органических растворителях возможно получение тонкодисперсных порошков с удельной площадью поверхности до $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Дробление материала

основано на эффекте нарушения симметричности коллапса кавитационного пузырька вблизи границы раздела фаз жидкость – твердое тело (рис. 83). Вблизи фазовой границы возникают мощные локальные микропотоки жидкости, скорость которых может достигать десятков метров в секунду.

Наряду с механическим воздействием ультразвука в последние годы все более широкое применение ультразвука основывается на индуцировании специфических химических реакций синтеза разнообразных материалов, в том числе, наночастиц.

Схема типичной установки для сонохимического синтеза приведена на рис. 84.

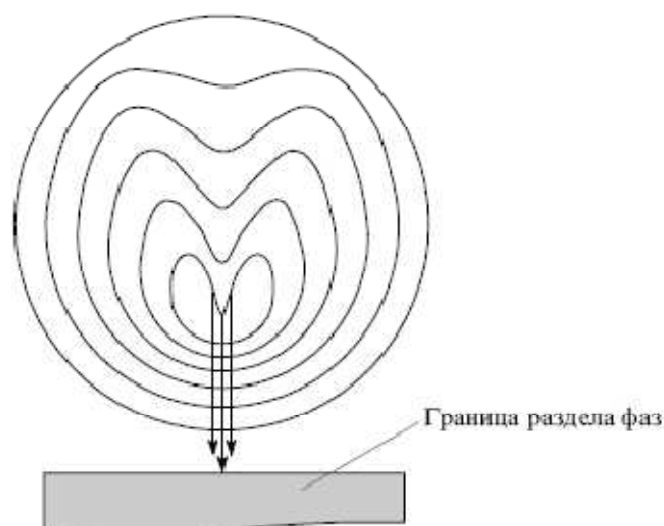


Рис. 83. Схема коллапса кавитационного пузырька вблизи границы раздела фаз. Стрелками указано направление потока жидкости после коллапса пузырька. (А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков. Сонохимический синтез неорганических материалов. Успехи химии. 2007. т. 76. №2. с. 147-168)

Ультразвуковые колебания генерирует керамический диск пьезоэлектрика, размер которого в направлении распространения звуковой волны меняется при приложении к нему электрического поля. Обычно для сонохимического синтеза применяют поле частотой 20 кГц. Звуковая волна, генерируемая пьезоэлектриком, передается на волновод с наконечником, выполненный из титана или нержавеющей

стали. Звуковая мощность на наконечнике составляет обычно порядка 50 Вт/см^2 . Наконечник передает колебания в рабочую жидкость. Для поддержания рабочей температуры жидкости постоянной ее погружают в термостат. Во многих случаях возникает необходимость проведения процесса в контролируемой атмосфере, поэтому сосуд с рабочей жидкостью герметизируют.

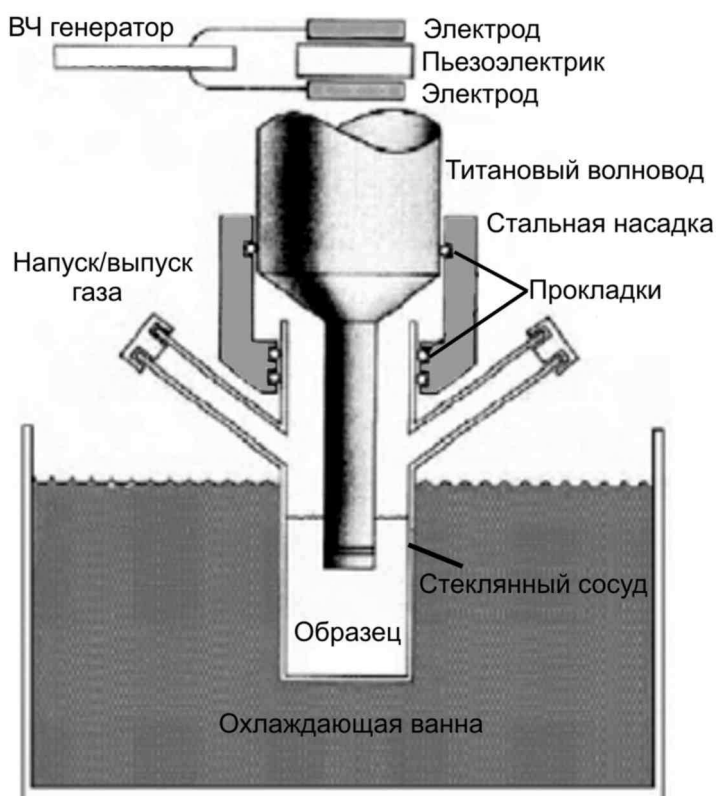


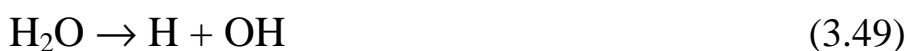
Рис. 84. Схема установки для сонохимического синтеза наночастиц

Общий подход к сонохимическому синтезу основывается на применении процессов разложения, прежде всего металлорганических соединений, в схлопывающихся пузырьках. Меняя состав среды можно получать разные формы нанофазных материалов. Например, если металлорганический прекурсор подвергается ультразвуковому воздействию в низколетучих углеводородах, продуктом реакции являются нанокристаллические порошки металлов. Если к раствору добавить полимерный стабилизатор наночастиц, то в результате сонохимического процесса можно получать устойчивые металлические наночастицы. В результате сонохимической обработки раствора ме-

таллорганического прекурсора в присутствии неорганических частиц, например, кремнезема получают наночастицы металла на твердом носителе.

Наночастицы аморфных металлов могут быть получены сонохимическим разложением карбониллов и нитрозиллов металлов, например, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ в среде инертного газа в органическом высококипящем растворителе, например, в декане. Раствор во время синтеза поддерживается при низкой температуре, порядка 0°C . Частицы аморфных металлов представляют собой порошки черного цвета. Они состоят из сильно агрегированных аморфных кластеров нанометрового размера.

Наночастицы благородных металлов могут быть получены ультразвуковой обработкой водных растворов комплексов металлов. В этом случае восстановителем являются свободные радикалы, образующиеся при разложении молекул воды в момент схлопывания кавитационного пузырька.



Эффективность реакций восстановления благородных металлов резко возрастает, если ультразвуковую обработку раствора проводить в среде инертного газа, исключая реакцию окисления радикалов кислородом. Возможно также, что восстановителями металлов являются вторичные радикалы, образующиеся при взаимодействии радикалов водорода и гидроксида с органическими молекулами или даже продуктами пиролиза органических молекул в кавитационном пузырьке в момент схлопывания. Эти пути доступны, когда в раствор для сонохимического синтеза добавляют стабилизатор наночастиц – подходящий анионный ПАВ. При добавлении ПАВ сонохимически могут быть получены наночастицы металлов размеров в единицы нм.

Сонохимическим методом могут быть получены также наночастицы оксидов и гидроксидов. В этом случае протекают реакции разложения солей металлов. Например, наночастицы оксида цинка обра-

зуются при ультразвуковом воздействии на раствор ацетата цинка в тетраэтиленгликоле. Ультразвуковой обработкой водного раствора ацетата железа (II) в присутствии β -циклодекстрина образуются наностержни магнетита размером около 50 нм в длину и диаметром около 15 нм. Наночастицы Fe_2O_3 образуются также при проведении ультразвуковой обработки раствора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в декалине в воздушной атмосфере.

Для получения наночастиц халькогенидов в качестве источника халькогена применяют или производные мочевины – тиомочевину $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и селеномочевину – $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$, или тиосульфат или селеносульфат натрия. В инертной атмосфере наночастицы халькогенидов образуются в водных растворах солей металлов – цинка, кадмия, ртути, свинца.

Сонохимическим методом можно получать наночастицы фосфидов. Например, нанокристаллы фосфида индия размеров около 10 нм образуются при обработке в течение 4 час раствора хлорида индия и KBH_4 в смеси этанола и бензола, когда в качестве источника фосфора применяется белый фосфор. Фосфид железа образуется при взаимодействии пентакарбонила железа и триэтилфосфина.

Таким образом, благодаря явлению кавитации в жидкости возможно протекание процессов, традиционно относящихся к области химии высоких энергий. Высокоинтенсивный ультразвук применяется для синтеза наночастиц и наноматериалов самой разной природы и составов, и это направление интенсивно развивается, свидетельством чего стало появление специализированного научного журнала, посвященного сонохимии.

3.5. МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ

Микроволновой синтез разных материалов начал интенсивно развиваться с конца 80-х годов прошлого века благодаря появлению бытовых микроволновых кухонных печей. После разработки специализированного оборудования, позволившего получать воспроизводимые результаты, этот метод синтеза становится все более популярным, в том числе для синтеза наночастиц и наноматериалов.

Микроволновая область спектра соответствует длинам электромагнитных волн от 1 см до 1 м или частотам от 30 ГГц до 300 МГц. Согласно международным соглашениям, только две частоты 2,45 ГГц (12,2 см) и 900 МГц (33,3 см) можно использовать для технологических целей, чтобы избежать помех для работы радаров и систем связи. Для химических исследований и бытовых целей применяют приборы, работающие на частоте 2,45 ГГц.

Взаимодействие микроволнового излучения с веществом может быть описано на основе рассмотрения поведения полярной молекулы с постоянным дипольным моментом в переменном электрическом поле волны. В разреженном газе вращение молекул квантовано и переходы между разными вращательными состояниями можно наблюдать в виде узких линий шириной порядка 1 МГц. При увеличении давления в газе время жизни возбужденного состояния уменьшается и, согласно принципу неопределенности, ширина линий увеличивается. В жидкостях вследствие межмолекулярных взаимодействий вращательные состояния теряют свою индивидуальность, и спектр поглощения становится непрерывным – вместо отдельных узких линий наблюдается широкая полоса. Вращение одной молекулы влияет на вращение соседних молекул. Это равносильно появлению силы трения, препятствующей свободному вращению молекул. Сила трения будет выше, если молекулы жидкости связаны между собой водородными связями. В этом случае эффекты, связанные с нагревом раствора микроволновым излучением, можно интерпретировать на основе классической теории Максвелла. В рамках такого описания нагрев диэлектри-

ка является следствием кооперативного процесса, в котором принимают участие агрегаты молекул.

Важным параметром, характеризующим подвижность молекул в жидкости, является время релаксации. Оно характеризует время, в течение которого молекулы, ориентированные электрическим полем, станут ориентированы случайным образом после отключения поля. Это время зависит от размера молекул и природы межмолекулярных сил. Для сферической молекулы радиусом r в жидкости с вязкостью η время релаксации равно

$$\tau = \frac{4\pi r^3 \eta}{kT} \quad (3.51)$$

Для воды и алифатических спиртов время релаксации меняется от 9 до 1000 пс и это изменение обусловлено, в первую очередь, изменением объема молекулы. Резонансное взаимодействие молекул воды и спиртов наблюдается при частоте порядка 10^{10} Гц с полушириной линии 10^9 Гц. Поэтому хотя частота 2,45 ГГц соответствует времени релаксации 65 пс, все полярные органические и неорганические жидкости с большей или меньшей эффективностью взаимодействуют с микроволновым излучением. Свободное вращение групп NH_2 и OH в больших молекулах органических жидкостей также является причиной поглощения микроволнового излучения. Например, время релаксации трифенилгидроксиметана равно 10 пс, что означает, что молекула в целом не вращается в поле высокой частоты.

Согласно классической теории электромагнетизма реориентация диполей и смещение зарядов в переменном поле эквивалентны протеканию тока, называемого током смещения. Для идеального диэлектрика с $\tau = 0$ ток смещения отстает по фазе на 90° от электрического поля. Компонента тока в фазе с напряжением равна нулю, и тепло в идеальном диэлектрике не выделяется при воздействии переменного электрического поля. В микроволновой области частот вращение молекул отстает от колебаний электрического поля. В результате диэлектрическая проницаемость жидкости уменьшается, а ток смещения

отстает по фазе от напряжения на угол равный $(90-\delta)^\circ$. Компонента тока смещения, которая находится в той же фазе, что и напряжение, пропорциональна $\text{tg}\delta$. Она ответственна за потери энергии на поглощение в диэлектрике. Примеры зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь от частоты для растворителей приведены на рис. 85.

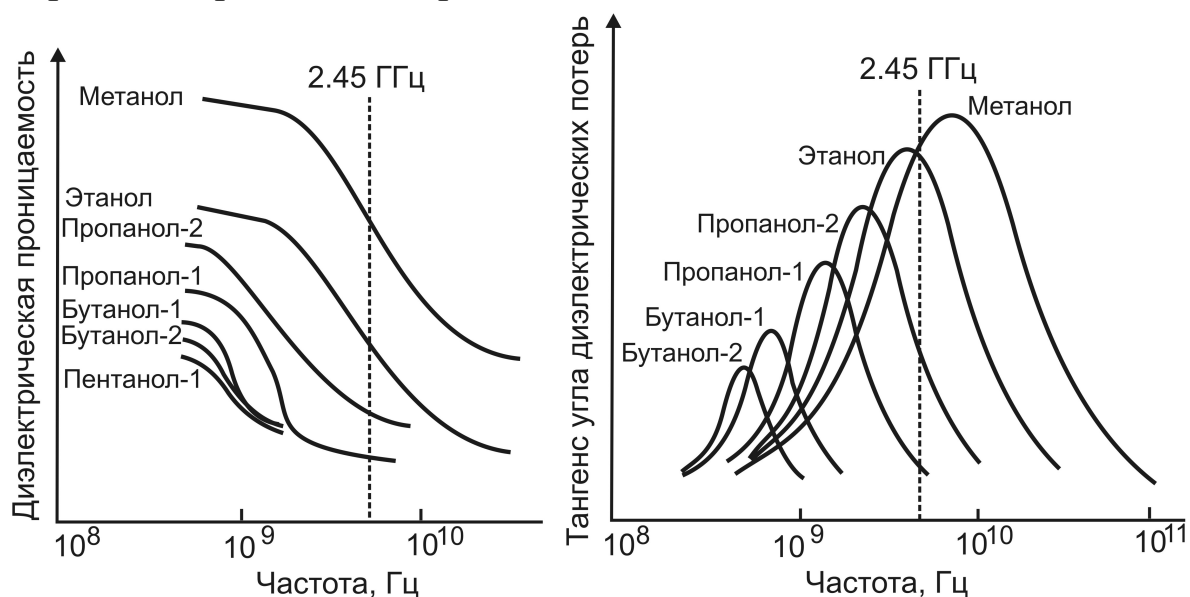


Рис. 85. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты для спиртов

С ростом температуры вязкость жидкости, а значит и время релаксации уменьшается, поэтому соответствующие максимумы на кривых на рис. 85 смещаются в сторону более высоких частот.

Нагрев микроволновым излучением реакционных сред является эффективным способом подвода энергии: скорость роста температуры превышает 1 К/с для большинства сред и, что очень важно, идет одновременное и одинаковое повышение температуры во всех частях системы.

Если в системе кроме растворителя имеются твердые частицы, они также поглощают микроволновое излучение и нагреваются. Максимальная температура, до которой могут быть нагреты твердые частицы, зависит от величины проводимости на высоких частотах. Примеры значений максимальных температур и времени, в течение кото-

рого она достигается в бытовой микроволновой печи, приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Температура твердых частиц, которая может быть достигнута за указанное время воздействия микроволнового излучения

Соединение	T _{макс} , °C	t, мин	Соединение	T _{макс} , °C	t, мин
Изоляторы			Полупроводники		
NaCl	83	7	Графит	1283	1
SnCl ₄	49	8	NiO	1305	6
CaO	83	30	CuO	701	0,5
SnO	102	30	V ₂ O ₅	701	9
TiO ₂	122	30	WO ₃	532	0,5
Металлические порошки			Магнитные материалы		
Al	577	6	Fe ₃ O ₄	510	2
Ni	384	1	Co ₂ O ₃	1290	3

Способность твердых частиц к быстрому нагреву до высокой температуры широко применяется для твердофазного синтеза. Например, смешанные оксиды могут быть синтезированы в микроволновой печи, если хотя бы один из оксидов характеризуется высоким значением диэлектрических потерь. В этом случае время синтеза много короче, чем при обычном твердофазном спекании. Например, смешивая оксид меди (II) с оксидами иттрия и бария синтезируют сверхпроводящие материалы YBa₂Cu₃O_{7-x} с хорошо сформированной орторомбической структурой, которые после дополнительного отжига в кислороде обладают сверхпроводимостью. Высокий уровень потерь у бора и углерода позволяет синтезировать карбиды и бориды.

Большое распространение получило применение микроволнового излучения при производстве керамики. Его преимущества состоят в следующем.

При микроволновом нагреве материал с высоким уровнем диэлектрических потерь нагревается в объеме. При этом не возникает механических напряжений и трещин, характерных для обычного поверхностного нагрева.

Быстрое нагревание микроволновым излучением позволяет быстро достичь требуемой температуры, избегая неизотермических процессов, таких, например, как сегрегация примесей на границах зерен.

Образец можно поместить в контейнер, не нагреваемый микроволновым излучением. Тем самым можно избежать загрязнения образца материалом контейнера.

В момент выключения микроволнового излучения начинается быстрое охлаждение образца. Поэтому общее время нахождения образца в микроволновой печи много меньше, чем в обычной печи сопротивления, и это является экономическим преимуществом микроволнового синтеза.

Кроме проводимости твердых частиц значение имеют и их магнитные свойства. Магнитные моменты частиц взаимодействуют с переменным магнитным полем аналогично взаимодействию электрического поля с диполями молекул и ионами твердого тела. Поэтому высокие значения температуры достигаются для ферромагнитных веществ.

Известно, что металлические предметы нельзя помещать в микроволновую печь, т.к. они вызывают образование вспышек и даже дугового разряда. Однако можно помещать в микроволновую печь порошки металлов, взвешенные в жидкой или газообразной среде. Это свойство широко используется для синтеза многих соединений. Для этого применяют взвесь частиц металла в газообразной или жидкой среде, содержащей реакционно способный компонент. При включении микроволнового поля частицы металла быстро нагреваются и реагируют с окружающей средой. Этот метод эффективен для синтеза реакцией между металлом и газом оксидов, нитридов, галогенидов переходных металлов. В жидкой среде подобным методом удобно

синтезировать сульфиды и селениды металлов. При реакции в жидкой среде основной проблемой синтеза является возникновение вспышек. Предполагается, что значение имеет способность частиц металлов к локальному разогреву и испарению растворителя. Паровая фаза является средой, в которой происходит дуговой разряд или вспышка. Поэтому для микроволнового синтеза с участием металлов или других высокопроводящих частиц с металлическим типом проводимости применяют микроволновое излучение малой мощности, растворители с высокой температурой кипения и металлы в высокодисперсном состоянии.

Микроволновой синтез широко применяется для синтеза наночастиц. Примеры синтезов приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Примеры условий микроволнового синтеза и его результаты

Материал	Реагенты	Результат
ZrO ₂	Водный раствор Zr(NO ₃) ₄ , NaOH, поливинилового спирта	Нанопорошки со средним размером кристаллитов 2 нм
CeO ₂	Водный раствор (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ , гексаметиленetetраамина, поли(этиленгликоля)-19000	Нанокристаллический порошок с размером кристаллитов 3 нм
BaTiO ₃ , BaZrO ₃	Водный раствор BaCl ₂ , Pb(Ac) ₂ , (i-C ₃ H ₇) ₄ Ti, ZrOCl ₂	Наночастицы размером от 10 до 100 нм
Ba _{0,9} MgAl ₁₀ O ₁₇ :0,1E и	Водный раствор, Ba(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ , Eu(NO ₃) ₃ , нагревание до вспышки и образования белого дыма	Сферические наночастицы размером около 35 нм (см. рис. 86)

По сравнению с твердофазным синтезом, микроволновой синтез в наилучшей степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методам для массового производства. Однако широкому применению метода препятствует недостаточное понимание механизма влияния микроволнового излучения на процесс синтеза и его результат, а также отсутствие специализированных установок для синтеза с необходимым контролем всех параметров.

До сих пор остается дискуссионным вопрос о специфическом влиянии микроволнового поля на кинетику и механизм химических реакции, которое не сводится к простому эффекту быстрого нагревания реакционной смеси.

Некоторые доказательства существования атермального эффекта микроволнового излучения были получены при исследовании процессов синтеза керамик, однако продемонстрированы они на качественном уровне.

ГЛАВА 4. ЗОЛЬ ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Исторически «золь-гель» метод, получил свое название от процессов получения материалов из молекулярных прекурсоров – алкоксидов металлов $Me(OR)_n$ путем их гидролиза и конденсации через стадии образования золя и геля, в конечном итоге приводящие к образованию материала, содержащего исключительно связи металл - кислород - металл.

Современное, и более общее, понимание золь-гель метода рассматривает его как процесс образования твердой фазы, протекающий через стадии образования золя и геля, независимо от состава и природы исходных реагентов. Основная особенность золь-гель метода состоит в контроле скорости образования золя и геля и, благодаря этому, в контроле микроструктуры материала. К этому методу относятся, кроме гидролиза алкоксидов, образование гелеобразных осадков при

гидролизе солей, полимерные гели, гелеобразные водные прекурсоры для производства керамики в промышленности (рис. 87).

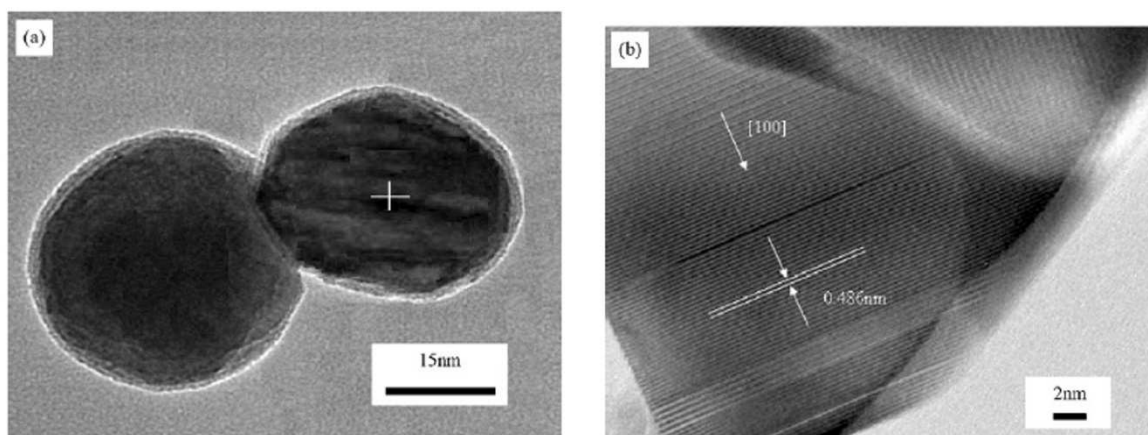


Рис. 86. Изображение наночастиц $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:0.1Eu$ в пропускающем электронном микроскопе (a) и при сверхвысоком разрешении (Zhe Chen, Youwei Yan, Junming Liu, Yi Yin, Hongmin Wen, Jiangqian Zao, Dehui Liu, Hongmin Tian, Chenshu Zhang, Shuidi Li. Microwave induced solution combustion synthesis of nano-sized phosphors // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 473. N 1-2. P. L13-L16)



Рис. 87. Варианты золь – гель метода

В 70-х годах прошлого века три разных группы получили образцы прозрачных стекол нагреванием компактных пористых образцов и

плотной сегнетоэлектрической керамики из порошков. Во всех случаях прекурсоры были получены гидролизом алкоксидов металлов. Эти работы стимулировали многочисленные исследования в области золь-гель методов синтеза стекол, керамики и композитных материалов. Общая схема применения золь-гель метода для получения различных материалов приведена на рис. 88.

Несомненным достоинством метода является возможность получения кристаллических фаз сложного состава при сравнительно низких температурах, обеспечивающих наноразмеры кристаллов. За тот непродолжительный срок, когда метод получил широкое распространение, были разработаны методы синтеза не только оксидов, но и неоксидных материалов, включая нитриды, карбиды, фториды и сульфиды, а также оксинитриды и оксикарбиды. В настоящее время золь-гель методом изготавливают и гибридные органо-неорганические материалы, которые перспективны для применения в биотехнологии.

Исходные вещества – прекурсоры для синтеза наночастиц в виде коллоидных растворов – зольей, представляют собой соединения элементов с лигандами различной природы, не содержащими другого металла или неметалла, входящего в состав конечного материала. Например, для синтеза оксида титана (IV) можно использовать хлорид титана $TiCl_4$ или изопророксид титана $(i-C_3H_7O)_4Ti$. Последнее вещество является представителем класса алкоксидов. Алкоксиды являются производными спиртов ROH , в которых атом водорода замещается атомом другого элемента, например, кремния. Они доступны, методы их синтеза хорошо разработаны. Некоторые из них, например тетраэтоксисилан (ТЭОС) $(C_2H_5O)_4Si$ являются продуктами крупнотоннажной химии. Кроме алкоксидов применяют и другие металлоорганические соединения, например, металл алкилы типа MeR_n . Применяют также соединения металлов с органическими кислотами, например ацетаты $Me(CH_3COO)_n$ и ацетилацетонаты

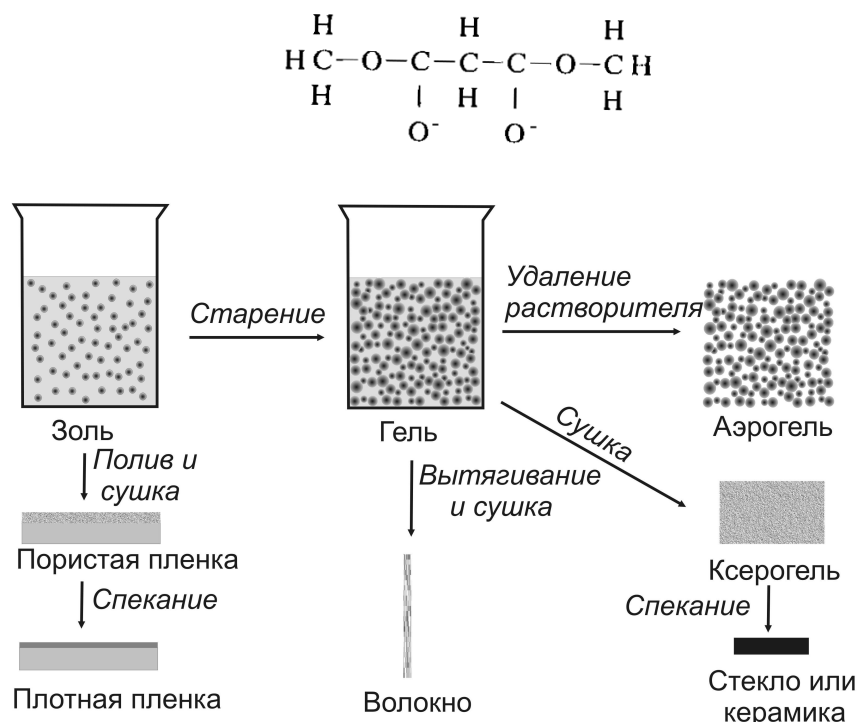


Рис. 88. Применение золь-гель метода для синтеза материалов

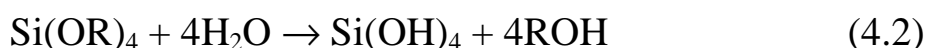
Рассмотрим основные характеристики золь-гель процесса на примере гидролиза алкоксидов кремния. По химическим свойствам алкоксиды относятся к производным слабых кислот, легко разлагаются при гидролизе с образованием гидроксидов металлов и при нагревании окисляются кислородом воздуха.

При необходимости получения сложных оксидов для синтеза прекурсоров используют смесь алкоксидов. Алкоксиды многих металлов гидролизуются слишком быстро и трудно добиться одновременного осаждения оксидов, применяя только алкоксиды. В этом случае применяется гидролиз других металлоорганических соединений, например, производных кислот или других неалкогольных лигандов.

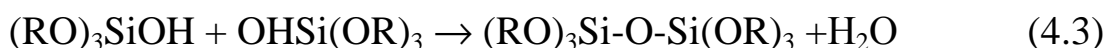
Схема процесса образования твердой фазы может быть представлена следующей схемой. Гидролиз алкоксидов может быть частичным:



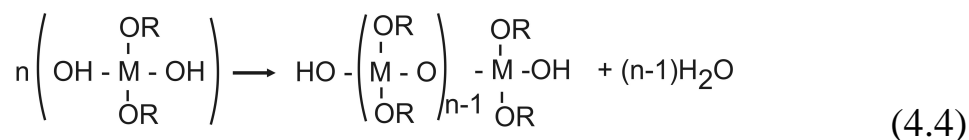
или полным:



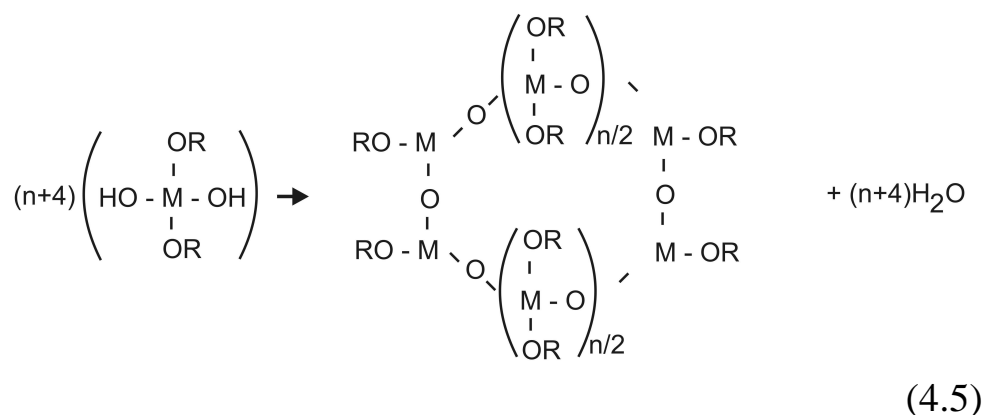
Особенностью реакции гидролиза алкоксидов является то, что она достаточно медленна и поэтому контролируема. В условиях медленной реакции процесс гидролиза сопровождается реакцией конденсации с образованием димера:



цепочечного полимера



или сетчатого полимера



Скорость процесса и структуру получаемых частиц (размер, содержание гидроксильных групп, пористость) можно изменять, меняя параметры процесса, такие как концентрации реагентов, температуру и кислотность среды.

Скорость гидролиза алкоксидов также сильно зависит от природы центрального атома. Алкоксиды переходных металлов обычно гораздо более реакционно способны, чем элементов главных подгрупп. Причина этого состоит в использовании *d*-орбиталей центрального атома для образования донорно акцепторных связей *d-π* типа между атомами кислорода и атомами металла. Атомы переходных металлов активны по отношению к реакциям нуклеофильного замещения, к которым относится реакция гидролиза. Кроме того, многие переходные металлы имеют несколько координационных состояний. Например, будучи растворены в неполярных растворителях, алкоксиды переходных металлов легко образуют олигомеры. Возможные струк-

турные блоки, из которых построены олигомеры, приведены на рис. 89. В то же время алкоксиды кремния в органических растворителях находятся в молекулярном состоянии.

В отсутствие катализатора процессы гидролиза и конденсации алкоксидов происходят по механизму нуклеофильного замещения (S_N) за счет переноса протона от атакующей молекулы воды или гидроксильной группы и удаления молекулы спирта (рис. 90). Исследования кинетики реакции образования золя показывают, что вторая реакция более предпочтительна для координационно насыщенных алкоксидов титана и кремния. Если координационное состояние атома металла может быть повышено, скорость гидролиза резко возрастает благодаря большей устойчивости переходного состояния и реакция №1 становится более предпочтительной.

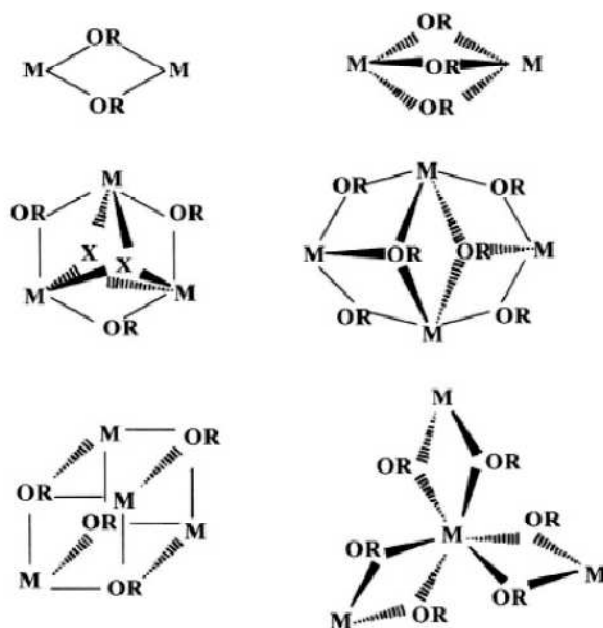


Рис. 89. Структурные блоки алкоксидов металлов при образовании олигомеров

Кроме того, положительный эффективный заряд на атоме металла благоприятствует его взаимодействию с отрицательно заряженным атомом кислорода в молекуле воды. В результате константа скорости гидролиза тетраэтокситана более чем в 10 000 раз больше, чем константа скорости тетраэтоксисилана в тех же условиях.

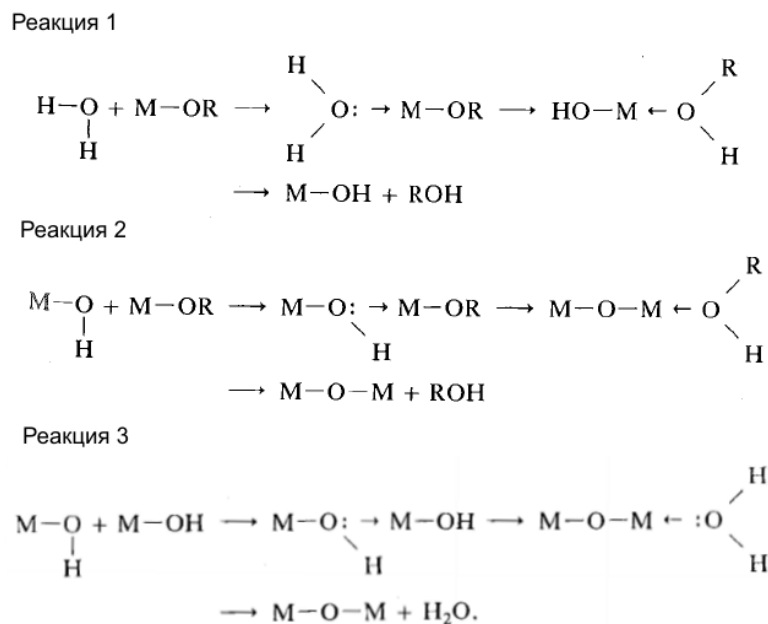
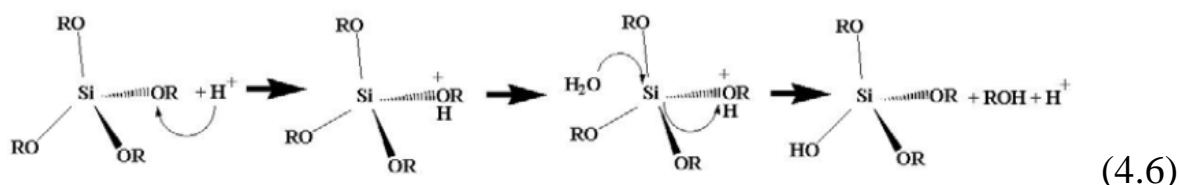


Рис. 90. Механизм нуклеофильного замещения в реакциях алкоксидов

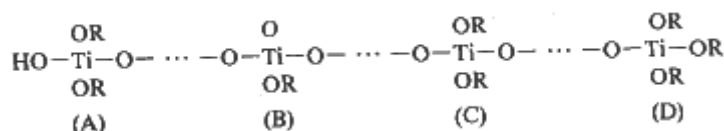
Еще одним фактором, влияющим на скорость гидролиза алкоксидов металлов, является их склонность к образованию олигомеров. Экспериментально найдено, что алкоксидные группы более устойчивы к гидролизу, чем ассоциированные в олигомеры молекулы. Склонность к образованию олигомеров зависит не только от природы металла, но также от природы алкоксидной группы: разветвленный углеводородный остаток молекулы алкоксида создает пространственные затруднения для образования олигомеров. Поэтому скорость $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ гораздо выше, чем скорость гидролиза $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$. Склонность к образованию олигомеров зависит также от природы растворителя.

В реакции гидролиза алкоксидов добавки кислот или оснований вызывают изменение скорости реакции, следовательно, имеет место кислотно-основной катализ. Кислоты ускоряют скорость реакции гидролиза (реакция 1 на рис. 90), а основания – скорость конденсации – реакция 3. Обычно к реакционной смеси добавляют соляную кислоту или аммиак, которые легко удаляются при последующем прокаливании для получения твердых образцов. Каталитическое действие

протона заключается в его присоединении к алкоксидной группе с последующим отщеплением воды:



Этому благоприятствует отрицательный заряд атома кислорода в алкоксидной группе. Величина заряда на атоме кислорода алкоксидной группы зависит от типа связей центрального атома. Например, для полимерной цепочки



имеются четыре разных положения алкоксидных групп – от А до D. Рассчитанные теоретические значения эффективного заряда на атоме кислорода приведены в таблице 6.

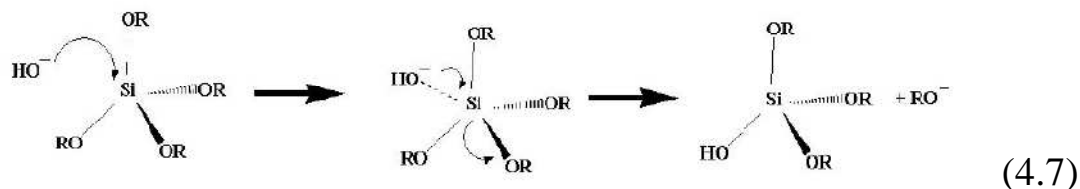
Таблица 6.

Эффективный заряд в единицах заряда электрона на алкоксидной группе и атоме титана в различных положениях в полимерной цепочке.

Положение	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
A	-0,01	+0,70
B	+0,22	+0,76
C	+0,04	+0,71
D	-0,08	+0,68

В соответствии с данными таблицы легкость протонирования алкоксидной группы изменяется в последовательности $D \gg A > C \gg B$. Поэтому при кислотном катализе процесса конденсации в большей степени увеличивается длина полимерной цепи, чем ее разветвленность. Таким образом, при кислотном катализе можно ожидать образования геля, что подтверждается экспериментальными наблюдениями.

В щелочной среде механизм катализа заключается в присоединении гидроксильных групп к центральному атому и отщеплении алко-голят иона:



с последующим переносом протона к алкоголят-иону от более кислой гидроксильной группы при атоме кремния по реакции



Скорость реакции будет тем больше, чем выше эффективный заряд на атоме металла. Согласно данным таблицы 6 последовательность изменения эффективного заряда на атоме титана $B > C = A > D$. Следовательно, при полимеризации в условиях основного катализа более предпочтительна конденсация центральных групп полимера. Это должно выражаться в образовании при конденсации более компактных, разветвленных структур. Схематически структура твердой фазы при проведении гидролиза в кислой среде и щелочной приведена на рис. 91а.

На примере SiO_2 , образующегося при гидролизе тетраэтоксисилана, стадии золь-гель процесса приведены на рис. 91б. Вид конечного продукта – золь или гель с разветвленной пространственной структурой зависит от кислотности среды, в которой проводится гидролиз, и от последовательности ее изменения в ходе гидролиза. Гидролиз ТЭОС приводит к разным результатам в трех областях кислотности среды. Значение $\text{pH}=2$ соответствует точке нулевого заряда, когда заряд поверхности частиц равен нулю. При близких к этому значениях pH силы электростатического отталкивания между частицами отсутствуют, и происходит быстрое гелеобразование. В области pH от 2 до 7 наблюдается образование геля без выраженной стадии образования изолированных наночастиц. При $\text{pH} > 7$ наночастицы SiO_2 растут без существенной агломерации или гелеобразования.

Большинство алкоксидов плохо растворимы в воде, поэтому чаще всего применяют спиртовые растворы алкоксидов, к которым добавляют воду. Область взаимной растворимости в системе 95%-й этанол – вода - тетраэтоксисилан приведена рис. 92. В данном случае спирт играет не только роль растворителя, но и способен принимать участие в реакции алкоголиза



Молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ в зависимости от целей синтеза меняется от 1:50 до 1:0,01. Типичные составы смесей для синтеза кремнезема в виде разных продуктов – монолитных стекол, тонких пленок, волокон, нанопорошков приведены в таблице 7.

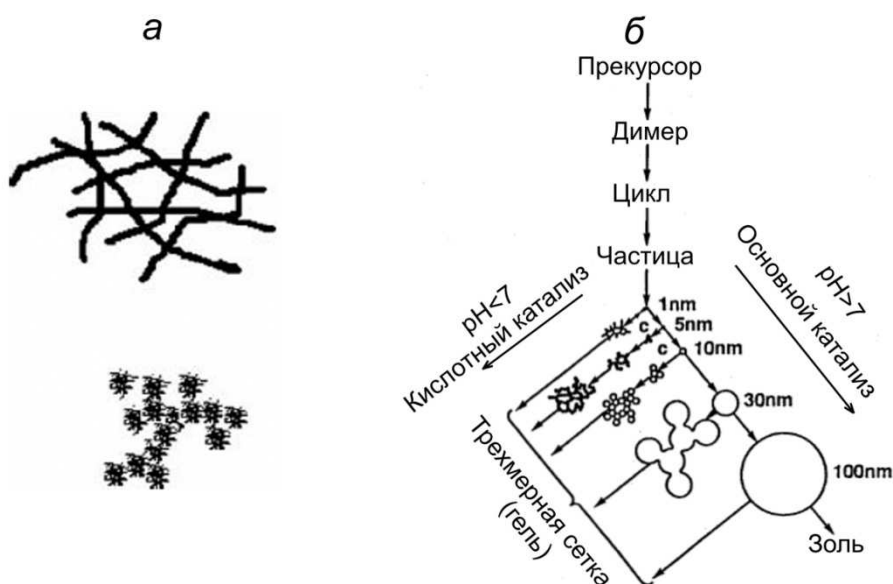


Рис. 91. Процесс гидролиза тетраэтоксисилана в разных средах; а- структура продукта, полученного гидролизом в кислой (верхнее изображение) и в щелочной среде (нижнее изображение); б – эволюция структуры в ходе золь-гель процесса.

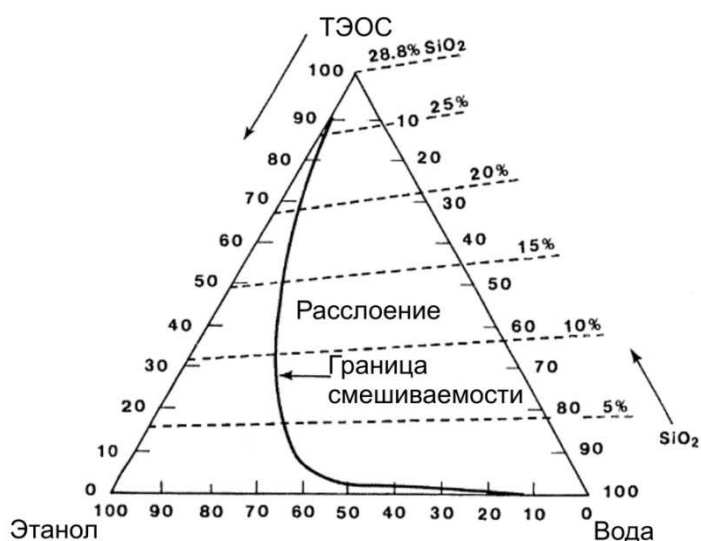


Рис. 92. Область образования однородных растворов в системе вода – этанол (95%) – тетраэтоксисилан

Таблица 7.

Типичные составы реакционной смеси для синтеза продуктов на основе кремнезема золь-гель методом.

Продукт и тип катализа	Состав, моль. %					
	ТЭОС	Этанол	Вода	HCl	NH ₃	H ₂ O/Si
Монолитное стекло						
1 ступень, кислотный	6,7	25,8	67,3	0,2	-	10
1 ступень, основной	6,7	25,8	67,3	-	0,2	10
2 ступени кислотный - основной						
1-я ступень кислотный	19,6	59,4	21,0	0,01	-	1,1
2-я ступень кислотный	10,9	32,8	55,7	0,6	-	5,1
2-я ступень основной	12,9	39,2	47,9	0,01	0,016	3,7
Волокна	11,3	77,3	11,3	0,11	-	1,0
Пленки	5,32	36,23	58,09	0,35	-	10,9
Монодисперсные сферы	0,83	33,9	44,5		20,75	53,6

При удалении растворителя остающийся гель образует мезопористые или микропористые среды, которые называют ксерогелями. Ксерогели можно применять в качестве матриц для получения нанокompозитных материалов или их уплотнением получать наноматериалы.

4.1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОНОЛИТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Основная проблема, которую приходится решать при получении монолитных наноматериалов, это сильная усадка материала при удалении пор и возникающие при этом трещины. Поэтому сушка геля является критической стадией процесса получения монолитных материалов – стекол или керамики.

Объемная доля пор в высушенном геле составляет от 40 до 75 % в зависимости от условия образования геля. Поры геля после его получения заполнены растворителем, а стенки пор образуют непрерывную сетку. В процессе сушки растворитель удаляется, и его поверхность смещается в глубине пористого тела. Трещины или разломы возникают тогда, когда капиллярные силы жидкости превысят прочность стенок пор. Рассматривая поры как капилляры диаметром D , капиллярное давление можно рассматривать равным

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos \theta}{D} \quad (4.9)$$

где θ – контактный угол между стенкой и растворителем. Внешний высушенный слой геля стремится к усадке, а внутренний слой, заполненный растворителем, препятствует этому. Даже высушенный без трещин гель может растрескаться при контакте с жидкостью или даже ее парами.

Общие принципы получения монолитных образцов без трещин сушкой геля и последующим его спеканием приведены в таблице 8.

Как можно видеть из перечисленных в таблице методов, основные подходы к получению монолитных основываются на уменьшении капиллярного давления, которое согласно уравнению (9) может

быть понижено или увеличением размера пор, или уменьшением поверхностного натяжения на границе стенка - жидкость.

Одним из наиболее универсальных методов получения монолитных образцов является сушка геля при температуре и давлении, когда жидкость внутри геля находится в сверхкритическом состоянии. В сверхкритическом состоянии растворитель и пар образуют одну фазу. Поскольку граница раздела отсутствует, отсутствует и сила капиллярного давления, действующая на стенки пор. Для сушки применяют жидкости с относительно невысокими критическими параметрами, например, метанол ($T_{кр} = 239 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 8,1 \text{ МПа}$) или этанол ($T_{кр} = 241 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 6,1 \text{ МПа}$).

Таблица 8.

Основные методы получения ксерогеля без трещин.

Метод	Причина получения монолитного образца
Контроль условий гелеобразования	Большой размер пор
Применение специального растворителя	Низкое поверхностное натяжение на границе растворитель-стенка
Добавка к гелю крупных частиц	Большой размер пор
Сушка в сверхкритических условиях	Уменьшение поверхностного натяжения на границе растворитель-стенка до нуля

Процесс сверхкритической сушки происходит следующим образом. Во влажном геле жидкость в порах, например, воду замещают на необходимую для сушки, например, на этанол. Полученный гель помещают в автоклав, доводят в нем давление и температуру до сверхкритических условий и в этих условиях замещают этанол углекислым газом. После охлаждения и уменьшения давления получают сухой гель. При сушке в сверхкритических условиях можно получать высокопористые тела с экстремально низкой плотностью, называемые аэрогелями. Они обладают малой плотностью (от 0,004 до 0,5 г/см³),

высокой площадью поверхности (до 800 м²/г), низкой теплопроводностью и низкой диэлектрической проницаемостью.

Сушкой геля при низкой температуре получают монолитные образцы ксерогелей. Из ксерогелей изготавливают различные керамические мембраны, применяемые для ультра и микрофильтрации.

Для получения сложных веществ вместо алкоксидов применяют соли металлов, чаще всего ацетаты или цитраты. Гидролиз смесей ацетатов с образованием геля проводят обычно путем медленного испарения растворителя в условиях контролируемого значения рН. Например, для получения сверхпроводящей керамики применяют водный раствор ацетатов иттрия, бария и меди (II), взятых в соответствующих пропорциях. Значение рН раствора доводят до 6 и оставляют на водяной бане при 60 °С. В течение 3 суток образуется голубой гель, при прокаливании которого при 900 °С получают образцы сверхпроводящей керамики.

В течение последних десятилетий золь-гель метод стал важным химическим способом для производства порошков – прекурсоров керамики, главным образом оксидной. Практически при всех технологических процессах на промежуточной стадии образуются аморфные частицы, для кристаллизации и гомогенизации которых необходимо их прокалывание при подходящих температурах. В большинстве случаев получаемый прекурсор находится в порошкообразном состоянии, хотя известны способы получения керамики непосредственным прокалыванием геля. Процесс реализован в большом числе вариантов. Перечислим некоторые из них:

Использование только алкоксидов в качестве исходных веществ – источников катионов. В этом случае золь образуется в результате исключительно реакции гидролиза алкоксидов и последующей конденсации продуктов гидролиза. Алкоксидные прекурсоры чаще всего используют в тех случаях, когда необходимо синтезировать керамику на основе простых оксидов.

Использование раствора смеси алкоксидов и солей. Часто растворы солей и алкоксидов приготавливают отдельно и смешивают их непосредственно перед стадией гидролиза. Например, для получения титаната бария приготавливают два раствора: (1) тетрабутоксид титана в пропаноле-2 и (2) ацетат свинца в ледяной уксусной кислоте. Растворы сливают вместе, тщательно перемешивают и для инициирования гидролиза добавляют водный раствор изопропанола-2. В некоторых случаях к образующемуся прозрачному золю добавляют порошок титаната свинца, который играет роль центров роста геля. Гель высушивается и после прокаливания при 400 °С в течение 20 часов получается полностью кристаллическая фаза. Другим примером синтеза такого типа является синтез люминофора на основе силиката цинка. В этом случае смешиваются растворы уже гидролизованного тетраэтоксисилана, ацетата цинка с добавкой ацетата марганца в смеси этанола и воды. Затем рН среды доводится до значения более 10 путем добавления к смеси водного раствора аммиака. Для получения кристаллического люминофора гель прокаливается при температуре 800 – 1100 °С.

Использование растворов только солей как источников катионов и анионов. В данном варианте исходным раствором является смесь солей, взятых в стехиометрическом соотношении. Например, для синтеза хромита лантана LaCrO_3 используются водные растворы хлоридов лантана и хрома, при гидролизе которых добавлением к раствору аммиака образуется золь и далее гель требуемого состава.

4.2. МЕТАЛЛ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Полимеры в методе золь-гель синтеза применяются в нескольких вариантах. Введение в раствор полимера перед началом химической реакции позволяет увеличить вязкость среды. В этом варианте присутствие растворимого полимера позволяет замедлить реакции гидролиза солей и тем самым способствует образованию золь и их пептизации. Среди растворимых в воде полимеров наибольшее рас-

пространение получили поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленмин, полиэтиленгликоль. Концентрация полимера, при которой раствор превращается в гель, зависит от природы полимера, длины цепей (молекулярной массы) и температуры. Растворенные катионы металла также могут способствовать гелеобразованию благодаря образованию донорно акцепторных связей с функциональными группами полимера, принадлежащими разным молекулам. Проще всего наблюдать гелеобразование в растворах поливинилового спирта, к тому же этот полимер дешев и доступен.

Примером такого процесса является синтез станната бария, последовательность стадий которого показана на рис. 93. В результате этого процесса получается гель, прокаливанием которого при 600 °С в течение 5 часов получается порошок, из которого получается однофазная керамика после спекания на воздухе при 1000 °С в течение 17 часов. Эта температура намного ниже той, которая требуется для спекания керамики из стандартных порошков карбоната бария и оксида олова.

Еще одним примером использования водорастворимых полимеров является синтез алюмоиттриевого граната из нитратов иттрия и алюминия. К водному раствору этих солей добавляют поливиниловый спирт и мочевины. После выдержки при 100 °С в течение 2 часов получают золь гидроксидов, который превращается в гель при 250 °С в течение 2 часов. Прокаливанием геля при 800 – 1000 °С в течение 4 часов получают однофазные порошки с размером кристаллитов от 20 нм до 1 мкм.

Наиболее элегантным и простым вариантом золь-гель метода является метод Печини (Pechini). Для синтеза прекурсоров по этому методу в лаборатории достаточно иметь недорогие материалы, мешалку, плитку и печь. Метод нечувствителен к присутствию воды, не требует специальной атмосферы и тщательного контроля хода реакции. При этом получается гель с идеально гомогенным распределением атомов металлов. Сочетание всех этих особенностей метода объ-

ясняет его растущую популярность для синтеза специальной керамики из оксидных материалов с сегнетоэлектрическими, магнитными, сверхпроводящими, фотокаталитическими и другими свойствами. Этот метод в наилучшей степени подходит для синтеза многокомпонентных прекурсоров, например, керамики. Последовательность стадий в методе Печини приведена на рис. 94

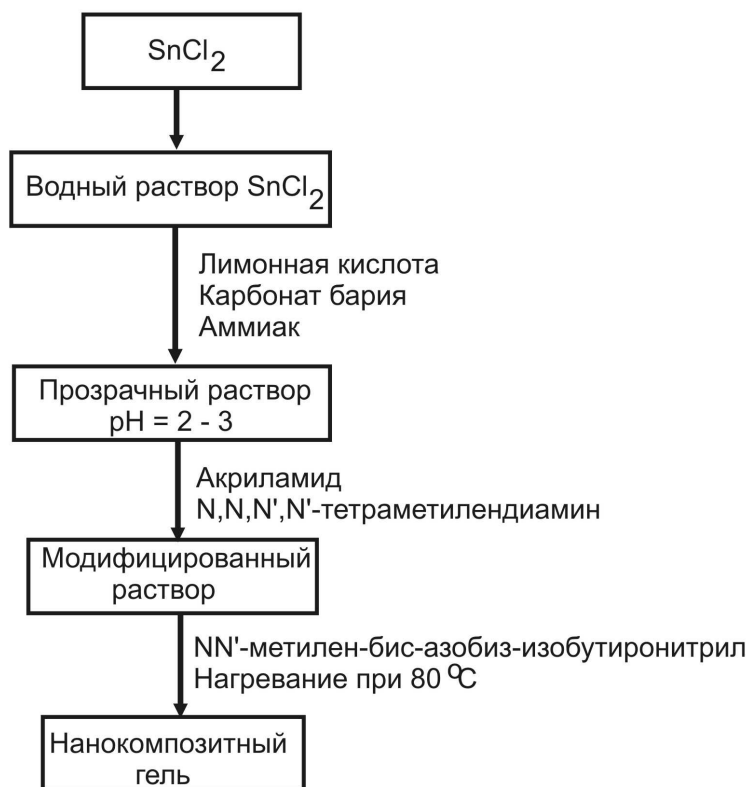


Рис. 93. Схема синтеза геля станната бария

В методе Печини за счет реакции этерификации между многоосновной кислотой и многоатомным спиртом образуется сетчатый полимер, в котором атомы разного сорта распределены максимально однородно. Для образования сетчатого полимера необходимо наличие как минимум двух функциональных групп в молекулах кислоты и спирта.

Химизм процесса может быть представлен следующим образом. В результате реакции соли металла, чаще всего нитрата, с лимонной кислотой или другой многоосновной карбоновой кислотой образуется комплексное соединение металла. При добавлении этиленгликоля или

другого многоатомного спирта к полученному раствору в результате протекания реакции этерификации и восстановления нитрат иона образуется полимер – густой прозрачный гель. Скорость увеличения вязкости зависит от температуры и природы металла. Обычно процесс полимеризации проводят при температуре около 120 °С. Процесс загустевания раствора при протекании в нем реакции полимеризации также можно называть гелеобразованием. Во время полимеризации раствор остается однородным, катионы в нем распределены случайным образом, не образуя ассоциатов. Это однородное распределение катионов сохраняется и в полимере.

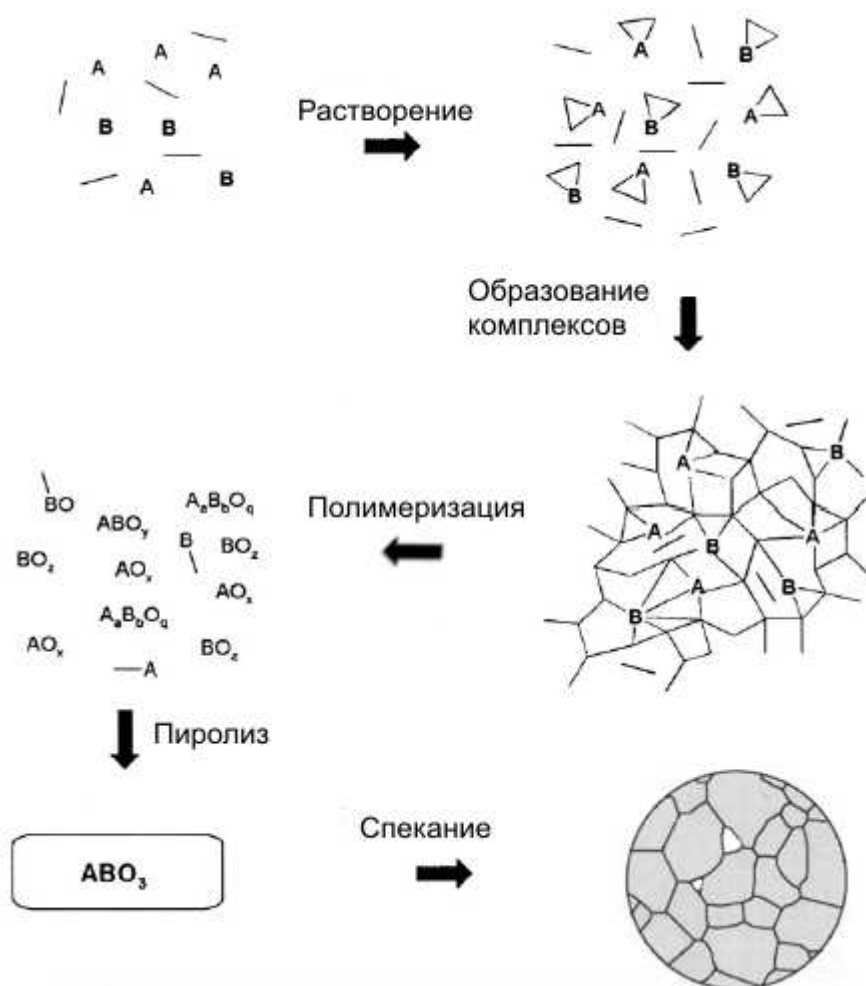
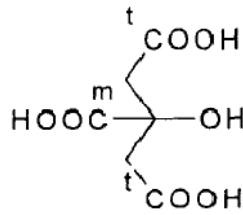
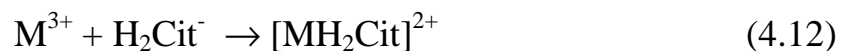


Рис. 94. Схема процесса получения керамики методом Печини

Химию процесса в методе Печини рассмотрим на примере лимонной кислоты и этиленгликоля как молекул, образующих полимер. Лимонная кислота является трехосновной карбоновой кислотой



Кислотность средней карбоксильной группы (m) повышена за счет гидроксильной группы при том же атоме углерода. В водных растворах эта карбоксильная группа легко отщепляет протон ($pK_1 = 2,91$), поэтому pH раствора лежит в пределах от 1 до 2. Концевые (t) карбоксильные группы менее кислотны – благодаря влиянию метильных групп их диссоциация происходит только при высоких значениях pH. Концевые группы лимонной кислоты являются хорошими донорами, образуя с ионами металлов стабильные металл - цитратные комплексы. В зависимости от кислотности среды образование цитратных комплексов может происходить по схемам:



Очевидно, что равновесие (10) преобладает в щелочной среде, равновесие (12) – в кислой. Соответствующие значения логарифмов констант равновесий (10) – (12) pK_1 , pK_2 , pK_3 приведены в таблице 9. Из данных таблицы следует, что комплексы металлов с лимонной кислотой наиболее устойчивы в щелочной среде. Особенно эта зависимость устойчивости хелатного комплекса от кислотности среды важна для щелочноземельных металлов. При высоких значениях pH возможно также образование многоядерных комплексов, в которых атомы металла связаны через общие лиганды.

Образование двудерных комплексов характерно, например, для ионов титана и бария. В молекуле барий-титан цитрата обеспечивается соотношение $Ba \backslash Ti = 1:1$, такое же, как в титанате бария. При нагревании цитрат бария-титана разлагается сначала с образованием оксокарбоната бария-титана $Ba_2Ti_2O_5CO_3$, который при дальнейшем прокаливании превращается в титанат бария $BaTiO_3$.

Таблица 9.

Значения констант устойчивости комплексов металлов с анионами лимонной кислоты

Катион	pK_1	pK_2	pK_3	Катион	pK_1	pK_2	pK_3
Mg ²⁺	3,63	1,78	0,60	Al ³⁺	8,54		
Ca ²⁺	3,64	2,03	1,00	Fe ³⁺	11,50	6,30	
Sr ²⁺	3,23	1,72	0,90	Y ³⁺	3,6		
Ba ²⁺	2,95	1,48	0,60	Ce ³⁺	3,2		
Mn ²⁺	3,70	2,40		Pr ³⁺	3,4		
Fe ²⁺	4,40	2,50		TiO ²⁺	2,50		
Ni ²⁺	5,40	3,30	1,75	ZrO ²⁺	10,80		
Cu ²⁺	5,90	3,42	2,26	NbO ³⁺	10		
Cd ²⁺	4,22						
Pb ²⁺	6,30	5,70					

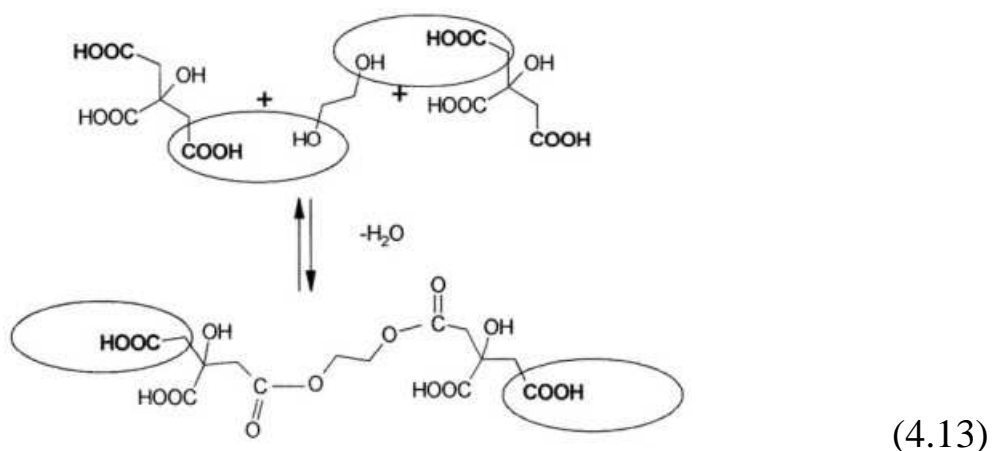
Применение воды в качестве растворителя солей для синтеза цитратных комплексов часто невозможно из-за склонности солей металлов к гидролизу. К числу таких катионов относятся ионы Ti, Nb, Ta, Zr, V, которые, тем не менее, входят в состав многих практически важных материалов. Для предотвращения гидролиза приходится применять сильно кислую среду, в которой цитратные комплексы не очень устойчивы. В этом случае в качестве хелатирующего лиганда можно применять этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА, трилон Б – ее динатриевая соль). Например, для изготовления сверхпроводящей керамики на основе оксида висмута методом Печини применение лимонной кислоты нежелательно: комплекс висмута с лимонной кислотой ($pK_1 = 13,5$) сравним по устойчивости с оксогидроксидом висмута $BiOОН$ ($pK = 12,49$). Поэтому при нагревании раствора цитратного комплекса висмута из него выпадает осадок гидроксида, тем самым, сводя на нет преимущества метода Печини. Комплекс висмута с ЭДТА гораздо более устойчив ($pK_1 = 27,8$) и его применение позволяет синтезировать сверхпроводящую керамику с рекордно высокими

значениями критического тока. Применение ЭДТА также рекомендуется для синтеза соединений щелочноземельных металлов.

Среди других многоосновных карбоновых кислот, образующих устойчивые хелатные комплексы с катионами металлов, можно отметить малоновую, щавелевую, янтарную, адипиновую, винную кислоты.

Возможно также вместо катионов металлов использование их водорастворимых пероксо производных (пероксоионы содержат в своем составе группы пероксида водорода Н-О-О-Н), образующих более устойчивые комплексы с лимонной кислотой.

Лимонная кислота хорошо растворима в простейшем представителе многоатомных спиртов – этиленгликоле. Химическое взаимодействие между ними происходит уже при комнатной температуре, хотя при этой температуре равновесие реакции смещено влево. Реакция этерификации может быть записана следующим образом:



Естественно, что при нагревании смеси выше 100 °С вода улетучивается, и равновесие сдвигается в сторону образования полимера. Зависимость вязкости получаемого геля от содержания лимонной кислоты приведена на рис. 95.

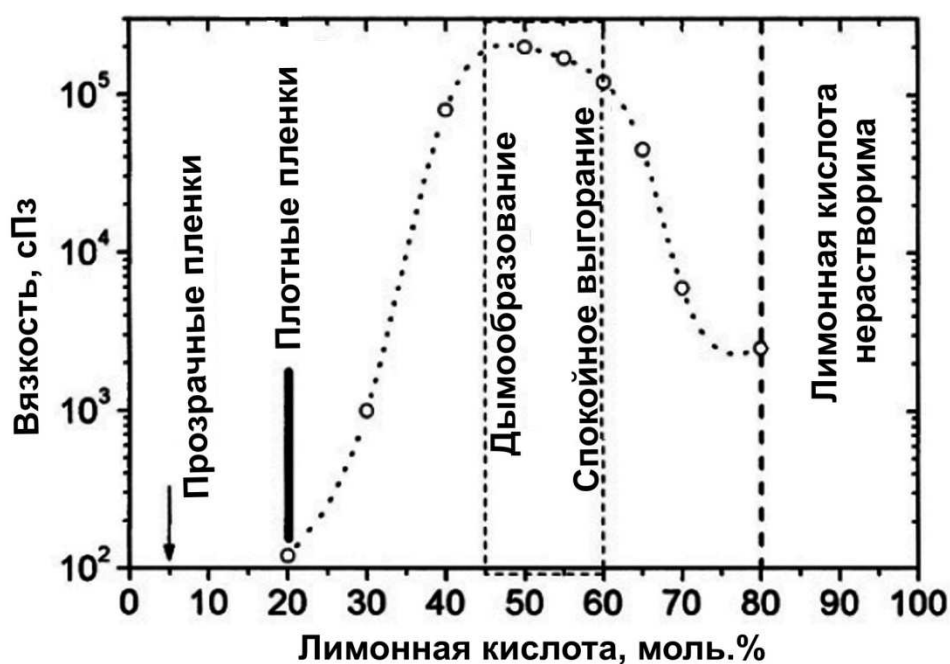


Рис. 95. Зависимость вязкости геля от содержания лимонной кислоты в смеси с этиленгликолем и области составов, рекомендуемых для золь-гель синтеза разных материалов

Качество конечного продукта пиролиза геля зависит, главным образом, от степени гомогенности геля. На рис. 95 показаны области соотношений лимонная кислота / этиленгликоль, наиболее удовлетворительные для получения нанокристаллических частиц, порошков и пленок методом Печини. Соотношение, близкое к 1:1 наиболее часто применяют при синтезе порошков, поскольку в этом случае вязкость геля максимальна. Сильное дымообразование в процессе прокаливания также способствует предотвращению спекания частиц при прокаливании. При спокойном выгорании геля температура внутри него повышается медленно и, соответственно, скорость роста кристаллов мала. С другой стороны, высокая вязкость концентрированных растворов лимонной кислоты способствует уменьшению растворимости солей металлов и, кроме того, образование осадка солей возможно при изменении pH в ходе гелеобразования. Избыток же этиленгликоля может быть удален при длительном нагревании геля совместно с испарением воды. Такой подход используется при необхо-

димости получения тонких гладких пленок, например, титаната бария или оксида ниобия (V). При последующем прокаливании тонкого слоя геля с избытком этиленгликоля в соотношении от 1:4 до 1:16 дымообразования не происходит

Цитратные комплексы многих металлов, особенно щелочноземельных, не очень стабильны (см. табл. 9) и часто в процессе гелеобразования могут образовываться осадки солей, так что смесь становится неомогенной уже на ранней стадии золь-гель процесса. В этом случае можно попытаться увеличить рН раствора до значений порядка 5,5 – 7, добавляя к раствору аммиак или этилендиамин. Однако многие катионы, например, медь образуют устойчивые комплексы с аммиаком и аминами, и поэтому они не будут встроены в полимерную сетку. Кроме того, реакция этерификации ускоряется в присутствии ионов водорода, поэтому повышение рН будет вести к уменьшению скорости образования геля. В качестве исходных солей чаще всего выбирают хорошо растворимые в воде нитраты, поскольку нитрат ион легко разлагается при нагревании с образованием исключительно газообразных продуктов. Однако, будучи сильными окислителями, нитрат ионы реагируют с лимонной кислотой уже при слабом нагревании или даже при комнатной температуре. При этом выделяются NO_2 и оксиды углерода. Соответствующий расход лимонной кислоты следует принимать во внимание при составлении рецептуры раствора. Применение вместо нитратов карбонатов и основных карбонатов металлов часто оказывается более предпочтительным.

Все эти обстоятельства следует принимать во внимание при применении метода Печини для синтеза нанокристаллических материалов.

При прокаливании геля окончательная потеря воды и разложение нитратов происходит в интервале температур от 100 до 600 °С. Распределение металлов остается равномерным и после выгорания органических составляющих полимера, благодаря чему достигается уменьшение диффузионной длины при спекании. Преимущество ме-

тогда состоит также в низкой температуре, при которой образуются нанокристаллы, имеющие достаточно совершенную кристаллическую решетку.

Нанопорошки, синтезированные методом Печини, слабо агломерированы. Агломераты, образующиеся при прокаливании геля, характеризуются большим объемом пор, связанных, вероятно, с выделением большого количества газов при синтезе. Прокаленный порошок хорошо размалывается благодаря тому, что большая объемная доля пор препятствует его сильной агломерации. При измельчении порошка в шаровой мельнице течение 2 часов средний размер частиц достигает предельно низкого значения 0,5 мкм.

В последние годы получил распространение метод получения многокомпонентных оксидных материалов термическим разложением цитратного геля. В этом методе вместо этиленгликоля применяют чистую воду. Первоначально в водном растворе лимонной кислоты растворяют карбонаты или основные карбонаты металлов. Раствор упаривают до получения стекловидного геля, при прокаливании которого получают требуемые оксиды. Метод становится популярным в силу своей простоты, однако очень часто возникают проблемы гомогенности геля, поэтому применять его вместо метода Печини следует с осторожностью.

Кроме метода Печини применяют и другой способ полимеризации металл содержащих композиций - свободно радикальную полимеризацию. Для этого в раствор солей вводят мономеры, способные к полимеризации. Например, гелеобразование можно наблюдать при реакции между акриламидом и N-N-метилен-бис-акриламидом. Свободные радикалы, необходимые для инициирования полимеризации, образуются при добавлении к раствору пероксида водорода или азобис-бутиронитрила. Некоторые ионы металлов, например, меди ингибируют процесс полимеризации, поэтому такие ионы необходимо предварительно связать в прочные комплексы, например, с лимонной кислотой или ЭДТА. Основное отличие от метода Печини заключает-

ся в необратимости процесса образования полимера и низкой температуре гелеобразования в водной среде. Последнее снимает остроту проблемы растворимости солей, которая важна для получения гомогенного геля.

Метод Печини на данный момент времени является одним из наиболее популярных синтезов оксидных материалов. С его помощью получают сверхпроводниковую керамику систем типа Bi-Sr-Ca-Cu-O, ферромагнитные шпинели, люминесцентные материалы и т. п. Во всех случаях метод позволяет синтезировать нанокристаллические порошки, состоящие из требуемой кристаллической фазы прокаливанием геля при более низкой температуре, чем при стандартном твердофазном спекании оксидов или карбонатов. Например, нанокристаллические порошки алюмоиттриевого граната с совершенной структурой можно получить, прокаливая гель при 1000 °С, в то время как для получения кристаллов граната прокаливанием смеси основных карбонатов иттрия и алюминия необходима температура свыше 1300 °С.

Несмотря на кажущуюся простоту и универсальность золь-гель метода в варианте разложения металл полимерных композиций метод обладает рядом ограничений.

Образование осадков в процессе синтеза геля. Причиной этой проблемы является низкая растворимость исходных материалов или их склонность к гидролизу при нагревании. В некоторых случаях проблему растворимости путем подбора растворимых форм решить не удастся, например, для Nb, Ta и некоторых других металлов. Поэтому предварительные оценки растворимости солей и устойчивости их к гидролизу при нагревании должны быть сделаны еще на стадии планировании синтеза.

Окислительно-восстановительные реакции между органическими компонентами геля и ионами металлов. Эта проблема, типична например, при синтезе соединений меди. При нагревании смеси для получения геля катионы меди (II) легко восстанавливаются органическими компонентами геля до Cu_2O и даже до Cu. В этом случае не-

обходимо стремиться вести процесс гелеобразования при как можно более низкой температуре.

Улетучивание одного из компонентов во время выгорания геля. Это происходит, например, при синтезе сверхпроводящих композиций на основе ртути. Разложение оксида ртути и ее улетучивание происходит при более низкой температуре, чем температура выгорания полимера (обычно 600 °С и выше). Подобная проблема имеет место и для свинца в процессе синтеза сегнетоэлектрической керамики.

Образование промежуточных термодинамически устойчивых фаз. Очень часто на первой стадии прокаливания образуются достаточно прочные устойчивые промежуточные фазы. Поэтому контроль фазового состава получаемого продукта является необходимым при разработке технологии синтеза оксидов методом Печини.

Несмотря на свою простоту, метод разложения металл полимерных композиций характеризуется большим числом стадий и потому проигрывает в производительности другим, хорошо разработанным методам. Поэтому его используют в тех случаях, когда высокая степень однородности нанокристаллов критична для применения материалов: для синтеза сверхпроводящей, магнитной, лазерной керамики и т. п. В отличие от метода золь-гель синтеза, основанного на гидролизе алкоксидов, метод Печини характеризуется чрезвычайно высокой воспроизводимостью результатов.

4.3. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НЕОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Золь-гель метод широко применяется для получения многокомпонентных оксидов и тонких пленок. Многие применения в фотонике и электронике требуют неоксидных материалов. Например, растворимость редкоземельных металлов в оксиде кремния очень низкая. Высокая энергия колебаний в сетке силикатов способствует нерадикационному переносу энергии возбуждения с иона редкоземельного металла и, соответственно, к уменьшению квантового выхода люминесценции ионов редкоземельных металлов. Второй пример – низкая оп-

тическая нелинейность оксидных материалов. Поэтому попытки синтезировать неоксидные наноматериалы золь-гель методом предпринимаются постоянно.

Для получения неоксидных материалов применяют два основных подхода – обработка оксидных аэрогелей и ксерогелей подходящим реагентом для замещения кислорода соответствующим элементом и прямой синтез неоксидных фаз.

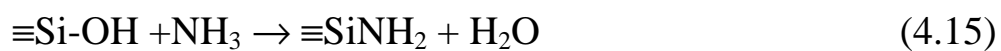
В середине прошлого века Мультифингер обнаружил, что при продувании аммиака через силикатный расплав получают стекла с более высокой твердостью, и это повышение обусловлено не только удалением примесных гидроксильных групп из расплава, но и внедрением азота в состав стекла. Этот эффект лег в основу разработки нового класса материалов – оксинитридных стекол, обладающих высокой прочностью, твердостью и прозрачностью в ближней ИК-области спектра. Способность к замещению атома кислорода в оксидах на атом азота легла в основу получения оксинитридных и нитридных материалов золь-гель методом.

Для реакции с азотом или аммиаком применяют ксерогели. Для ксерогеля SiO_2 механизм реакции нитридизации аммиаком может быть представлен следующим образом:

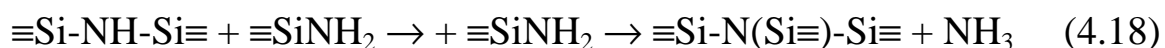
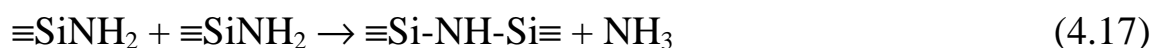
1. Адсорбция аммиака



2. Диссоциативная хемосорбция аммиака



3. Конденсация аминогрупп



Реакция аммонолиза ксерогеля протекает при более низкой температуре, если ксерогель SiO_2 дополнительно содержит бор или алюминий, которые склонны к образованию донорно-акцепторных связей с атомами азота в молекуле аммиака. Появление первых групп

$\equiv\text{SiNH}_2$ при нагревании ксерогеля в токе аммиака наблюдается уже при 200 °С, а внедрение атомов азота в сетку – при температуре выше 800 °С (рис. 96). При температуре 1200 °С концентрация азота достигает 35 мол.%, что соответствует приблизительному составу $(\text{Si}_3\text{N}_4)_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$. Последующим спеканием в атмосфере азота или в вакууме обработанного в аммиаке аэрогеля при температуре порядка 1600 °С получают плотные прозрачные оксинитридные стекла, хотя при этом теряется от 15 до 37% азота, внедренного в аэрогель.

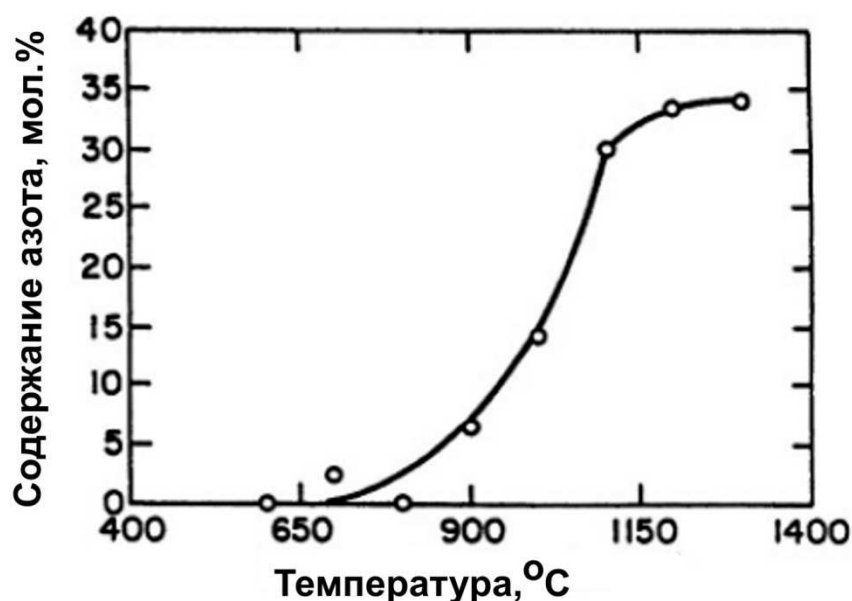


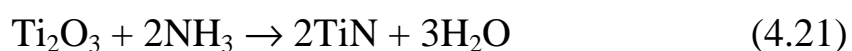
Рис. 96. Зависимость содержания азота в пленке ксерогеля SiO_2 от температуры обработки в токе аммиака

Нитриды переходных металлов относятся к твердым материалам, имеющим важное практическое значение. Стремление применять волокна из нитридов в качестве наполнителей композитных материалов для повышения их твердости стимулирует разработки методов золь-гель-синтеза нитридных волокон. Например, волокна из ксерогеля диоксида титана могут быть превращены в нитридное волокно путем его обработки в токе аммиака.

При прогреве волокна из ксерогеля диоксида титана сначала происходит кристаллизация аморфного диоксида в модификацию анатаза, а далее – рутила. Начиная с 900 °С происходит реакция взаи-

модействия рутила с аммиаком. Волокна, обработанные при 1100 °С, характеризуются золотистым цветом, типичным для нитрида титана и состоят исключительно из почти стехиометрического нитрида титана. Содержание азота в волокне зависит от времени термообработки при постоянной температуре по закону $\propto t^{1/2}$. Это означает, что лимитирующей стадией процесса является диффузия аммиака или продукта реакции с поверхности в объем ксерогеля.

Механизм образования нитрида титана можно представить следующим образом:



Более производительный способ получения волокон нитрида титана заключается в насыщении целлюлозных волокон алкоксидом титана. При последующем прокаливании целлюлозного волокна в атмосфере аммиака при температуре выше 900 °С сразу образуется нитридная фаза без образования промежуточного оксида титана.

Кроме нитрида титана аммонолизом соответствующих ксерогелей можно получить нитриды Al, Nb, W и, по-видимому, нитриды других металлов. Ксерогели этих металлов получают гидролизом соответствующих этоксидов.

Фторидные материалы благодаря наличию у них интересных оптических, электрических и магнитных свойств имеют множество применений как фосфо'ры, оптические компоненты, твердые электролиты и т. д. Многие неорганические фториды производятся в промышленных объемах. Неудивительно, что золь-гель метод применяется для синтеза фторидных материалов благодаря его простоте и универсальности. Основной подход основывается на фторировании оксидных гелей с помощью разных фторирующих агентов. В основном синтезируются композиции на основе фторидов тяжелых металлов для оптических применений – фторидные и оксифторидные стекла и стеклокерамика, а также композитные материалы. В качестве

фторирующего агента применяют HF , BrF_3 , XeF_6 , NF_3 . Основная проблема синтеза фторидов путем фторирования ксерогелей заключается в чрезвычайно высокой агрессивности и опасности фторирующих реагентов, поэтому перспективы этого метода для промышленного применения выглядят сомнительными.

Для получения фторидов золь-гель методом используют то обстоятельство, что многие фторпроизводные органических лигандов при разложении их комплексов с металлами образуют фториды металлов. Наиболее подходящим фторирующим реагентом является трифторуксусная кислота CF_3COOH . Благодаря высокой электроотрицательности фтора трифторметильная группа оттягивает электронную плотность от карбоксильной группы, поэтому трифторуксусная кислота является гораздо более сильной кислотой, чем уксусная и ее температура кипения намного ниже. Трифторуксусная кислота при комнатной температуре не является фторирующим реагентом, т.к. энергия связи C-F велика – 485 кДж/моль. С точки зрения удобства работы трифторуксусная кислота не обладает сколь-нибудь заметной токсичностью. Меры безопасности при работе с ней должны быть такими же, как при работе с другими сильными кислотами. Единственное неудобство состоит в том, что из-за гигроскопичности трифторуксусная кислота «дымит» на воздухе.

Трифторуксусная кислота является хорошим растворителем для многих неорганических соединений и смешивается с другими растворителями – эфирами, спиртами, бензолом и водой.

Для синтеза фторидов могут использоваться гели, полученные как гидролизом трифторацетатов металлов, так и гидролизом алкоксидов в присутствии трифторуксусной кислоты. Как сильная кислота, трифторуксусная кислота при этом методе является катализатором гидролиза алкоксидов. Соответствующая диаграмма процесса получения фторидов металлов приведена на рис. 97.

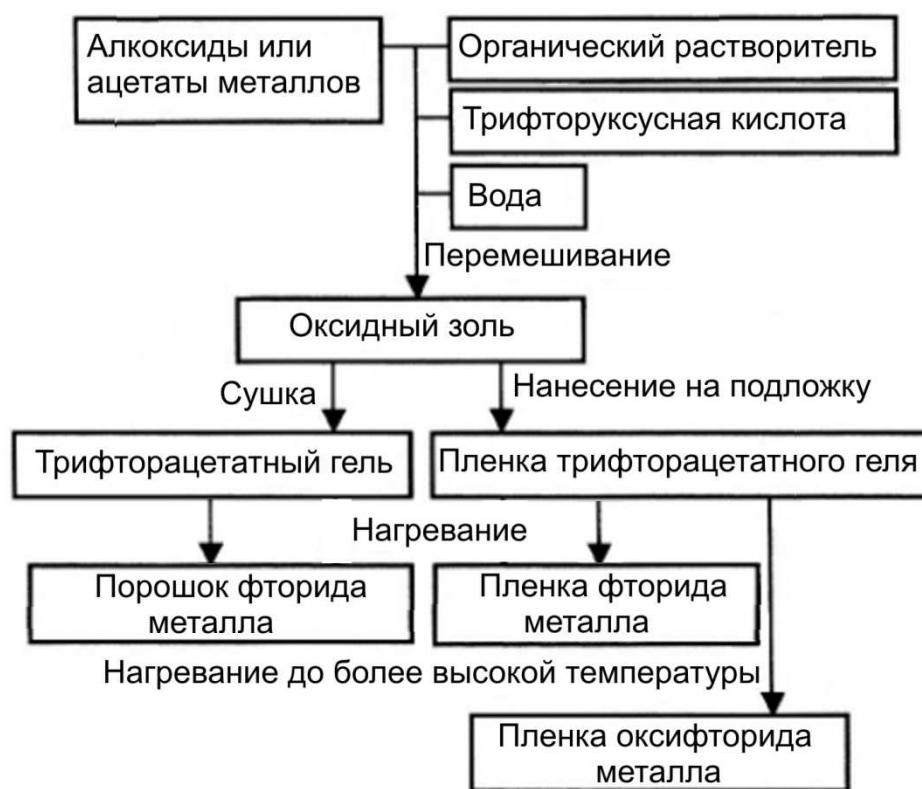


Рис. 97. Схема процесса получения фторидов металлов методом трифторацетатного геля

Процесс синтеза фторидов начинается с приготовления раствора для гидролиза алкоксидов в присутствии трифторуксусной кислоты. Воду добавляют для повышения растворимости солей, особенно если в качестве прекурсоров применяют ацетаты металлов. При гидролизе трифторацетат ионы координируют ионы металлов, действуя как слабые основания, и образующиеся комплексы гидроксидов металлов, координированные трифторуксусной кислотой, формируют трифторацетатный гель. Соли металлов, такие как хлориды, сульфаты, нитраты применять для получения трифторацетатного геля не рекомендуется, т.к. эти ионы замещают фторирующий лиганд в координационной сфере металла.

Высушенный гель нагревают до температуры выше 300 °С, при этом гель превращается во фторид или оксифторид металла. На рис. 98 приведены кривые потери веса и тепловых эффектов при нагрева-

нии фторацетатного геля лантана, полученного из ацетата лантана, изопропилового спирта, трифторуксусной кислоты и воды.

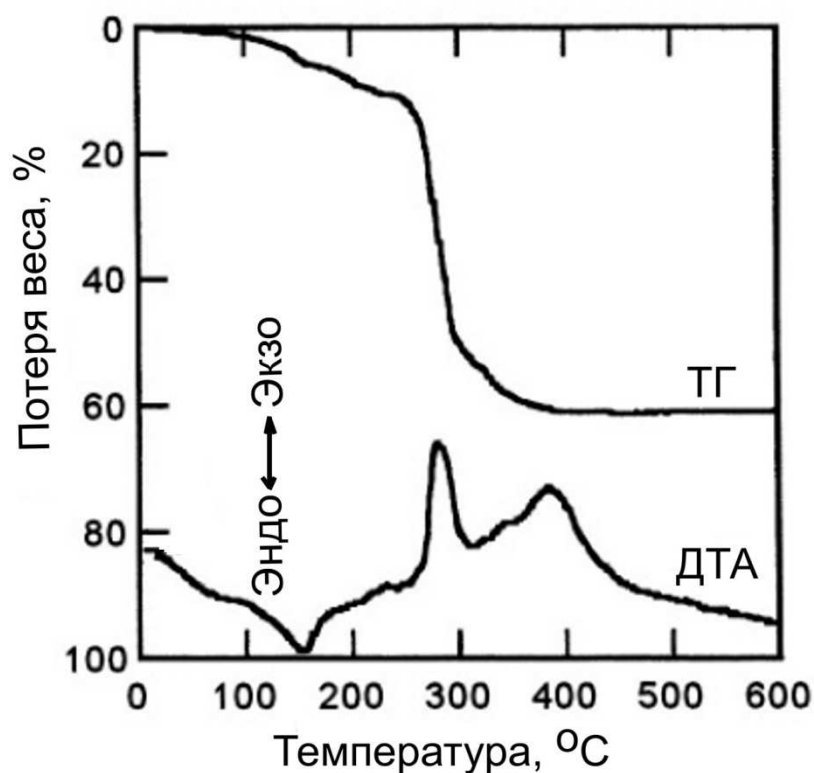


Рис. 98. Кривые потери веса и дифференциально-термического анализа при нагревании трифторацетатного геля лантана

Сильный экзотермический пик, сопровождающийся большой потерей веса образца при температуре около 280 °C, обусловлен пиролизом геля и его превращением в LaF_3 . Реакция разложения трифторацетата лантана может быть записана в виде:



Точное значение температуры превращения геля во фторид зависит от природы металла.

Трифторацетатные гели не всех металлов при нагревании превращаются во фториды. Эмпирически найдено, что лишь фториды металлов с электроотрицательностью менее 1,5 образуются при нагревании геля на воздухе. Этому критерию удовлетворяют щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы. Разложением триф-

торацетатного геля также могут быть получены сложные фториды, такие как BaMgF_2 или SrAlF_5 .

При нагревании трифторацетатного геля до температуры от 500 до 800 °С образуются оксифториды металлов. Среди них оксифторид лантана LaOF , легированный редкоземельными ионами Eu^{3+} имеет техническое значение как люминофор.

4.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Методы золь-гель получения пленок основаны на удалении растворителя из тонкого слоя раствора, нанесенного на подложку. Для получения пленок применяют исключительно стабильные золи, состоящие из наночастиц требуемого вещества или промежуточного продукта (например, гидроксида при получении пленки оксида). Чаще всего пленки наносят на подложку центрифугированием или вытягиванием.

Центрифугирование применяют для нанесения тонких пленок на относительно плоские подложки. Схематически процесс показан на рис. 99а. Капля золя наносится на подложку, подложка раскручивается до высокой скорости, при которой золь растекается по поверхности подложки. Из тонкого слоя растворитель испаряется, оставляя на подложке тонкий слой материала. Процесс получения пленки при этом можно рассматривать как последовательность четырех стадий (рис. 99б).

На первой стадии с помощью пипетки или шприца наносят определенное количество золя на поверхность подложки. Для получения пленки берется огромный избыток золя по сравнению с тем количеством его, которое требуется для получения пленки. Для получения однородной пленки важно избегать попадания на подложку крупных частиц, нарушающих однородность пленки и появление специфических дефектов – так называемых комет. Для этого раствор наносят через фильтр с субмикронными порами.

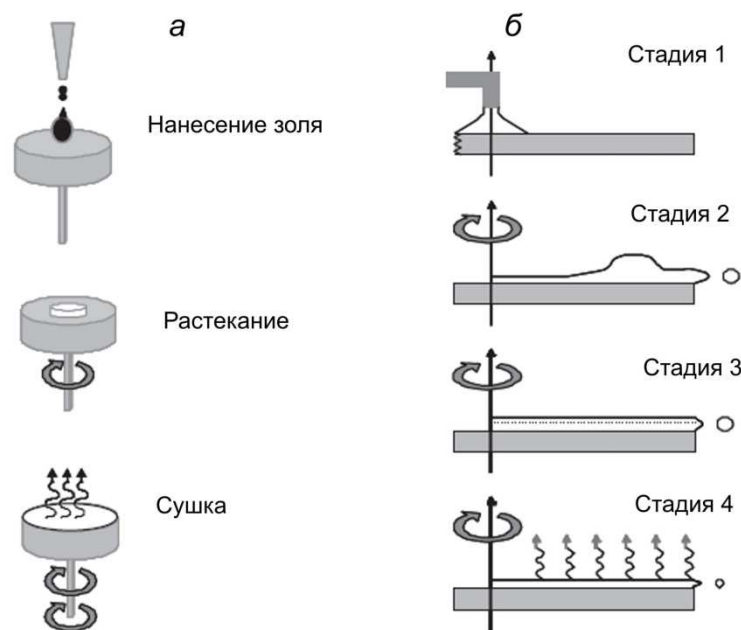


Рис. 99. Схема нанесения пленок центрифугированием (а) и основные стадии процесса (б)

На второй стадии центробежная сила выталкивает жидкость во время ускорения подложки до заданной скорости вращения. На начальной стадии вращения, на поверхности жидкости могут образовываться спиралевидные структуры, обусловленные инерционным замедлением верхних слоев жидкости. По мере ускорения вращения подложки слой жидкости становится все более тонким и равномерным по толщине по всей поверхности подложки. Процесс уменьшения толщины пленки жидкости замедляется в момент, когда сила трения жидкости уравнивается центробежной силой.

Третья стадия заключается в постепенном утоньшении пленки в условиях вращения подложки с постоянной скоростью. Сила трения, обусловленная вязкостью жидкости, определяет поведение жидкости на этой стадии. В это время можно наблюдать изменение интерференционного цвета пленок, природа которого связана с постепенным уменьшением толщины пленки в результате растекания жидкости. Часто можно заметить также краевые эффекты из-за того, что однородно текущая к краю подложки жидкость на краю должна собраться

в каплю, прежде чем отлететь от подложки. Этот эффект зависит от вязкости жидкости, ее поверхностного натяжения и скорости вращения подложки. Для жидкости, вязкость которой подчиняется закону Ньютона с начальной толщиной, одинаковой по поверхности подложки, будет получена пленка продукта постоянной толщины.

На четвертой, заключительной стадии утоньшение пленки происходит за счет испарения растворителя. На скорость процесса утоньшения влияют концентрация золя, вязкость раствора и скорость вращения подложки. Вязкость жидкости на этой стадии препятствует ее дальнейшему растеканию, и процесс испарения летучего растворителя преобладает над растеканием. При этом происходит гелеобразование покрытия из-за улетучивания растворителя и повышения концентрации золя и связанного с этим ростом вязкости раствора. На этой стадии конечная толщина пленки геля обратно пропорциональна корню квадратному из скорости вращения подложки.

Суть метода получения пленок вытягиванием состоит в погружении подложки для пленки и последующим ее вытягивании с контролируемой скоростью. Схема процесса приведена на рис. 100.

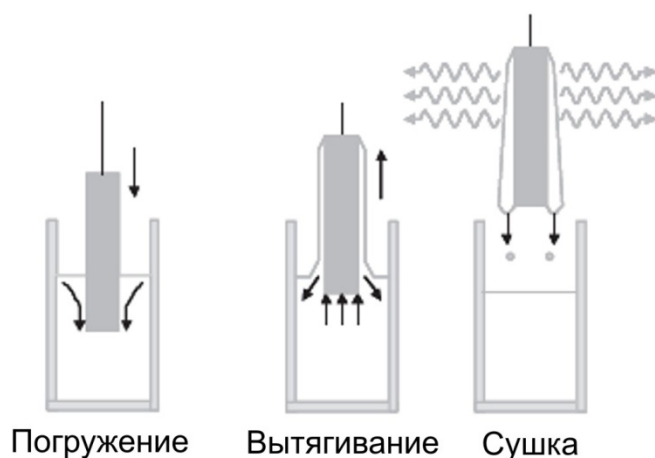


Рис. 100. Схема получения пленок вытягиванием из раствора

Для получения качественных покрытий принципиально важно защитить установку от вибраций и обеспечить как можно более плавное, без рывков, движение подложки. Толщина покрытия зависит от

скорости вытягивания, содержания твердой фазы и вязкости золя. Процесс можно условно разделить на три стадии.

1. Вытягивание. Увлечение жидкости движущейся подложкой ведет к образованию слоя, толщина которого растет с увеличением скорости вытягивания. Чем выше вязкость раствора и концентрация наночастиц, тем больше толщина пленки, которая определяется процессами, происходящими вблизи мениска.

2. Сушка необходима для полного удаления растворителя перед стадией уплотнения пленки. Она должна выполняться очень тщательно для того, чтобы избежать образования трещин. Для полного удаления воды требуется температура около 150 °С. Структура пленки зависит от соотношения скоростей двух процессов – испарения, уплотняющего пленку, и удаления ОН групп в результате протекания реакции конденсации, которая приводит к упрочнению структуры пленки и повышает ее сопротивляемость уплотнению.

3. Уплотнение пленки в зависимости от состава и назначения проводят при температуре от 200 до 600 °С в течение 30 – 60 мин. На этой стадии происходит кристаллизация пленки, удаление побочных продуктов и уплотнение структуры. Увеличение температуры отжига приводит к росту размеров нанокристаллов и уменьшению толщины пленки.

Золь-гель метод получения тонких пленок применяется для синтеза плотных и пористых пленок, применяемых в качестве просветляющих покрытий, защитных и изолирующих слоев, газовых сенсоров, биосовместимых покрытий и т. д. Преимущества метода заключаются в его дешевизне и простоте. Этим методом пленки могут быть получены на поверхности сложной формы, если на ней нет острых углов. Запуск процесса в производстве не требует больших инвестиций. С точки зрения технологии метод позволяет создавать покрытия от сверхтонких до покрытий толщиной в десятки мкм. Состав пленки можно изменять, вводя в раствор требуемые добавки, или пропитывая пористую пленку раствором с необходимой добавкой. Благодаря низ-

кой температуре процесс пленки можно наносить на кремниевые структуры, например, на микросхемы. Пример такой структуры приведен на рис. 101.

Золь-гель метод нанесения пленок обладает также существенными недостатками. Применение этого метода в производстве требует тщательной разработки технологии на стадии проведения исследований. Применимость этого метода во многом зависит от того, удастся ли получить стабильный золь, содержащий наночастицы заданного и воспроизводимого размера. Кроме того, алкоксиды многих металлов достаточно дороги и не производятся в промышленных масштабах. Несмотря на эти недостатки, метод достаточно широко применяется в промышленности и в научно-исследовательских учреждениях.

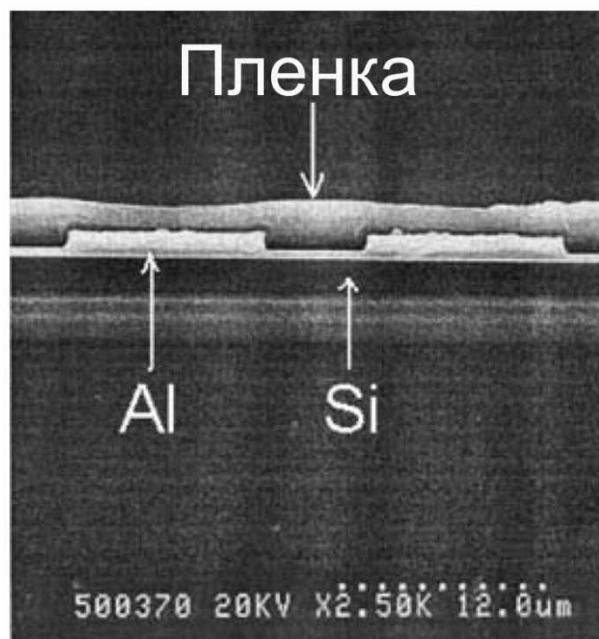


Рис. 101. Пленка SiO_2 , нанесенная на кремниевую структуру. (V. E. Gaishun, Y. A. Kosenok, D.L. Kovalenko, A. V. Semchenko. Sol-Gel Process Preparation of Functional Silica Materials and Their Application // In: Sol-Gel Methods for Materials Processing. Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation. Ed. P. Innocenzi, Y.L. Zub and V.G. Kessler. Springer Science + Business Media B.V. 2008. pp. 297-305)

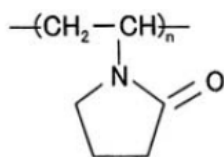
Одна из основных проблем, которую приходится решать при получении пленок золь-гель методом – возникновение трещин на стадии гелеобразования и уплотнения, особенно характерное при получении нанокристаллических пленок. Без трещин могут быть получены лишь пленки субмикронной толщины, обычно менее 0,1 мкм. Максимально возможную толщину, при которой пленка может быть получена без трещин, часто называют критической толщиной трещинообразования.

Для получения толстых пленок цикл нанесения и уплотнения приходится повторять многократно. Число циклов нанесения субмикронных слоев в лабораторных условиях может составлять десятки и сотни, что означает низкую производительность процесса.

Причиной возникновения трещин являются механические напряжения в образце, возникающие на стадии прогрева пленки, они же вызывают, например, изгиб подложки. На стадии нагревания геля и его изотермической выдержки пленка претерпевает структурные изменения, сопровождающиеся изменением объема. Это изменение объема вызывает появление напряжений в пленке, которые принято называть внутренними или структурными. Уменьшение объема в результате реакции конденсации и удаления растворителя из пор может достигать десятков процентов. На стадии охлаждения в пленке возникают механические напряжения, обусловленные разностью коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Эти напряжения принято называть термическими. В результате пленка после получения характеризуется остаточными напряжениями, которые могут быть столь велики, что вызовут ее растрескивание.

Задача получения толстых пленок за один цикл нанесения постоянно находится в фокусе исследований в данном направлении. Один из подходов к решению этой задачи основан на использовании добавок к гелю, которые уменьшают скорость реакции конденсации геля, в результате чего процесс уменьшения объема пленки происхо-

дит в контролируемых условиях. К числу таких добавок относятся диэтаноламин, диолы, поливинилпирролидон (PVP)



Добавку вводят на стадии получения золя. Ее содержание выбирают таким образом, чтобы критическая толщина трещинообразования была максимальна (рис. 102).

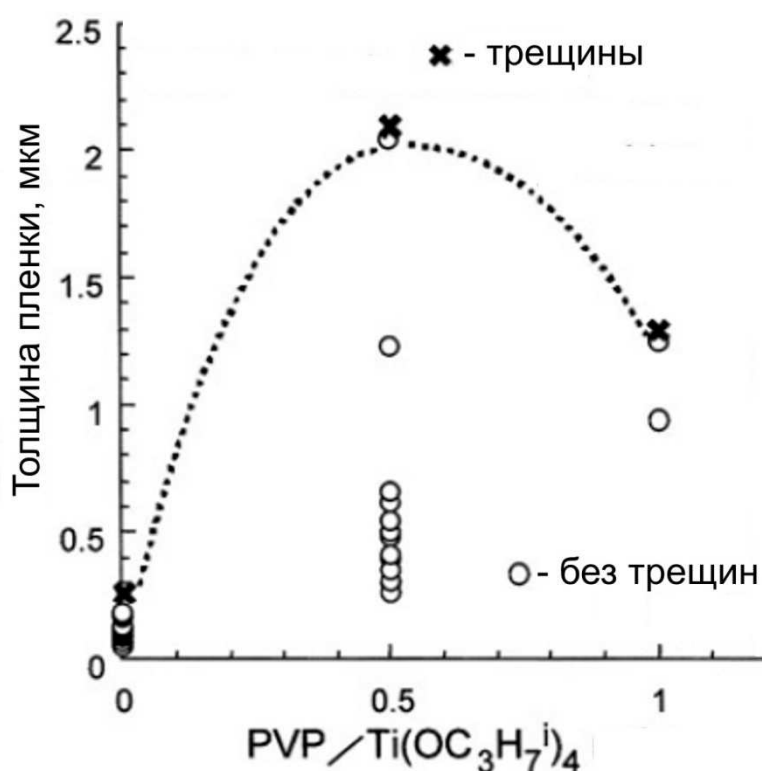


Рис. 102. Зависимость критической толщины трещинообразования пленок BaTiO₃ от соотношения PVP/(i-C₃H₇O)₄Ti при температуре прокаливания 700 °С. (Н. Kozuka, К. Katayama, Y. Isota, S. Takenaka. Achievement of crack-free ceramic coatings over 1 μm in thickness via single-step deposition // In: Sol-Gel Commercialization and Applications, Feng X., Klein L.C., Pope E.J.A., Komarneni S. eds. Westerville: American Ceramic Society. 2001. pp. 105–110)

Предполагается, что атом кислорода полимера образует достаточно прочные водородные связи с гидроксильными группами геля и, тем самым, уменьшает скорость реакции конденсации.

Полимер разлагается и удаляется из пленки в интервале температур от 250 до 400 °С, т. е. тогда же, когда происходит самое большое изменение объема пленки. Недостатком данного метода уменьшения трещиноватости пленок является повышение пористости пленок. Опыт показывает также, что добавка поливинилпирролидона способствует образованию сложных оксидных фаз при синтезе из алкоксидов.

Таким образом, несмотря на большое число работ по получению пленок золь-гель методом и перспективу широкого применения его в промышленности, метод разработан недостаточно, особенно для получения толстых плотных пленок.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Наночастицы металлов имеют достаточно широкое применение в медицине, в качестве сенсоров, компонентов чернил для струйной печати проводников. Наибольшее значение наночастицы металлов имеют как катализаторы в разнообразных химических реакциях. Примеры каталитических свойств наночастиц приведены в таблице 10.

В данном разделе мы рассмотрим методы синтеза наночастиц металлов и нанопроволок в растворах химическими и электрохимическими методами.

Примеры химических реакций с наночастицами металлов как катализаторами

Наночастицы	Химические реакции
Au	Реакции окисления оксида углерода (II), углеводов, дегидрирование спиртов, хлорирование хлороводородом
Ag	Окислительно-восстановительные реакции ароматических и нитросоединений, селективное окисление алкенов
Pt	Восстановление NO, дециклизация углеводов, конверсия CO в метан
Pd	Гидрирование ненасыщенных спиртов, гидрирование алкенов, разложение метанола
Cu	Синтез водяного газа, дегидрирование углеводов, окисление алканов
Rh	Гидролитическое расщепление алканов
Fe, Co, Ni	Синтез углеродных нанотрубок

5.1. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Принцип осаждения наночастиц металлов из раствора достаточно прост. Металлы восстанавливаются подходящим восстановителем из растворенной соли металла или металлоорганического соединения в присутствии лиганда-стабилизатора. Органический лиганд, взаимодействуя с поверхностью металла, блокирует дальнейший рост наночастицы. В отсутствие стабилизатора металл будет осаждаться как монолитный микрокристаллический материал. В процессе синтеза наночастицы важна кинетика трех процессов – скорости зародышеобразования, скорости роста кристаллов и скорости установления равновесия адсорбции – десорбции лиганда. Теория нуклеации металлов в растворах, также как и теория адсорбции лигандов на поверхности

металлов не разработаны до такой степени, чтобы были возможны априорные оценки скорости процессов. Поэтому определение оптимальных условий синтеза изолированных металлических наночастиц обычно проводится экспериментально, методом проб и ошибок.

Наночастицы золота известны начиная с 1857 г., когда Фарадей опубликовал результаты получения и исследования свойств коллоидного золота, полученного восстановлением золота белым фосфором. С тех пор для получения золя золота было разработано множество способов, основанных на восстановлении его из растворов солей.

Разработка способа стабилизации наночастиц органическими лигандами драматически изменила ситуацию с коллоидными растворами металлических наночастиц, сделав их стабильными, допускающими очистку, смену растворителя, смешивание растворов и т. п. По-видимому, впервые этот метод стабилизации был предложен лишь в 1994 г. Бростом (Brust) и соавторами.

Для каждого металла должны быть найдены оптимальные лиганды. Например, для наночастиц золота, меди и серебра наилучшими стабилизирующими лигандами являются алкантиолы RSH. Амины лучше подходят для стабилизации наночастиц кобальта и сплава железо-платина. Лиганд должен давать достаточно прочные соединения с металлом, обеспечивая его стереохимическую стабилизацию. Иногда при синтезе наночастиц используют два лиганда: на начальной стадии синтеза используют сравнительно слабый лиганд, не блокирующий рост металлических наночастиц, а затем добавляют сильный лиганд, чтобы остановить дальнейший рост наночастиц при достижении ими требуемого размера.

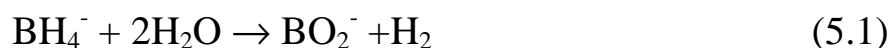
Взаимодействие лиганда – стабилизатора с металлом может быть и сравнительно слабым. Примерами такой стабилизации является стабилизация наночастиц серебра и золота цитрат - ионами и стабилизация адсорбирующимися полимерными молекулами.

Энергия связи различных функциональных групп с поверхностью металла, например, аминов или тиолов, может сильно меняться

для разных металлов. Если металл связан с функциональной группой лиганда слишком сильно, частица металла будет неспособна к дальнейшему росту. В некоторых случаях, например в случае кобальта и тиолов функциональная группа тиола стабилизирует молекулярные комплексы кобальта, которые невозможно восстановить до металла. Поэтому не существует единого правила для выбора лиганда и температуры осаждения. Например, серебро и золото легко восстанавливаются с помощью NaBH_4 в присутствии тиолов, в то время как медь не может быть восстановлена при тех же условиях. При нагревании соединений меди с тиолами образуется сульфид меди(I) в результате реакции термолита тиолового комплекса.

Наиболее распространено для получения наночастиц металлов восстановление из растворов комплексов металлов. Получение монодисперсных коллоидных растворов обычно достигается при малых концентрациях комплексов металлов в исходном растворе. Малая концентрация металла затрудняет рост кристалла из-за низкой скорости диффузии восстановленного металла к поверхности роста. В таблице 11 приведены примеры прекурсоров – солей и комплексов металлов, типичных восстановителей и типичных стабилизаторов, используемых для синтеза наночастиц. В качестве прекурсоров могут использоваться также металлы, если синтез ведется электрохимическим способом. Мы рассмотрим несколько типичных восстановителей металлов, их достоинства и недостатки.

Борогидрид натрия NaBH_4 применяется как сильный восстановитель с 50-х годов прошлого века. Реакция гидролиза аниона борогидрида сопровождается образованием водорода:



Он легко восстанавливает из раствора такие металлы как Pt, Ag, Cu, Au, Ni, Co. Проблема применения борогидрида натрия заключается в плохой контролируемости процесса его гидролиза и внедрении бора в состав наночастиц металла. Для предотвращения внедрения бора некоторые авторы предлагают вместо тетраборогидрида приме-

нять триэтилборогидриды. Если к раствору триэтилборогидрида добавить, например четвертичную алкиламмониевую соль, то образуется комплексное соединение, содержащее одновременно и восстановитель и стабилизатор. Молекулы стабилизатора появляются в растворе по мере расходования восстановителя, и в результате становится возможным получение наночастиц малого размера. Таким методом, например, были получены наночастицы кобальта размером 3 нм.

Таблица 11.

Примеры прекурсоров, восстановителей и стабилизаторов для синтеза наночастиц металлов

Прекурсоры	Восстановители	Полимерные стабилизаторы
$\text{PdCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{CoCl}_2$	H_2	Поливинилпирролидон
PdCl_2	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Поливиниловый спирт
H_2PtCl_6	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$	Полиэтиленполиамин
K_2PtCl_4	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Полифосфат натрия
AgNO_3	CO	Полиакрилат натрия
AgClO_4	P	Галогениды тетраалкиламмония
HAuCl_4	CH_3OH	Алкантиолы
HAuCl_4	NaBH_4	

Лимонная кислота и ее соли – цитраты – один из наиболее популярных восстановителей для получения наночастиц благородных металлов. С ее помощью получают наночастицы не только чистых металлов, но и биметаллические частицы, имеющие большое значение в катализе.

Способность малых металлических частиц катализировать окисление спиртов в органической химии известна давно. Частицы металла при этом восстанавливаются и образуются частицы размера меньшего, чем у исходных частиц. Реакция восстановления металла в растворах спиртом катализируется основаниями и протекает только

со спиртами, у которых имеется атом водорода в α положении. При добавлении стабилизатора, например, поливинилпирролидона, рост частиц металла может быть остановлен на стадии образования наночастиц.

Преимущество применения спиртов как восстановителей заключается в возможности применения их одновременно и как реагента и как растворителя. В качестве основания в данном случае может применяться, например, ацетат анион.

Механизм реакции восстановления включает в себя стадию образования алкоксида металла



с последующим образованием карбонильного соединения – альдегида или кетона. Например, нагревая ацетат палладия в растворе этанола в присутствии поливинилпирролидона можно получать наночастицы палладия размером до 6 нм. Вместо этанола для получения наночастиц можно применять многоатомные спирты, например, этиленгликоль, или высшие высококипящие спирты, например, деканол.

Среди других восстановителей можно отметить алкилалюминаты AlR_3 , газообразные водород и СО, щелочные металлы в органических средах. Эффективными восстановителями являются также органические производные фосфина и гидразина.

Процедуру получения наночастиц металлов рассмотрим на конкретных примерах.

Наиболее распространенным способом получения наночастиц золота является восстановление ауохлороводородной кислоты лимоннокислым натрием при 100 °С, который был предложен 50 лет назад. Стандартный способ состоит в следующем. Ауохлороводородная кислота растворяется в воде для получения очень разбавленного раствора, концентрацией порядка $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л. Затем к 20 мл кипящего раствора HAuCl_4 добавляют 1 мл 0,5%-го раствора лимоннокислого натрия. Смесь выдерживается при этой температуре до появ-

ления окраски, поддерживая объем раствора постоянным с помощью добавления воды.

Баланс между скоростью зародышеобразования и роста обеспечивается подбором концентрации лимоннокислого натрия. На рис. 103 приведена зависимость числа зародышей золота от времени при трех разных концентрациях лимоннокислого натрия – стандартной, половинной и удвоенной по отношению к указанной выше. Скорость зародышеобразования в начальный момент времени (тангенс угла наклона зависимостей на рис. 103) растет с увеличением концентрации восстановителя, но и падает до нуля через короткий промежуток времени. Таким образом, условия образования наночастиц с узким распределением по размеру более благоприятны при высокой концентрации восстановителя, но частицы при этом имеют меньший средний размер.

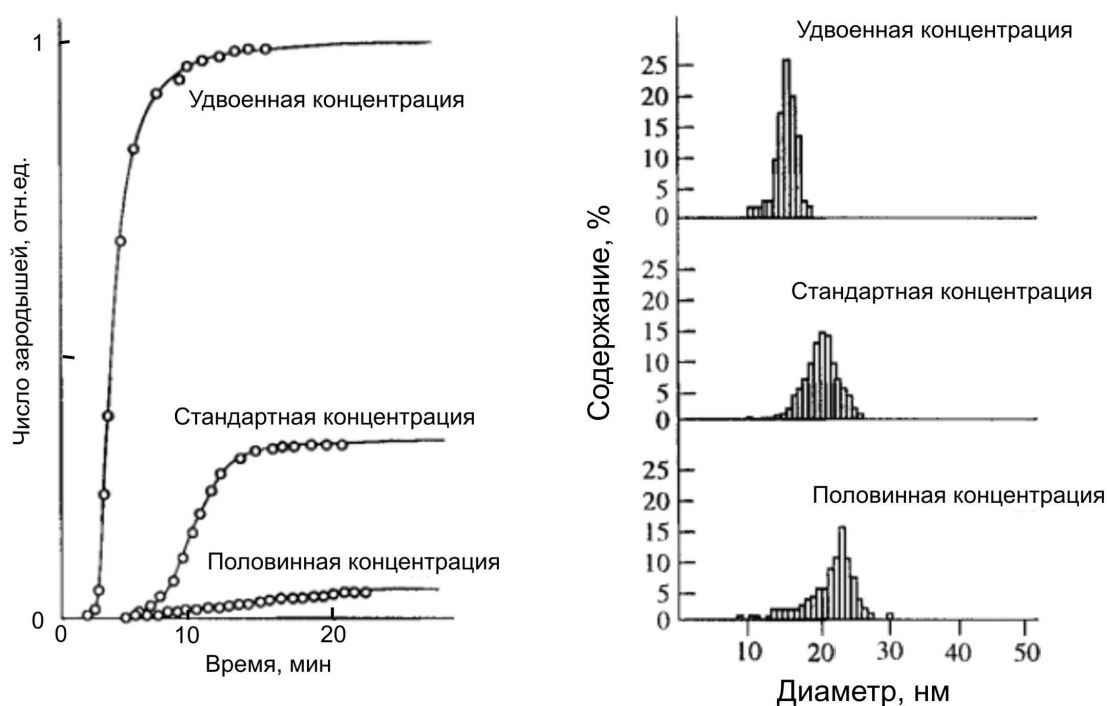
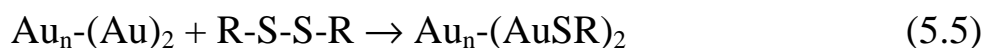
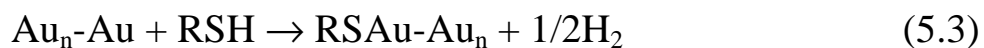


Рис. 103. Влияние концентрации лимоннокислого натрия на число зародышей золота, их размер и распределение по размерам

Вероятно, наилучшим стабилизатором наночастиц золота являются тиолы и дисульфиды. Высокое сродство серы к золоту является причиной протекания на поверхности наночастиц золота реакций замещения:



Образование монослоя тиолата золота сопровождается экзотермическим эффектом порядка 45 кДж/моль. Монослой образует плотно упакованную оболочку, стабилизированную вандерваальсовым взаимодействием между алкильными цепями. Структура наночастиц золота и схема их стабилизации приведена на рис. 104.

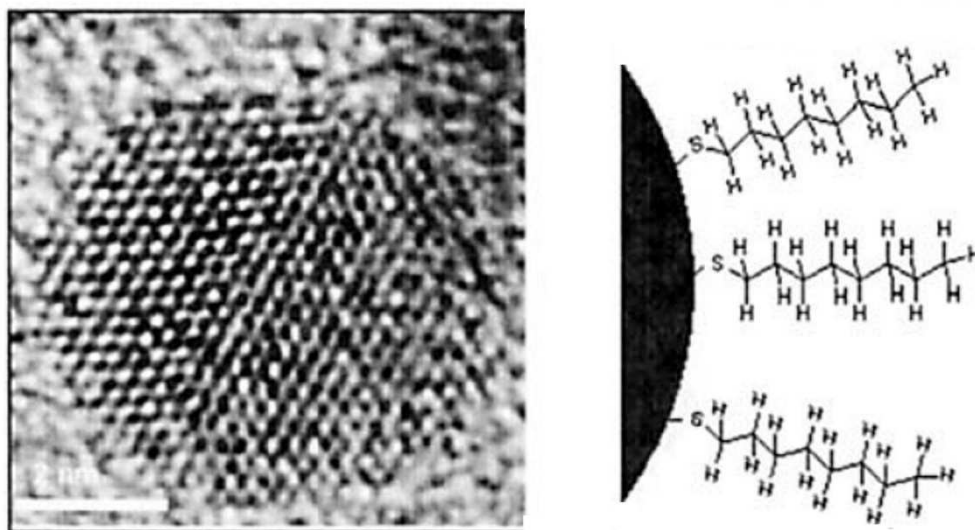


Рис. 104. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения наночастицы золота и строение ее поверхности при стабилизации додекантиолом. (R. C. Doty, M. B. Sigman, Jr., C. A. Stowell, P. S. Shah, A.E. Saunders, B. A. Korgel. *Synthesis and Fabrication of Metal Nanocrystal Superlattices // Semiconductor and Metal Nanocrystals. Synthesis and Electronic and Optical Properties* edited by Victor I. Klimov. Marcel Dekker, Inc. 2004)

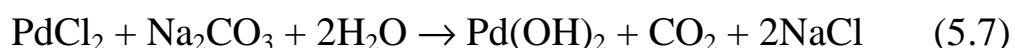
Наночастицы родия могут быть получены кипячением с обратным холодильником в среде аргона раствора хлорида родия в смеси растворителей метанол - вода в соотношении 1:1. Длительность про-

цесса составляет от 0,2 до 16 часов при 79 °С. В качестве стабилизатора можно применять поливинилацетат (ПВА). Уравнение реакции восстановления родия:



Полученные этим методом наночастицы родия имеют средний размер от 0,8 до 4 нм. В начальный момент времени распределение частиц родия по размерам характеризуется двумя максимумами: с большими частицами 4 нм и маленькими 0,8 нм. Увеличение времени кипячения раствора приводит к уменьшению доли маленьких частиц и увеличению доли больших, что соответствует процессу Оствальдовского созревания.

Для получения наночастиц палладия используется восстановление гидроксида палладия водородом в щелочной среде. В свою очередь для получения гидроксида палладия к раствору его соли добавляют раствор карбоната натрия. Уравнение реакции:

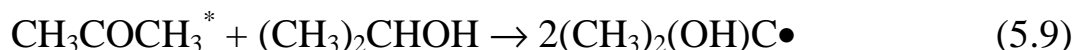


Получаемые частицы имеют размер порядка 7 нм. В качестве стабилизатора применяется акрилат натрия или полифосфаты, которые сильно влияют на скорость реакции образования наночастиц. Это говорит о том, что полимерный стабилизатор помимо стабилизации коллоида может оказывать влияние на процесс восстановления, повышая барьер роста наночастиц.

Наночастицы металлов могут быть получены также фотохимическим восстановлением. УФ облучение реакционной среды способствует протеканию реакции, скорость которой зависит от интенсивности света. Например, наночастицы серебра можно получить используя УФ облучение раствора хлората серебра AgClO_4 , ацетона, 2-пропанола и полимерного стабилизатора.

УФ облучение смеси ацетона и изопропилового спирта генерирует фотохимически кетил радикалы через возбуждение молекул аце-

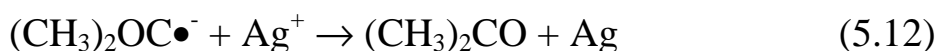
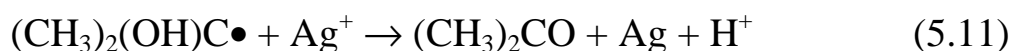
тона и присоединения к ним атома водорода от молекулы изопропилового спирта (реакция (9)).



Кетил радикал может диссоциировать, отщепляя ион водорода, реакция (10).



Оба продукта - кетил радикал и радикал-анион реагируют с ионами серебра, восстанавливая его до металла.



Реакции восстановления серебра характеризуются достаточно низкой скоростью, что способствует получению моноразмерных частиц серебра. В присутствии полиэтиленполиамина как стабилизатора, средний размер получаемых частиц составляет 7 нм.

Применение спиртов как восстановителей предпочтительно при повышенной температуре. Например, синтез наночастиц сплава CoPt может быть осуществлен методом горячего впрыска в подходящем растворителе. Схематически устройство для синтеза наночастиц изображено на рис. 105.

Ацетилацетонат платины и 1,2-гексадекандиол растворяют в диоктиловом эфире и нагревают в инертной атмосфере до 100 °С. Далее в раствор вводят $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, олеиновую кислоту и олеиламин, колбу нагревают с обратным холодильником до 298 °С и выдерживается при этой температуре в течение 30 мин. Осаждение наночастиц достигается разбавлением раствора этанолом. Осадок наночастиц промывается гексаном и диспергируется в нем добавлением олеиновой кислоты и олеинамина как стабилизаторов.

Размер получаемых частиц и их распределение по размерам зависит от типа восстановителя. Сильный восстановитель реагирует в общем случае с более высокой скоростью с соединением металла и способствует образованию более мелких частиц. Слабый восстановитель способствует образованию более крупных частиц. Однако рас-

пределение по размерам в случае слабого восстановителя может оказаться более широким, чем в случае сильного восстановителя. Медленная реакция восстановления может вести к образованию зародышей роста не только в начальный момент времени, но и в течение всего процесса восстановления. С другой стороны при малой скорости восстановления, если концентрация металла остается меньше необходимой для возникновения новых зародышей, то распределение по размерам будет более узким, а рост кристаллов также будет достаточно контролируемым.



Рис. 105. Схема синтеза наночастиц сплава CoPt восстановлением спиртом

В таблице 12 показаны величины размера наночастиц золота по данным разных методов – рассеяния света на двух длинах волн, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Меняя условия процесса с одним и тем же восстановителем можно получать частицы разного размера. Вместе с тем было найдено, что восстановитель влияет не только на размер, но и форму частиц золота. Например, при использовании лимоннокислого натрия или пероксида водорода в качестве восстановителя получают частицы

формы, близкой к сферической. При восстановлении гидроксиламинном получают нанокристаллы хорошо ограненные кубические кристаллы с гранями {100}, а при восстановлении лимонной кислотой – тонкие пластинки тригональной симметрии. Вероятно, этим объясняется различие в размерах нанокристаллов, определенных разными методами.

Таблица 12.

Размер наночастиц золота (нм), полученных при использовании разных восстановителей

Восстановитель	Рассеяние света		Дифракция	СЭМ
	436 нм	546 нм		
Лимоннокислый натрий	29	29	18	18
Пероксид водорода	25	23	15	16
	31	31	19	20
Гидроксиламин гидрохлорид			38	23
Лимонная кислота	24	23		12
Оксид углерода (II)	9	7	9	5
	15	15	10	8
	19	18	13	12
Фосфор			14	8
			21	16
			30	26
			37	36

Сила восстановителя может быть охарактеризована величиной стандартного восстановительного потенциала. Рисунок 106 показывает как сила восстановителя влияет на размер частиц палладия при его восстановлении его из нитрата. Эта зависимость может быть объяснена тем, что при применении сильного восстановителя пересыщен-

ние велико и в растворе возникает большое число зародышей и палладий скоро исчерпывается и получаются частицы малого размера.

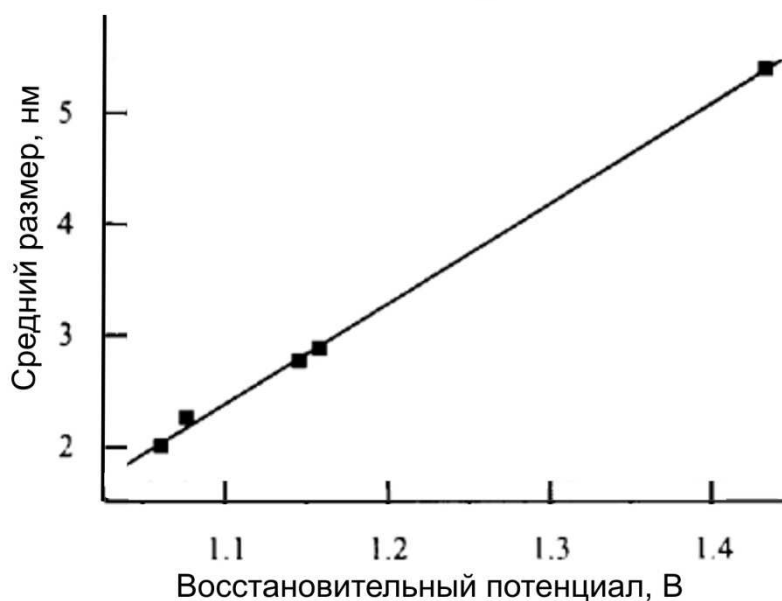


Рис. 106. Зависимость размера наночастиц палладия от восстановительного потенциала восстановителя

Влияние полимерного стабилизатора на характеристики наночастиц металлов зависит от момента времени, когда молекулы стабилизатора вводятся в реакционную среду. Присутствие стабилизатора на стадии возникновения и роста зародышей оказывает существенное влияние на процесс из-за сильной адсорбции на поверхности наночастицы. Полное заполнение поверхности наночастицы молекулами стабилизатора затрудняет также диффузию атомов металла к поверхности роста из объема раствора. Кроме того, полимер может участвовать в химических реакциях. Например, поливинилпирролидон является слабой кислотой, и при добавлении в реакционную смесь часть его связывается с ионами гидроксила. При этом эффективная концентрация стабилизатора уменьшается, а pH среды уменьшается.

Адсорбция полимера на поверхности наночастиц металлов может быть также разной силы на разных кристаллографических плоскостях кристалла. Поэтому стабилизатор, добавленный в исходную реакционную смесь, может оказывать влияние на форму образу-

щихся наночастиц. Форма наночастиц зависит не только от состава стабилизатора, но и от его концентрации.

Распределение кристаллов по размерам зависит от скорости роста зародышей. Зародыши могут расти по двум основным механизмам. Первый механизм включает в себя диффузию атомарных частиц металла к поверхности роста как самую медленную стадию. Вторым механизмом роста предполагается агрегацию наночастиц, а не атомов. Рост кристаллов через агрегаты предполагает более широкое распределение образующихся частиц по размерам.

Характер распределения по размерам может быть охарактеризован несколькими параметрами. Прежде всего, это среднеарифметический размер частиц r_1 , выражение для которого может быть записано в виде:

$$r_1 = \frac{\sum r_i}{N_\infty} \quad (5.13)$$

Здесь и далее N_∞ общее число частиц в системе. Среднекубический r_3 размер вычисляется по уравнению:

$$r_3 = \sqrt[3]{\frac{\sum r_i^3}{N_\infty}} \quad (5.14)$$

Наконец среднегармонический радиус r_h описывается уравнением:

$$r_h = \frac{N_\infty}{\sum \frac{1}{r_i}} \quad (5.15)$$

Отношения этих радиусов характеризуют вид распределения частиц по размерам. Соответствующие характеристики размера частиц:

$$\mu_1 = \frac{r_3}{r_h}; \quad \mu_3 = \frac{r_1}{r_3} \quad (5.16)$$

Соотношение между этими параметрами зависит от механизма роста. Если нанокристаллы растут путем присоединения отдельных атомов или близких к ним по размеру частиц, то $\mu_1 = \mu_3 = 1$, в то время как при коагуляции наблюдается более широкое распределение частиц по размерам и для них $\mu_1 > 1.25$ $\mu_3 < 0.95$. Примеры таких распределений приведены на рисунке 107 для наночастиц серебра полученных восстановлением этанолом в среде сверхкритического диоксида углерода при хороших (80 °С и 345 Бар, точечная линия) и плохих (80 °С и 207 Бар, сплошная линия) условиях в растворителе для роста нанокристаллов. При хороших условиях частицы меньше, а распределение по размерам уже.

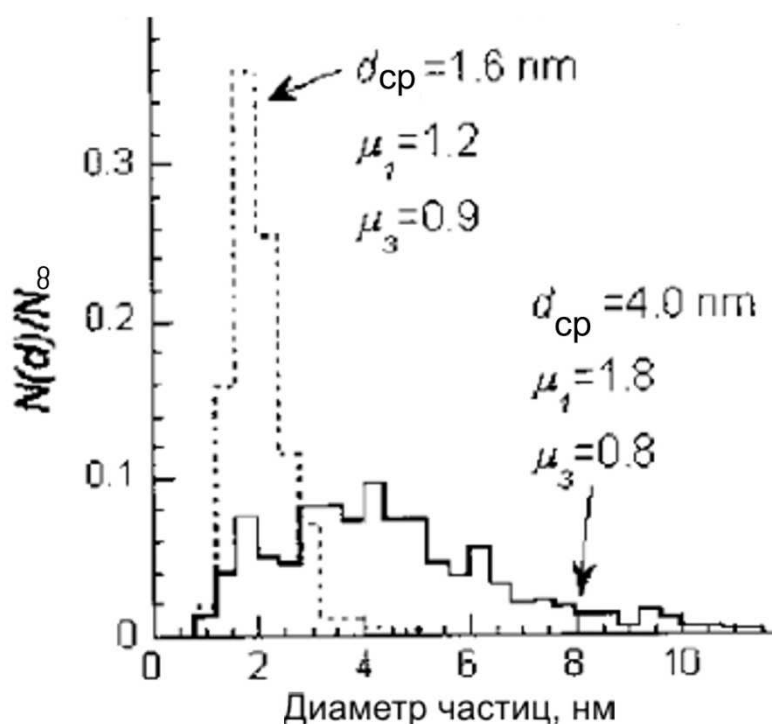


Рис. 107. Пример распределения по размерам наночастиц серебра, полученных восстановлением в разных условиях, используя сверхкритический CO₂ как растворитель

Для уменьшения скорости восстановления и, соответственно, большего значения пересыщения можно использовать двухфазный способ синтеза, когда восстановитель и окислитель находятся в раз-

ных фазах. Для этого могут использоваться растворы в двух фазах – например, воде и органическом растворителе, несмешивающемся с водой. На рисунке 108 приведен пример восстановления золота борогидридом натрия

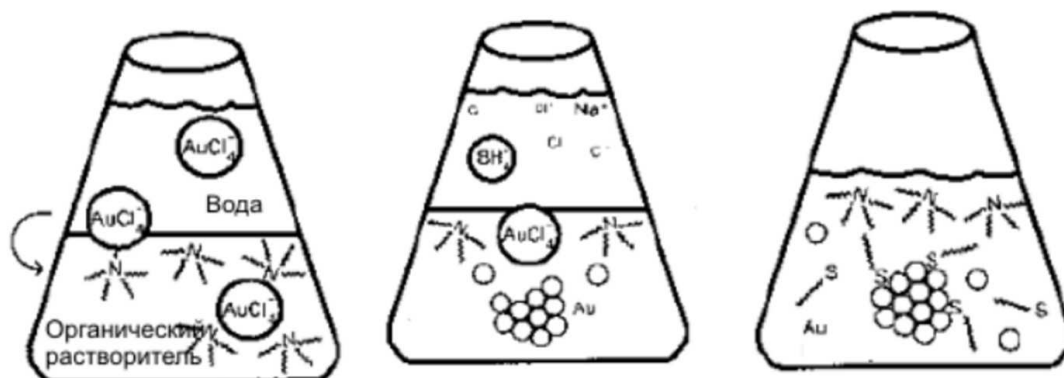
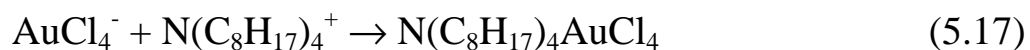


Рис. 108. Схема двухфазного метода синтеза наночастиц золота

Сначала готовят водный раствор аурахлороводородной кислоты и раствор органического лиганда-комплексобразователя, например, четвертичной аммониевой соли в органическом растворителе не смешивающемся с водой, но в котором хорошо растворяется комплекс золота. При сливании двух растворов образующийся комплекс золота переходит в органическую фазу.



Далее к водному раствору добавляется борогидрид натрия, который растворим только в воде. Реакция восстановления золота борогидрид ионами происходит только на поверхности раздела фаз и потому она медленная. Образующиеся наночастицы золота стабилизируются додекантиолом и остаются в органической фазе. Этот метод применялся также для синтеза наночастиц серебра и палладия.

5.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСТРУКТУР

В данном разделе будут рассматриваться электрохимические методы получения наночастиц из растворов на подложках или в виде коллоидных растворов наночастиц или их агрегатов. Основное внимание будет уделяться общим принципам методов, которые будут иллюстрироваться конкретными примерами. Преимущество электрохимического способа восстановления наночастиц состоит в возможности управления скоростью процесса путем изменения величины тока или приложенного напряжения. Это дает возможность с помощью величин тока и напряжения задавать размеры получаемых наночастиц и их количество.

Наибольшее распространение получило электрохимическое осаждение наночастиц металлов на подложках из высокоориентированного пиролитического графита. Его преимуществом является атомно гладкая поверхность в виде террас размером в несколько мкм, разделенных ступенями высотой порядка 0,35 нм. Поверхность графита химически инертна и может выдерживаться в обычной атмосфере без опасности стать сильно загрязненной. Эта поверхность часто используется для калибровки сканирующих туннельных и атомно силовых микроскопов. АСМ изображение должно воспроизводить гексагональную атомную упаковку пирографита с межатомным расстоянием 0,246 нм. При этом должны быть видны три из шести атомов углерода. Гладкость поверхности пирографита отличает его от других видов графита – стеклоуглерода или аморфного углерода. В качестве подложки можно использовать также кремний *n*-типа проводимости.

Электрохимическая ячейка состоит из рабочего катода, например полированного пирографита, противоэлектрода большой площади, выполненного обычно из благородного металла, и электрода сравнения (рис. 109). Ячейка подключается к потенциостату для того, чтобы обеспечить требуемый закон изменения во времени потенциала катода или величины тока. Может использоваться режим постоянного по-

тенциала катода ($E = \text{const}$) или линейной развертки потенциала ($E = E_0 - (dE/dt) \times t$) Обычно в эксперименте записывается ток как функция времени. Интегрированием этой зависимости можно найти количество электричества, пропущенного через ячейку и, соответственно, количество восстановленного металла с точностью до значения выхода по току. В гальваностатическом режиме величина тока поддерживается постоянной, изменение потенциала может быть записано как функция времени. В этом случае реализуется постоянный поток ионов к разряжаемой поверхности и постоянная скорость их разряда.



Рис. 109. Ячейка для электроосаждения наночастиц металлов

Явление образования наночастиц при электровосстановлении металлов можно наблюдать при пропускании короткого импульса тока (10 – 100 мс) при большом перенапряжении, порядка 500 мВ через раствор соли металла невысокой концентрации, порядка 0,001 моль/л. Количество металла, которое при этом восстанавливается, соответствует толщине менее моноатомного слоя. При восстановлении серебра на поверхности графита образуются порядка 10^{10} наночастиц серебра на 1 см^2 поверхности электрода. Наночастицы образуются не-селективно относительно дефектов поверхности электрода – на ступеньках и на атомарно гладкой поверхности. Аналогичным образом

могут быть получены наночастицы платины, золота, меди, кадмия, цинка и т. п. Пример наночастиц, образующихся при электровосстановлении платины, показан на рис. 110.

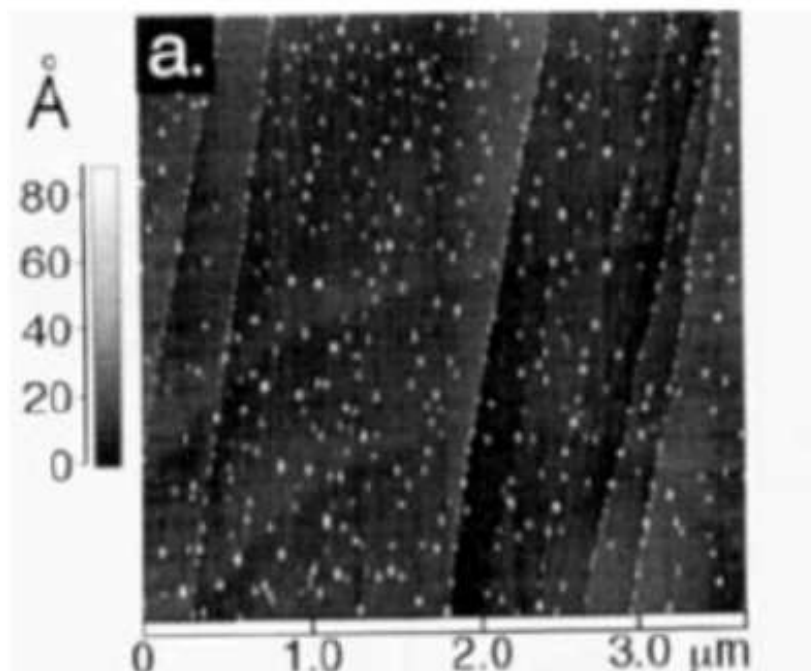


Рис. 110. Изображение наночастиц Pt на графите, полученное в атомно-силовом микроскопе. Условия получения: импульс тока длительностью 10 мс, заряд $4,84 \text{ пКл см}^{-2}$. Эквивалентная толщина слоя платины - 0.005 атомных слоев

Для всех металлов наблюдаются одни и те же закономерности. Образование зародышей происходит в первые миллисекунды импульса тока. С этой точки зрения процесс нуклеации является мгновенным. Измерения показывают, что после первого возникновения центров кристаллизации плотность центров далее практически не меняется.

Однородность распределения частиц по размерам ухудшается с ростом длительности импульса тока и, соответственно, с ростом среднего размера частиц. На рисунке 111 приведены экспериментальные значения размеров частиц платины при электровосстановлении.

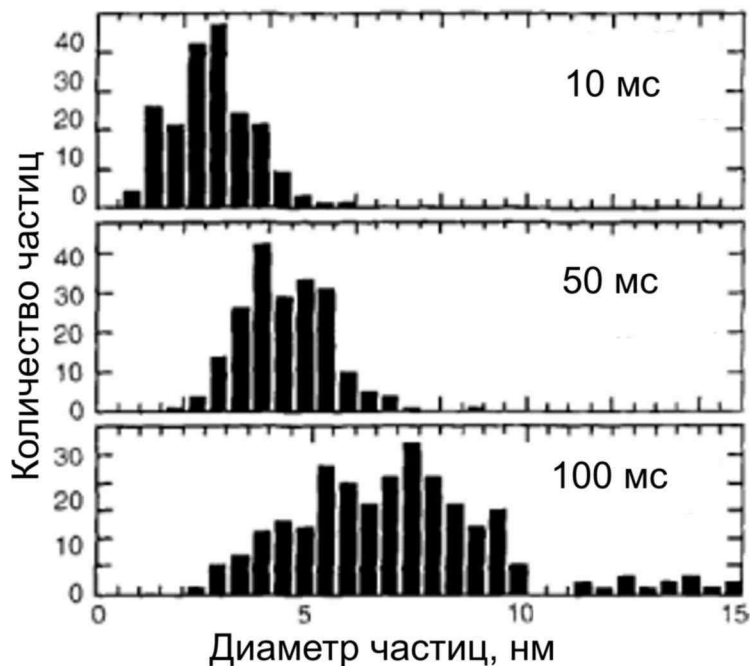


Рис. 111. Распределение по размерам частиц платины, полученных электровосстановлением при трех длительностях импульсов тока

Наименьшие нанокристаллы платины были получены при длительности импульса, 10 мс. Частицы имели средний диаметр около 2,5 нм. Среднеквадратичное отклонение, которое можно рассматривать как характеристику распределения частиц по размерам, составляет величину порядка 25%. В то же время для больших платиновых наночастиц, образующихся при длительности импульса 100 мс, частицы становятся очень неоднородными. Для частиц со средним размером 7,5 нм среднеквадратичное отклонение составляет порядка 50%.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при восстановлении других металлов.

Распределение по размерам становится более однородным при диффузионном контроле скорости роста металлов.

На рисунке 112 приведены результаты моделирования роста на катоде ансамбля наночастиц. В этой модели для 200 зародышей, распределенных упорядоченно или случайным образом на некоторой площади катода, изучался рост из бесконечного объема раствора. Процесс зародышеобразования считался мгновенным. Концентрация

ионов в растворе принималась настолько малой, что лимитирующей стадией роста кристаллов являлась диффузия ионов из раствора к поверхности разряда. Сначала принималось образование некоторого числа зародышей, распределенных по поверхности катода.

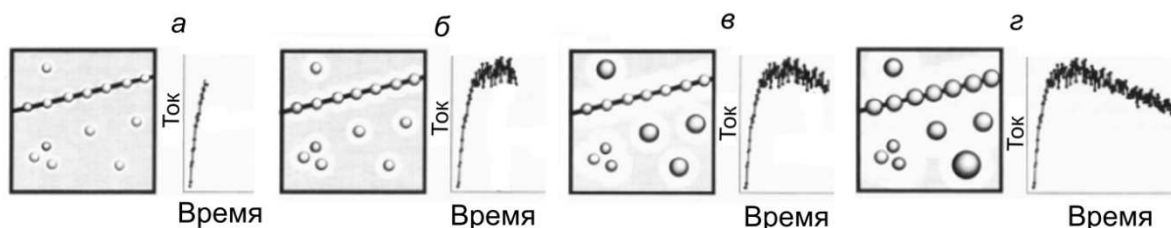


Рис. 112. Зависимость тока от времени роста зародышей (модель)

Прежде всего, отметим появление пика на зависимости тока от времени. Этот пик появляется в момент времени, определяемый коэффициентом диффузии ионов в растворе и расстоянием между соседними частицами. В первый момент времени рост каждой частицы происходит за счет диффузии катионов из области вблизи нее, и процесс роста не зависит от наличия близлежащих соседей. Время, в течение которого вокруг частиц образуется обедненный слой, равно

$$t_{\max} \approx x^2 / 2D \quad (5.18)$$

где x – среднее расстояние между частицами, D – коэффициент диффузии катионов в растворе.

При дальнейшем пропускании тока области вокруг соседних частиц, обедненные ионами, начинают перекрываться, и теперь взаимное положение частиц влияет на их рост. В результате происходит только диффузия из объема раствора в направлении перпендикулярном плоскости подложки. Величина тока в этом режиме будет уменьшаться во времени по диффузионному закону. Если частицы расположены на подложке случайным образом, то близкорасположенные частицы начнут в этом режиме расти медленнее, чем редко расположенные. Поэтому ширина распределения частиц по размерам зависит от распределения расстояний между зародышами. Согласно этим представлениям узкое распределение частиц по размерам дости-

гается только тогда, когда все зародыши находятся на одинаковых расстояниях друг от друга, т. е. расположены на подложке упорядоченно. Такое расположение зародышей противоречит природе процесса зародышеобразования, как флуктуационного процесса. Монодисперсность частиц может быть улучшена путем уменьшения скорости роста частиц до таких величин, при которых возможно естественное восстановление обедненного слоя. Вторая возможность улучшения монодисперсности системы состоит в создании условий для движения зародышей по поверхности подложки, так чтобы происходило постоянное изменение расстояний до ближайших соседей.

На рисунке 113 приведены экспериментальные зависимости тока и среднеквадратичного отклонения размера частиц от времени в течение прохождения импульса тока длительностью 5 мс.

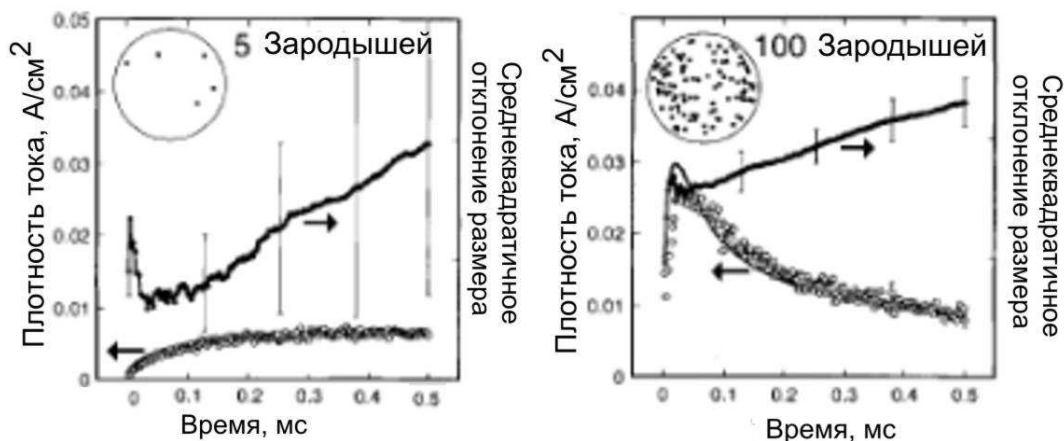


Рис. 113. Зависимость тока от времени восстановления наночастиц платины и среднеквадратичного отклонения размеров наночастиц

Видно, что пик на зависимости тока от времени отчетливо выражен при большой концентрации зародышей на подложке и отсутствует при высокой концентрации.

Образование обедненного катионами слоя вокруг наночастиц ответственно за характер распределения частиц по размерам. Размер этого обедненного слоя можно вычислить следующим образом. Принимая, что лимитирующей стадией реакции электровосстановления металла является диффузия катионов, зависимость концентрации ка-

тионов от расстояния r до поверхности частицы радиусом r_0 может быть записана в виде:

$$C(r) = C_{\infty} \left(1 + \frac{r_0}{r} \right) \quad (5.19)$$

где C_{∞} – концентрация катионов в объеме раствора. При этом принимается, что концентрация катионов на границе металл-раствор равна нулю. Согласно диффузионной кинетике зависимость радиуса частицы от времени описывается уравнением

$$r_0(t) = \frac{(2DC_{\infty}Mt)^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (5.20)$$

где D – коэффициент диффузии катионов, M – атомная масса металла и ρ – его плотность. Комбинируя уравнения (19) и (20) можно найти зависимость радиуса обедненного слоя от времени. Можно определить начало обедненного слоя r_d как расстояние r , при котором $C(r_d)/C_{\infty} = 0,95$. Согласно (19) $r_d = r_0/0,05$.

Время t_c , при котором обедненные слои соседних частиц перекрываются, зависит от расстояния между ними. Это отвечает условию равенства удвоенного радиуса обедненного слоя расстоянию между частицами $x = 2r_d + 2r_0$. Например, для гексагональной упаковки частиц:

$$t_c = \frac{1}{\sqrt{3}(42r_0)^2} = \frac{1}{\sqrt{3}(42)^2} \frac{\rho}{DC_{\infty}MN} = 3.27 \cdot 10^{-4} \frac{\rho}{DC_{\infty}MN} \quad (5.21)$$

где $N=2/\sqrt{3} x^2$ – концентрация частиц, $1/\text{см}^2$. Для серебра соотношение между областью независимого роста зародышей и областью перекрывания обедненных слоев графически представлено на рис. 114.

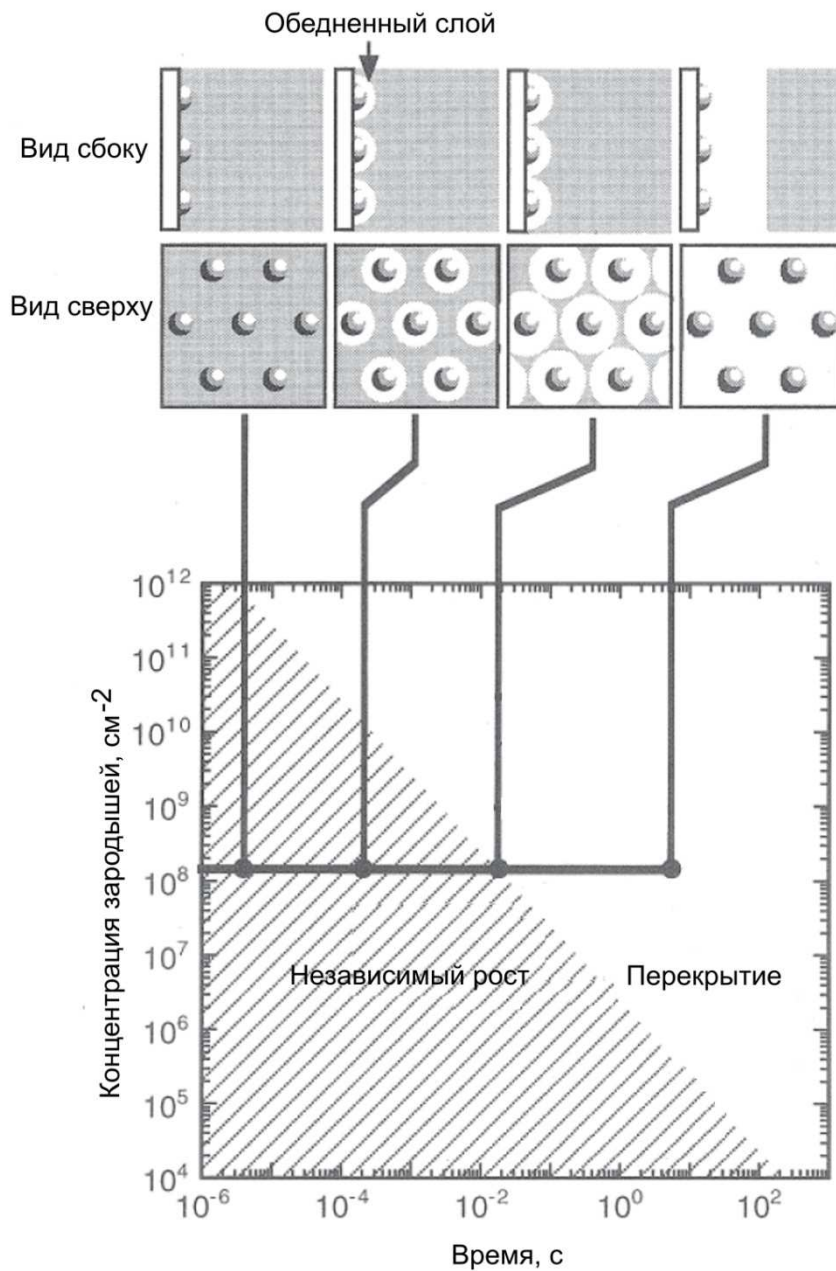


Рис. 114. Зависимость критического времени перекрытия обедненных слоев от плотности зародышей

Результаты рассмотрения механизма роста наночастиц показывают, что дисперсия по размерам зависит, прежде всего, от взаимного расположения зародышей и их концентрации. Очевидно, что для получения наночастиц с узким распределением по размерам следует добиваться упорядоченного расположения зародышей на поверхности подложки. При условии, что расстояние между соседними частицами

одинаково для всех частиц, условия роста будут одинаковы, и их размер будет меняться во времени одинаковым образом. Однако создание условий для зарождения кристаллов только в определенных точках подложки реализовать в эксперименте чрезвычайно трудно, или даже невозможно.

В реальном эксперименте, когда зародыши металлов возникают на подложке в случайных местах, следует создавать условия для минимизации взаимного влияния наночастиц на рост друг друга. В принципе возможны два подхода. Первый подход основывается на образовании малой концентрации зародышей на начальной стадии электровосстановления металла, второй – уменьшение скорости роста зародышей до значений, при которых диффузия катионов не будет лимитирующей стадией процесса осаждения металла.

Если диффузия не является самой медленной стадией процесса, концентрация катионов вблизи поверхности наночастицы не равна нулю. В этих условиях радиус обедненного слоя обратно пропорционален $(C_{\infty} - C_s)$.

Наконец, в ряде случаев возможен и третий подход. Он основан на том, что зародыши металлов возникают не на подложке, а в растворе вблизи нее. Зародыши подвержены броуновскому движению и в среднем находятся все в одинаковых условиях. Схематически эти подходы вместе с обычным процессом электровосстановления изображены на рис. 115.

При импульсном нанесении применяют последовательность отрицательных импульсов длительностью около 10 мс разделенных длительным промежутком времени, порядка 1 с, в течение которого цепь разомкнута. В этом варианте средняя скорость роста уменьшается до значений, при которых диффузия катионов не является лимитирующей стадией. Это исключает взаимное влияние наночастиц на процесс их роста и позволяет получать частицы с узким распределением по размерам.

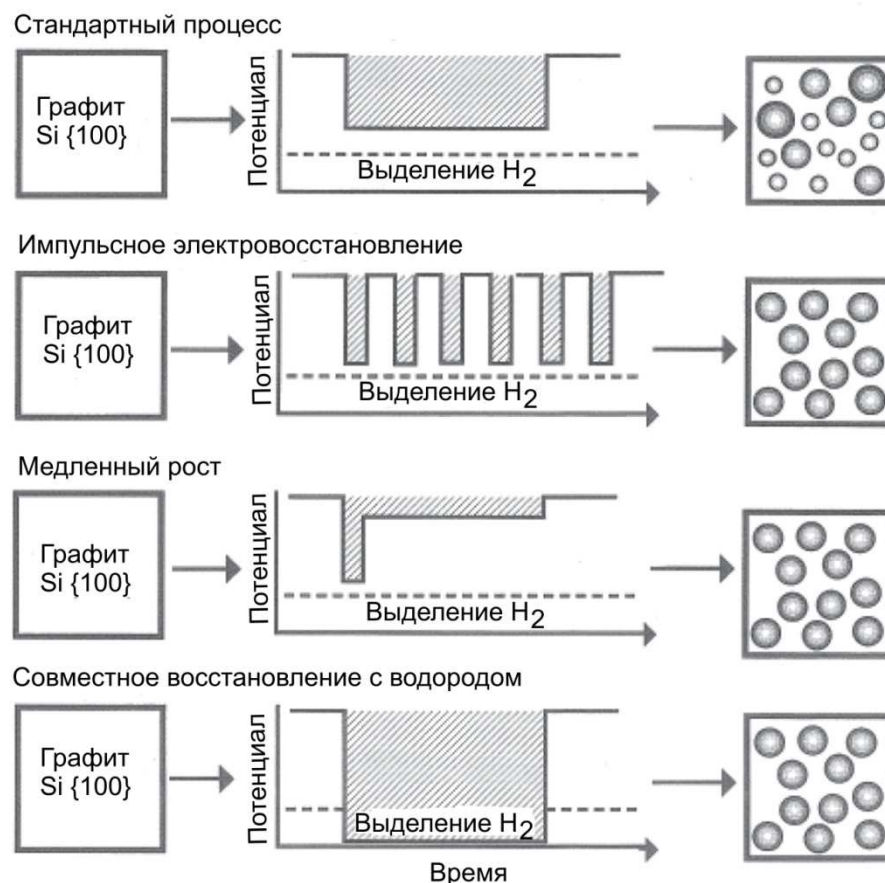


Рис. 115. Способы электровосстановления металлов и характер образующихся наночастиц

Способ медленного роста выражается в том же самом эффекте, что и способ импульсного электровосстановления. Однако он имеет существенное преимущество. Процесс электроосаждения происходит при низком значении перенапряжения (пересыщения), при котором скорость образования зародышей пренебрежимо мала. Низкое значение скорости осаждения снимает проблему перекрывания обедненных слоев вокруг наночастиц. Эксперимент показывает, что при данном способе плотность наночастиц на два порядка ниже, чем при других способах электровосстановления. Поэтому реальная длительность процесса при низкой скорости роста не слишком сильно отличается от длительности процесса получения наночастиц импульсным осаждением.

Совместное выделение металла с водородом происходит при приложении к катоду потенциала столь отрицательного, что одновре-

менно с выделением металла на катоде происходит выделение водорода. Для водных растворов это значение равно от $-1,5$ до $-2,0$ В относительно стандартного водородного электрода. Опыт с никелем показывает, что при совместном выделении с водородом никелевые наночастицы характеризуются узким распределением по размерам. Особенностью процесса является то, что в результате проведения процесса образуются поликристаллические наночастицы. Размер нанокристаллов составляет порядка 2 нм при размере частиц более 100 нм. Роль пузырьков водорода сводится к тому, что при их росте и движении раствор вокруг наночастиц никеля перемешивается, уменьшая толщину обедненного слоя. Этот эффект особенно заметен на таких металлах как никель и платина, на которых перенапряжение выделения водорода мало и водород образуется не на подложке а на наночастицах. Малые частицы металла могут увлекаться пузырьками водорода и двигаться вдоль подложки. Эффект увлечения существен для малых частиц, которые затем могут образовывать агрегаты.

5.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОНИТЕЙ

Металлические нанонити представляют интерес с точки зрения миниатюризации электронных приборов. Применения включают в себя соединения для наноэлектроники, магнитные устройства, химические и биологические сенсоры. Диаметр нанонитей может меняться от одного атома до нескольких сотен нанометров, а длина – от нескольких атомов до нескольких микрометров. Поскольку отношение длины к диаметру меняется в широких пределах, в литературе эти объекты называют по разному: нанонити, наностержни, нанопроволоки, наноконтакты.

С точки зрения электрических свойств нанонити могут быть разделены на две группы – классические и квантовые нити. Электроперенос классических нитей описывается классическим соотношением

$$G = \sigma \frac{A}{l} \quad (5.22)$$

где G – проводимость нити, l и A – длина и площадь сечения нити, σ – удельная проводимость металла. Классическое поведение имеет место в том случае, когда длина нити много больше длины свободного пробега электрона, а ширина – много больше длины волны электрона. Первое условие означает, что электроны проводимости испытывают множество столкновений с фононами, примесями и дефектами, когда движутся вдоль нити. Второе условие означает отсутствие пространственных квантовых ограничений для электрона. Для типичного металла, например, меди при комнатной температуре, длина свободного пробега составляет несколько десятков нм, а длина волны – доли нм, порядка размера атома. Поэтому большинство металлических нитей показывают классическое поведение, несмотря на их нанометровый размер.

Когда длина нити меньше длины свободного пробега, электронный перенос в ней – баллистический. Если диаметр сравним с длиной волны электрона, квантование состояний становится существенным. Проводимость квантовой системы между двумя макро электродами описывается уравнением Ландау

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j=1}^N T_{ij} \quad (5.23)$$

где e – заряд электрона, h – постоянная Планка, T_{ij} – вероятность пропускания электрона из i -ой моды на одной стороне нити в j -ую моду на другой стороне. Суммирование ведется по всем квантовым модам и j – общее число мод с ненулевой вероятностью перехода, которое определяется числом стоячих волн в самой узкой части нити. Таким образом, проводимость такой нити квантована.

Мы рассмотрим несколько методов получения нанонитей металлов, которые можно разделить на электрохимические и восстановление из растворов.

Основной метод получения классических нанонитей – использование цилиндрических нанопор как матриц. При нанесении металла в нанопору диаметр нанонити равен диаметру поры. Существует много способов заполнения пор металлом, но среди них только электрохимический является наиболее общим и универсальным. Критической стадией является изготовление нанопористой матрицы. Примеры матриц – оксид алюминия. Получение нитей в пористом оксиде алюминия рассматривалось выше, в разделе 2.2. В данном разделе мы рассмотрим только применение трековых мембран и двухблочных полимерных материалов. Эти материалы содержат большое число прямых цилиндрических нанопор с узким распределением диаметра.

Трековые мембраны (рис. 116). Когда заряженные частицы (ядра), выходящие из источника (например, ускорителя), проходят через материал, они оставляют в нем след (трек) радиационно поврежденного материала. Ширина трека в таких материалах, как слюда, составляет около 2,5 нм. Трек может быть далее селективно протравлен, например, в растворе плавиковой кислоты из-за того, что радиационно поврежденный материал растворяется гораздо быстрее, чем неповрежденный. В результате травления в слюде образуются цилиндрические поры, случайно распределенные по поверхности слюды, но имеющие одинаковый размер и длину, равную толщине пластинки слюды. Диаметр пор зависит от времени травления и для слюды он составляет от 8 до 40 нм.

Наибольшее применение получили трековые мембраны, изготовленные на основе полимерных материалов – поликарбоната и полиэфиров. Для проявления пор в поликарбонате используется раствор щелочи. Мембраны с размером пор до 10 нм являются коммерчески доступными. Важным преимуществом полимерных мембран над слюдяными является возможность регулирования их смачиваемости. Второе их преимущество состоит в простоте последующего их растворения после изготовления нанонитей. Недостатком трековых мем-

бран является случайное распределение пор по поверхности и недостаточная их параллельность.

Абсолютно одинаковые поры со строго определенной геометрией могут быть получены облучением и последующим травлением монокристалла слюды. Такая однородность размеров нанонитей нужна, например, при применении их в качестве магнитных сред.

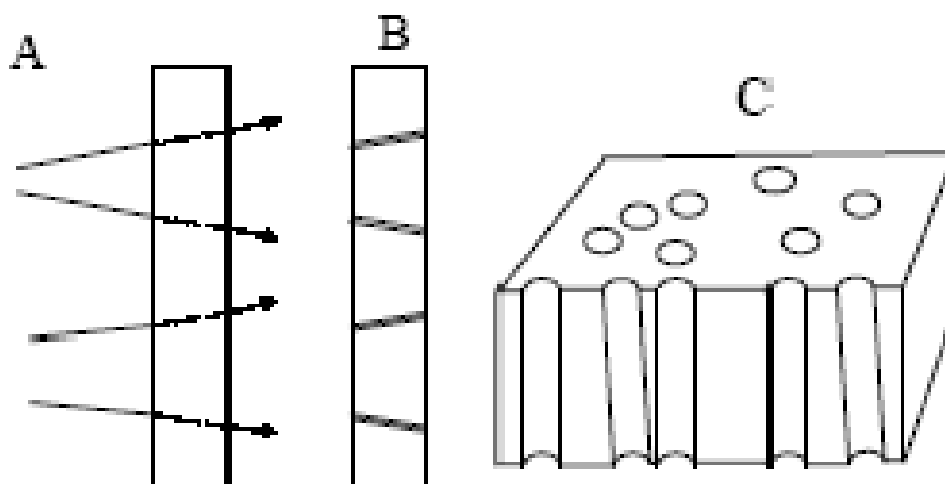


Рис. 116. Схема получения трековых мембран. (А) Треки высокоэнергетических частиц (ионов). (В) Нанопоры, образующиеся после травления. (С) Вид мембраны сверху

Другие мембраны. Мембраны с ультравысокой плотностью пор с высоким аспектным отношением могут быть изготовлены на основе блоксополимеров. Метод основан на самосборке несовместимых блоков сополимера в хорошо упорядоченную структуру молекулярных размеров. Блок-сополимеры состоят из длинных цепочечных молекул, построенных из двух различных мономеров, скажем, А и В. Они группируются в блоки. Блоки могут быть несовместимыми друг с другом и разделяются на области (домены), обогащенные А и В. В зависимости от длины и взаимодействия внутри и между блоками домены могут образовывать периодически расположенные сферы, цилиндры, слои и другие структуры. Типичный период повторения структур составляет от 10 до 100 нм. Некоторые авторы научились изготавливать нанопоры, используя блок-сополимеры, построенные

из ПММА и полистирола. Молекулярная масса и объемная доля полистирола выбираются такими, что сополимер самособирается в 14 нм цилиндры ПММА гексагонально упакованные в полистирольной матрице с постоянной решетки 24 нм. Цилиндры ПММА ориентированы параллельно с помощью электрического поля, приложенного во время нагревания сополимера выше его температуры стеклования. Мощное жесткое ультрафиолетовое облучение разрушает ПММА и одновременно поперечно сшивает полистирол. При промывании уксусной кислотой ПММА селективно удаляется, и в результате получается полистирольная пленка с упорядоченными нанопорами.

Привлекательной особенностью мембран на основе блок-сополимеров является их совместимость со стандартной литографической техникой и их можно использовать для получения многослойных устройств.

Электрохимическое восстановление металла в порах. Зависимость тока от времени при получении нанонитей состоит из трех участков (рис. 117). Первый участок отвечает нанесению металла внутри поры и длится до тех пор, пока вся пора не будет заполнена металлом. На этой стадии величина тока постоянна при постоянном потенциале и прямо пропорциональна площади поверхности металла в порах. Тем не менее, из-за ограничений связанных с узостью пор, диффузия ионов металла из раствора затруднена.

После того как пора будет полностью заполнена металлом, металл растет вне пор и образует полусферические чаши на поверхности мембраны. Этот промежуток времени соответствует второму участку. Из-за того, что площадь контакта металла с раствором быстро растет со временем, на этом участке наблюдается быстрый рост тока.

Когда чашки смыкаются друг с другом, на поверхности растет сплошная пленка металла и величина тока становится постоянной, зависящей от общей плотности мембраны. Это – третий участок зависимости тока от времени. Если требуется получить свободные нанонити процесс должен быть остановлен на первом участке.

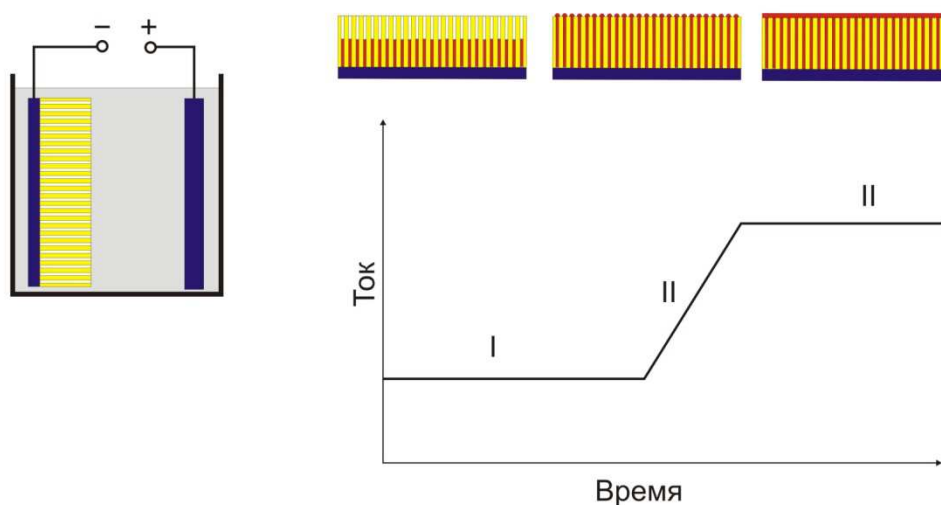


Рис. 117. Схема процесса электровосстановления металла в пористой матрице и зависимость тока в ячейке от времени электролиза

В действительности зависимости тока от времени не всегда так ясно демонстрируют эти участки. На первом участке ток может меняться во времени, если поры не параллельны друг другу и имеют некоторое угловое распределение. Это означает, что поры имеют разную длину. Вторая причина непостоянства тока может заключаться в разной степени смачиваемости разных пор. Проблема смачиваемости более существенна для маленьких пор. Для полимерных мембран решение проблемы может состоять в обработке пор хорошо смачиваемым полимером, например, поливинилпирролидоном или добавлением к электролиту этанола или метанола. Рекомендуется также процесс нанесения проводить в ультразвуковой ванне для улучшения условий перемешивания.

После нанесения металла матрицу нужно удалить травлением в подходящем растворе. Например, поликарбонат легко удаляется метиленхлоридом, оксид алюминия – 0,1 М раствором щелочи.

Металлические нанонити можно получить также электрохимическим нанесением металла на одномерные объекты, например, углеродные нанотрубки или молекулы ДНК. В данном случае металл осаждается на внешнюю поверхность наноструктуры.

В отличие от пористых матриц, при осаждении на одномерную структуру диаметр получаемой металлической нанонити может регулироваться количеством осаждаемого металла. После нанесения металла матрица может быть удалена. При этом могут получаться как нанонити, так и нанотрубки.

Нанонити металлов на нанотрубках могут быть получены двумя способами. В первом способе наночастицы золота адсорбируются вдоль поверхности нанотрубок. После термообработки ансамбль нанокристаллов превращается в поликристаллическую нить длиной в несколько мкм. Таким образом, были получены нанонити других металлов, а также сверхпроводящих сплавов Mo-Ge.

Второй способ пригоден только для получения нанонитей золота и платины. Восстановительный потенциал этих металлов много выше, чем одностенных нанотрубок. Поэтому эти металлы самопроизвольно восстанавливаются нанотрубками с образованием металлов. Скорость реакции зависит от проводимости исходных нанотрубок, что указывает на электрохимический механизм восстановления металлов. Этот способ отличается от других способов нанесения из раствора тем, что для его реализации не требуется введения в раствор восстановителя. Удалением остатков нанотрубок нагреванием могут быть изготовлены золотые трубчатые нити с внешним диаметром порядка 10 нм (рис. 118).

Молекула ДНК является удобной матрицей для синтеза нанонитей благодаря ее малой ширине, возможности регулировать длину и специфическим химическим свойствам. Синтез палладиевых нанонитей, например, проводится в две ступени. Сначала ДНК вымачивают в растворе ацетата палладия. Затем к раствору добавляют восстанавливающий агент, например диметиламинборан, который восстанавливает ионы Pd до металла. Если время восстановления короткое, образуются индивидуальные кластеры металла диаметром 3 – 5 нм. Увеличивая время восстановления можно получить агрегаты кластеров и квазинепрерывные нанонити. В качестве матрицы можно использо-

вать как молекулы ДНК в растворе, так и молекулы, иммобилизованные на поверхности.

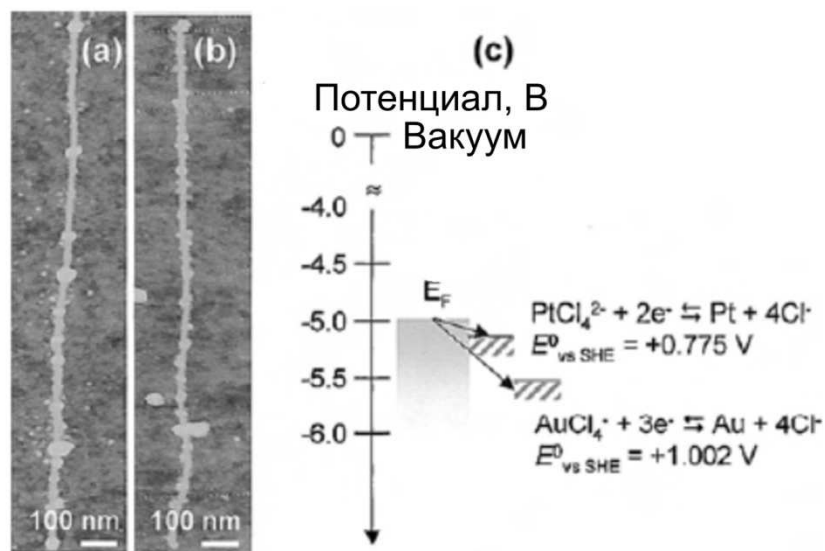


Рис. 118. Изображения в АСМ металлических наночастиц, осажденных на одностенных углеродных нанотрубках (а) Au получено погружением в раствор Au^{3+} на 3 мин; (б) Pt получено погружением в раствор Pt^{2+} на 3 мин; (с) Соотношение уровня Ферми углеродных нанотроек и электродного потенциала металлов. (Huixin He, Non-gjian J. Tao. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires // In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 2. American Scientific Publishers. 2004 p.755-772)

Электрохимическим методом можно получить и более сложные структуры. Молекула ДНК выдерживается в растворе, содержащем ионы серебра. Ионы серебра сильно адсорбируются на ДНК. Они восстанавливаются до декорирующих наночастиц с помощью сильного восстановителя – щелочного раствора гидрохинона. На заключительной стадии наночастицы серебра «проявляются» в нанонити с помощью стандартного фотографического способа усиления.

Исходные молекулы ДНК могут быть также иммобилизованы между электрическими контактами, расстояние между которыми равно от 10 до 20 мкм. Нанонити, полученные восстановлением металла

на молекуле ДНК, обладают высоким сопротивлением, поскольку на самом деле они построены из индивидуальных наночастиц.

Механический метод основан на механическом разделении двух электродов, находящихся в контакте. Во время разделения электродов вследствие действия сил притяжения между металлами образуется горлышко. Прежде чем порваться, оно утончается до атомарного размера. Один из способов – использование сканирующего туннельного микроскопа. Острие микроскопа вдавливаются в металлическую подложку, а затем поднимается. На рисунке 119 приведена схема метода и изменение проводимости при подъеме золотого наконечника из золотой подложки.

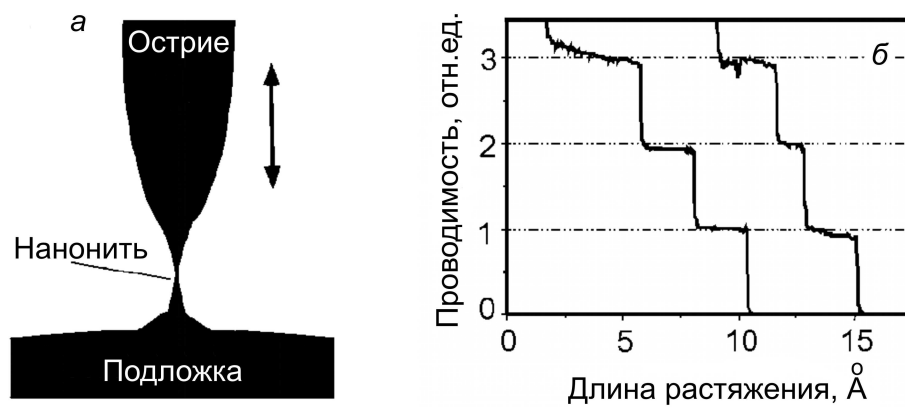


Рис. 119. Схема получения квантовой нанонити и зависимость проводимости нити от длины ее растяжения

Проводимость нити меняется ступенчатым образом. Величины проводимости после скачка относятся друг к другу как целые числа, что является признаком квантования. Наблюдения, основанные на статистической обработке многочисленных результатов для многих металлов, ясно показывают, что металлические нанонити могут быть описаны как потенциальный ящик для свободных электронов. Скачкообразные изменения проводимости при растяжении нити соответствуют скачкообразному изменению структуры от одной к другой.

Другой способ изготавливать квантовые нити основан на использовании механически контролируемого разрыва перемычек. Метод позволяет получать более чистую от трещин поверхность, чем

СТМ. Преимущество механических методов состоит в возможности быстрого создания большого числа образцов, для того, чтобы иметь статистически достоверные результаты. Однако метод позволяет в каждом случае получать только одну изолированную нить, что не подходит для использования их в устройствах

Проводящий наконечник атомно силового микроскопа может быть использован также для электрохимического травления с целью получения нанонитей. Например, алюминиевые нанонити могут быть получены анодным окислением пленки алюминия на кремниевой подложке. Исходная пленка шириной 1 мкм окислением ее краев может быть превращена в нить шириной 40 нм и длиной 500 нм. Процесс полностью аналогичен анодному окислению макрообъектов. Преимущество этого метода заключается в возможности контроля процесса образования нити путем измерения ее сопротивления. Применение атомно силового микроскопа как инструмента для получения нанонитей позволяет получать и исследовать квантовые нити.

Более простой метод, не требующий сложной установки, основан на самоограниченном травлении-осаждении металла. Для его осуществления требуется пара электродов с относительно большим межэлектродным расстоянием, погруженная в электролит. Когда к электродам прикладывается внешнее напряжение, атомы металла растворяются на аноде и осаждаются на катоде. Травление происходит на всей поверхности анода, а нанесение металла происходит на наиболее острой части катода, где напряженность поля и концентрация ионов металла максимальны. По ходу процесса зазор между электродами уменьшается и исчезает в момент, когда формируется точечный контакт между двумя электродами.

ГЛАВА 6. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

6.1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Метод молекулярного наслаивания обладает уникальными возможностями в тех случаях, когда необходимо нанести покрытие постоянной толщины на поверхность сложной формы, например, в глубокие отверстия и канавки. При правильном выборе параметров процесса покрытие толщиной в несколько атомных слоев полностью свободно от проколов (разрывов сплошности). Поэтому молекулярное наслаивание входит в число методов, предназначенных для нанесения оксидов с высокой диэлектрической проницаемостью для полевых транзисторов, барьерных слоев для диффузии меди, слоев для конденсаторов, барьерные слои для диффузии газов и т. д. В течение длительного времени производители оборудования для электронной промышленности практически игнорировали этот метод. В последние годы в связи с развитием нанотехнологий началось быстрое развитие этого метода и встраивание его в промышленные производства.

Метод молекулярного наслаивания основан на идее, что твердое вещество может быть синтезировано путем контролируемой сборки его из более простых атомных или молекулярных единиц. Он был впервые реализован В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым в 1964 году. Этот метод был заново «открыт» Сунтолой в 1974 г., который назвал его методом атомной послойной эпитаксии. С тех пор метод многократно предлагался в разных вариантах для синтеза разных веществ и структур, и из-за этого он получил еще несколько названий, наиболее часто применяемые из них, приведены в табл. 13. В настоящее время, вероятно, основным названием метода в зарубежной литературе является атомное послойное нанесение (ALD).

Основное требование к процессу химической сборки твердого тела – подобрать условия, при которых процессы хемосорбции частиц на поверхности роста будут необратимы. Примером такой необрати-

мой адсорбции является, например, адсорбция хлорсиланов на поверхности гидратированного диоксида кремния



Помимо замещения атома водорода на триметилсиланил эту реакцию можно рассматривать как реакцию достраивания кремнекислородного каркаса на один слой. В методе химической сборки вместо однократной необратимой сорбции применяют многократную необратимую хемосорбцию.

Таблица 13.

Наименования метода молекулярного наслаивания

Русское наименование	Английское наименование	Аббревиатура
Молекулярное наслаивание, химическая сборка	Molecular layering, Chemical assembly	ML
Молекулярная послойная эпитаксия	Molecular layer epitaxy	MLE
Атомная послойная эпитаксия	Atomic layer epitaxy	ALE
Атомное послойное испарение	Atomic layer evaporation	ALE
Атомный послойный рост	Atomic layer growth	ALG
Атомное послойное нанесение	Atomic layer deposition	ALD

Первый процесс молекулярного наслаивания был реализован на примере нанесения диоксида титана на силикагель в виде следующей последовательности реакций хемосорбции:

Реакция 1:



Реакция 2:



Реакция 3:



При многократном повторении реакций 2 и 3 на поверхности силикагеля выращивают слой диоксида титана.

Очевидно, что толщина слоя будет пропорциональна числу циклов наслаивания, если только реакции хемосорбции необратимы и протекают в каждом цикле до конца. Для примера, на рис. 120 приведена зависимость толщины диоксида кремния от числа циклов наслаивания, которое выполнялось последовательной хемосорбцией на кремниевой подложке SiCl_4 и H_2O . Первоначальная гидратация кремния осуществлена обработкой в парах воды при 180 и 500 °С.

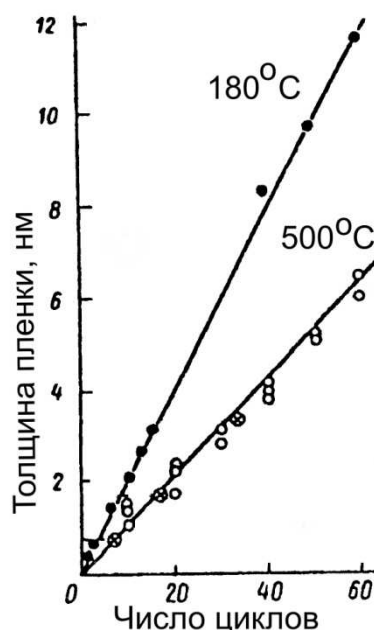


Рис. 120. Зависимость толщины слоя диоксида кремния на кремнии от числа циклов наслаивания. На кривых указана температура обработки кремния в парах воды

Тангенс угла наклона прямой на рис. 120 при температуре гидратации 180 °С равен 0,19 нм/цикл, что согласуется с размером кремнекилородного тетраэдра SiO_4 в структуре кремнезема. Плотность пленки равна 2,1 г/см³, что также согласуется с плотностью кремнезема.

При высокой температуре гидратации гидроксильные группы на поверхности кремния, по-видимому, не образуют сплошной пленки, и среднее изменение толщины слоя за цикл меньше, чем толщина монослоя кремнезема.

В соответствии с приведенным примером в общем виде процесс молекулярного наслаивания может быть представлен как совокупность четырех повторяющихся стадий (рис. 121):

Стадия № 1. Хемосорбция компонента А – самопроизвольный необратимый процесс.

Стадия № 2. Продувка или откачка системы с целью удаления непрореагировавшего компонента А.

Стадия № 3. Хемосорбция компонента В – самопроизвольный необратимый процесс.

Стадия № 4. Продувка или откачка системы для удаления непрореагировавшего компонента В.

Каждый цикл добавляет определенное количество материала на поверхности. Стадии 1 и 5 иногда называют полуреакциями. Если эти полуреакции протекают необратимо и самопроизвольно, то детали процесса – температура, давление, длительность стадии оказывают минимальное влияние на рост пленки.

Молекулярным наслаиванием могут быть получены многие типы неорганических и даже органических материалов. На рис. 122 на периодической таблице показано, соединения каких элементов были получены данным методом (по состоянию на 2005 г.). Среди соединений, в первую очередь, речь идет об оксидах, сульфидах, нитридах элементов.

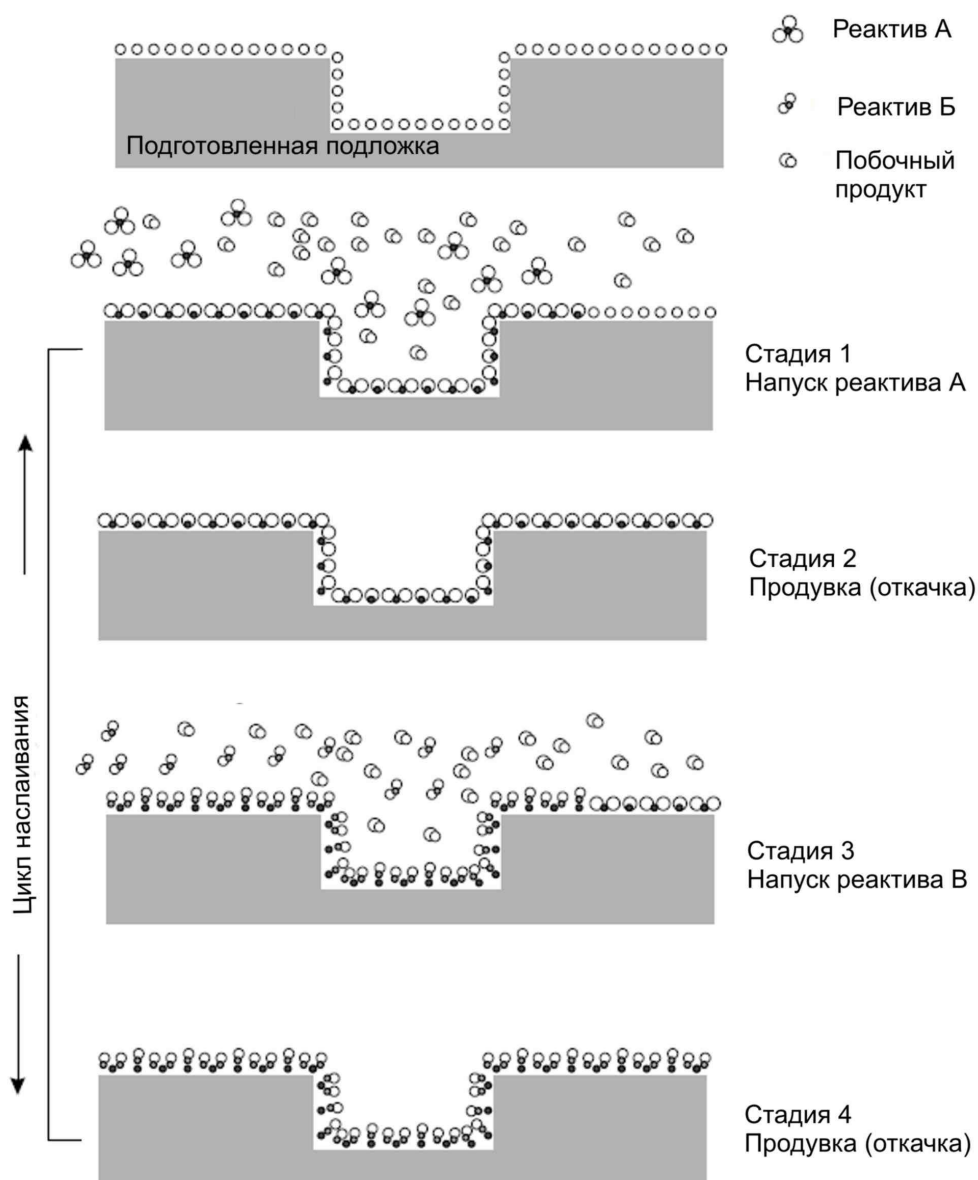


Рис. 121. Цикл процесса молекулярного наслаивания

В большинстве случаев процесс основывается на последовательном напуске только двух реагентов. Некоторые примеры реагентов приведены в таблице 14. Эти примеры не исчерпывают возможных вариантов. Основное требование к реагентам заключается в следующем. Они должны быть летучи при комнатной или повышенной температуре, при которой они не разлагаются. Естественно, что они должны самопроизвольно и необратимо реагировать на поверхности

твердое тело-газ с соответствующими функциональными группами второго реагента.

1 H																	18 He
3 Li	4 Be											13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	18 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							
Лантаноиды *		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Актиноиды **		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Рис. 122. Материалы, полученные методом молекулярного наслаивания. Выращивание соединений показано путем штриховки соответствующих позиций в клетке. (R.L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97, N 12, pp. 121301-121352)

6.2. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА НАСЛАИВАНИЯ

Как указывалось выше, процесс молекулярного наслаивания основан на последовательности самопроизвольных реакций на поверхности раздела газ – твердое тело. Для этого компоненты адсорбируются на поверхности. В самом общем случае адсорбция может быть физической или химической в зависимости от силы и специфичности взаимодействия адсорбированной молекулы с поверхностью. В случае хемосорбции между атомами поверхности и молекулами адсорбата образуются химические связи и поверхность способна «принять»

только определенное количество молекул реагента, которое отвечает образованию монослоя.

Таблица 14.

Примеры реагентов и реакций, применяемых в методе молекулярного наслаивания

Тип реагента	Пример реагента	Пример реакций
Галогениды	AlCl_3	$\begin{aligned} &= \text{AlOH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow = \text{AlOAlCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ &= \text{AlOAlCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow = \text{AlOAl}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \end{aligned}$
Гидриды	CH_4	$\begin{aligned} &\equiv \text{C-Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \equiv \text{C-CH}_3 + \text{HCl} \\ &\equiv \text{C-CH}_3 + 3/2\text{Cl}_2 \rightarrow \equiv \text{C-CCl}_3 + 3\text{HCl} \end{aligned}$
Алкилы	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$	$\begin{aligned} &-\text{Cd-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow -\text{Cd-SH} + \text{C}_2\text{H}_6 \\ &-\text{Cd-SH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd} \rightarrow -\text{Cd-S-Cd-C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6 \end{aligned}$
Алкоксиды	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\begin{aligned} &= \text{AlCl} + \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow = \text{AlOAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl} \\ &= \text{AlOAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlOAl}(\text{OAlCl}_2)_2 + 2\text{HCl} \end{aligned}$
Металл органические комплексы	$\text{Cu}(\text{асас})_2$	$\begin{aligned} &\text{CuO} + \text{Cu}(\text{асас})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{асас})_2 \text{ адсорбирован} \\ &\text{Cu}(\text{асас})_2 \text{ адсорбирован} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \end{aligned}$
Амиды	$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$	$\begin{aligned} &\equiv \text{TiNMe}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \equiv \text{TiNH}_2 + \text{Me}_2\text{NH} \\ &3\equiv \text{TiNH}_2 + \equiv \text{Ti}(\text{NMe}_2)_4 \rightarrow (\equiv \text{Ti})_3\text{NTi}(\text{NMe}_2) + 3\text{Me}_2\text{NH} \end{aligned}$

При физической адсорбции возможно образование многослойных покрытий поверхности адсорбатом. Физическая адсорбция всегда обратима, в то время как хемосорбция может быть и обратимой и необратимой. Проведение процесса наслаивания возможно и при физи-

ческой адсорбции компонента, но в этом случае процесс будет сильно чувствителен к условиям проведения эксперимента.

Факторами, влияющими на процесс наслаивания, являются также время проведения полуреакции и давление реагента. Как влияют эти параметры можно рассмотреть на примере обратимой адсорбции. Скорость адсорбции r_a пропорциональна парциальному давлению компонента p и доле поверхности, незанятой адсорбированными молекулами $1-\theta$. Скорость десорбции r_d пропорциональна доле поверхности, занятой адсорбированными молекулами θ . Для результирующей скорости процесса можно записать:

$$\frac{dr}{dt} = r_a - r_d = k_a p(1-\theta) - k_d \theta \quad (6.5)$$

При достижении насыщения скорость процесса равна нулю, и изотерма адсорбции описывается хорошо известным уравнением Лэнгмюра.

$$\theta^e = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{1}{1 + (Kp)^{-1}}, \quad (6.6)$$

где K – константа равновесия адсорбции.

Зависимость степени заполнения поверхности от времени может быть найдена решением уравнения (6):

$$\theta = \theta^e \left(1 - e^{-(k_a p + k_d)t} \right) \quad (6.7)$$

Для необратимой адсорбции зависимость степени заполнения поверхности от времени, при наслаивании из двух компонентов, приведена на рис. 123.

Максимальная концентрация адсорбата на поверхности определяется двумя факторами: концентрацией химически активных центров и стерическими ограничениями для лигандов (рис. 124). Например, если объем молекулы лиганда L в соединении ML_n достаточно велик, поверхность может быть заполнена меньшим количеством адсорбата, чем это позволяет число функциональных групп. С другой стороны, концентрация функциональных групп на поверхности может

быть недостаточной для полного покрытия поверхности молекулами лиганда. Таким образом, в цикле наслаивания может наноситься менее одного монослоя.

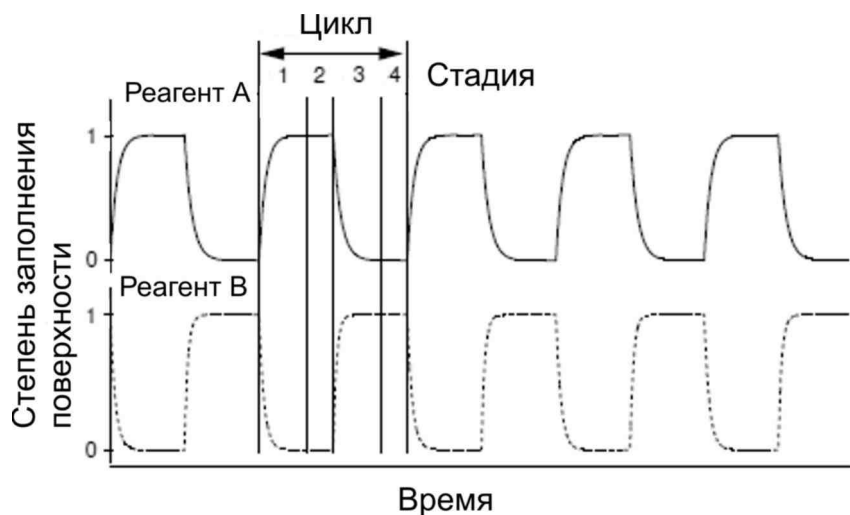


Рис. 123. Изменение степени заполнения поверхности в процессе молекулярного наслаивания

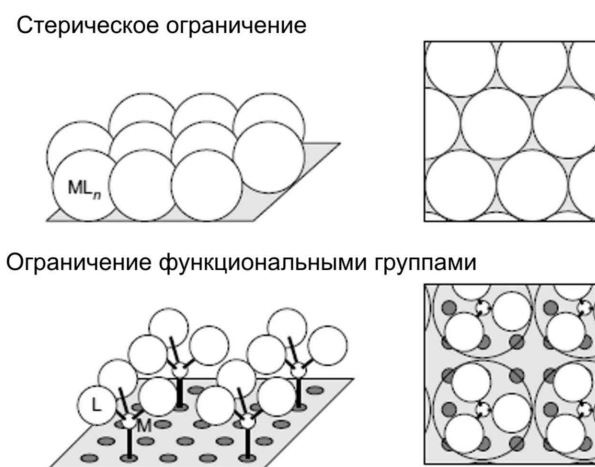


Рис. 124. Ограничение степени заполнения поверхности

Время, в течение которого на поверхности достигается степень заполнения близкая к единице, зависит от констант скорости адсорбции и десорбции и концентрации адсорбата. В наиболее общем случае константа скорости адсорбции и десорбции зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k_i = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (6.8)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔE – энергия активации процесса. Чем выше температура подложки, тем выше будет скорость адсорбции. С другой стороны, равновесная степень заполнения поверхности зависит от температуры из-за зависимости константы равновесия адсорбции от температуры (уравнение (8)). При проведении процесса наслаивания в условиях насыщения температурная зависимость толщины слоя, наносимого за один цикл, определяется изменением с температурой концентрации функциональных групп на поверхности. В результате существует ограниченный интервал температур, где процесс молекулярного наслаивания протекает количественно с образованием плотного слоя. Его принято называть окном для молекулярного наслаивания («ALD window») (рис. 125).

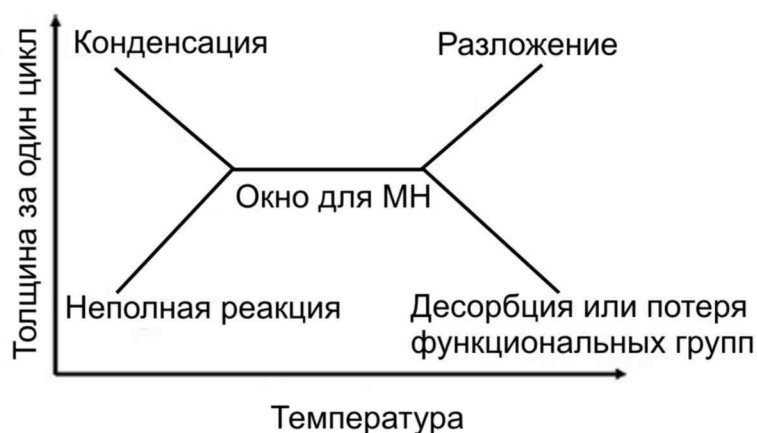


Рис. 125. Возможные процессы при изменении температуры процесса молекулярного наслаивания

При низкой температуре реагенты могут конденсироваться на поверхности, или скорость реакции их с функциональными группами будет столь низкой, что не будет происходить полного завершения реакции. При высоких температурах могут происходить три процесса. Разложение реагента будет вести к осаждению продуктов его разложения на поверхности и, следовательно, к увеличению толщины слоя. Диссоциация функциональных групп на поверхности роста и непол-

ная адсорбция реагента (его десорбция), наоборот, будут вести к уменьшению толщины слоя.

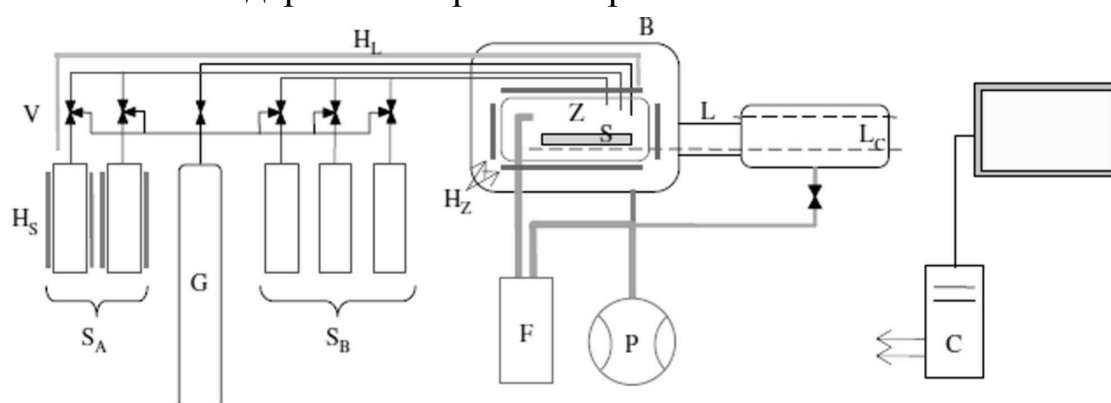
Поведение системы зависит от природы процесса. Например, для получения слоев нитрида титана можно использовать два типа реагентов: тетрадиметиламино титан и аммиак или тетрахлорид титана и аммиак. Хотя в результате обоих процессов на подложке образуется фаза на основе нитрида титана, реакции аммиака и тетрадиметиламино титана не проходят до конца ни при каких температурах. В данном случае пленка получается пористая и недостаточно химически стойкая. Этот процесс можно рассматривать как не имеющий окна для молекулярного наслаивания. В то же время, при реакции тетрахлорида титана и аммиака можно подобрать температуру, при которой процесс образования нитрида титана протекает количественно. Таким образом, подбор условий проведения процесс наслаивания должен быть выполнен для каждой конкретной реакции.

6.3. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Стоимость процесса молекулярного наслаивания складывается из стоимости реагентов и оборудования. Большинство установок для молекулярного наслаивания снабжены вакуумными системами для удаления избытка реагента и продуктов реакции из реактора. Возможен также вариант установок, работающих при атмосферном давлении. В этом случае избыток реагента и продукты реакции удаляются продувкой зоны реактора инертным газом высокой чистоты, обычно азотом.

Установки для молекулярного наслаивания выпускаются многими компаниями. Блок-схема типичной установки приведена на рис. 126. Системы напуска прекурсоров и газа для продувки не представляют какой-либо проблемы. Наиболее критичным является требования постоянства температуры по всей поверхности подложки. Неоднородность температуры вызывает неоднородность пленки по толщине.

Метод молекулярного наслаивания полезен для получения только тонких и сверхтонких покрытий толщиной от 2 до 20 нм. Типичная толщина, наносимая за один цикл, составляет от 0,02 до 0,2 нм. Таким образом, для получения покрытия заданной толщины обычно требуется от 50 до 200 циклов наслаивания. Поэтому основные усилия разработчиков оборудования направлены на уменьшение времени выполнения одного цикла для того, чтобы повысить производительность метода до значений порядка 10 – 20 подложек в час, принятых за стандарт в электронной промышленности.



SA, SB	источники металлических и неметаллических прекурсоров
V	клапаны напуска прекурсоров и продувочного газа
G	источник продувочного газа
Z	зона реакции
B	реактор, вакуумная камера
HS, HL, HZ	нагреватели для прекурсоров, газовых линий и реакционной зоны
C	система управления клапанами и нагревателями
L, LC	шлюзовая система загрузки и выгрузки подложки
F	фильтр выхлопных газов
P	вакуумный насос

Рисунок 126. Блок-схема установки молекулярного наслаивания (компания Picosun Oy)

Соответствующие параметры процесса индивидуальны как для установки, так и для конкретной химической реакции. Для примера на рис. 127 приведена зависимость толщины от времени каждой из стадий при нанесении слоя Al_2O_3 методом молекулярного наслаивания из триметилалюминия (ТМА) и воды.

Важную роль в производительности системы играет конструкция реактора. Одно из ключевых требований к нему – малый объем, т.к.

время переключения от одной стадии к другой будет тем короче, чем меньше объем газа. Вторым важным фактором является давление газа в реакторе. В зависимости от условий потока газа и величины давления реактор может работать в режиме молекулярного потока или вязкого течения.

Реакторы в режиме молекулярного потока работают в условиях высокого вакуума. Непрореагировавшие прекурсоры и продукты реакции откачиваются вакуумной системой. Установки с молекулярным потоком обычно имеют сложную конструкцию и большой объем реактора из-за использования высоковакуумной системы и сложной системы клапанов. Кроме того, скорость откачки в таких системах невелика и производительность таких систем является их основным недостатком.

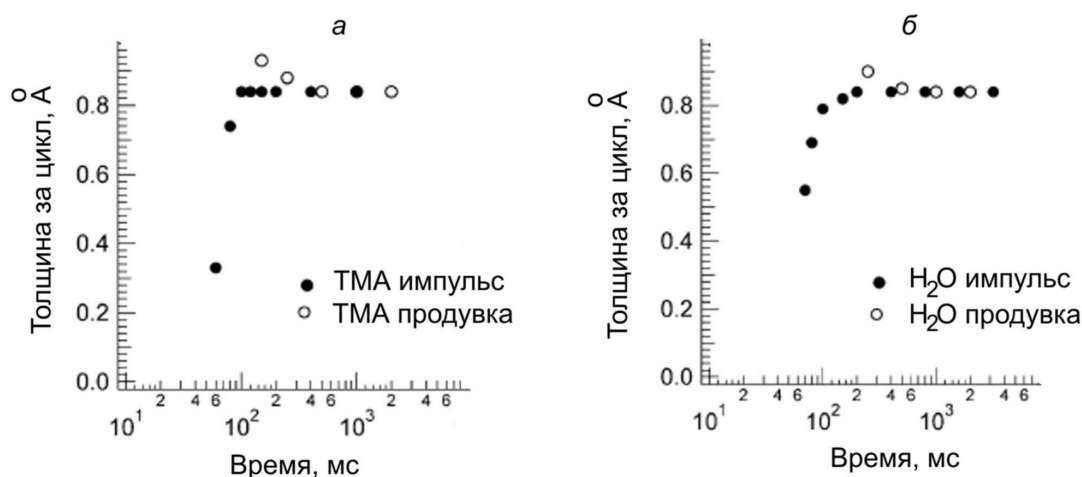


Рис. 127. Зависимость толщины слоя за один цикл нанесения оксида алюминия от длительности отдельных стадий

В реакторах с вязким течением потока применяется периодическая продувка системы инертным газом.

Преимущество метода молекулярного наслаивания иллюстрирует рис. 128. На сегодняшний день ни один другой метод не позволяет получать покрытия такого типа с такой превосходной однородностью.

6.4. МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ, СТИМУЛИРОВАННОЕ ПЛАЗМОЙ

При нанесении простых веществ, например, полупроводников методом молекулярного наслаивания часто возникают проблемы подбора пары реагентов. Слои этих веществ могут быть нанесены с помощью метода, в котором одним из реагентов являются свободные радикалы, возникающие в плазме. Радикалы или другие высокоэнергетические частицы индуцируют в адсорбционном слое реакции, которые невозможны между равновесными молекулами прекурсоров.

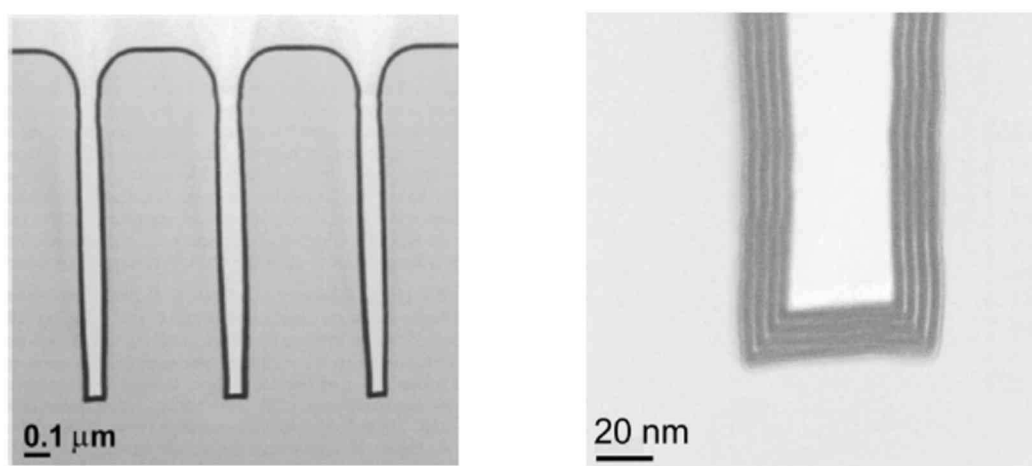


Рис. 128. Изображение в пропускающем электронном микроскопе покрытия толщиной 18 нм, нанесенного методом молекулярного наслаивания в канавки в кремниевой пластине диаметром 200 мм. Покрытие состоит из чередующихся слоев Al_2O_3 (1,4 нм) и Ta_2O_5 (2,7 нм). Изображение слева демонстрирует высокую однородность покрытия, справа – отсутствие эффектов зародышеобразования. (O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londer gan, J. Winkler, T. E. Seidel. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing // Thin Solid Films. 2002. Vol. 402. p. 248–261)

Одним из наиболее распространенных реагентов является водородная плазма, в которой реагентом выступают радикалы водорода. Радикалы водорода, будучи сильным восстановителем, легко восста-

навливают многие металлы из их соединений. Схема процесса представлена на рис. 129.

Химию стимулированного плазмой молекулярного наслаивания можно рассмотреть на примере нанесения пленок тантала и кремния.

Прекурсорами для нанесения тантала являются хлорид тантала $TaCl_5$ и радикалы водорода. На первой стадии цикла на поверхности подложки адсорбируется хлорид тантала. После продувки системы для удаления избытка хлорида тантала, напускают газ, содержащий радикалы водорода. Радикалы водорода восстанавливают тантал и удаляют с поверхности атомы хлора в виде хлороводорода. После продувки цикл повторяют. В результате образуется пленка металлического тантала, обладающая хорошими барьерными свойствами для диффузии меди.

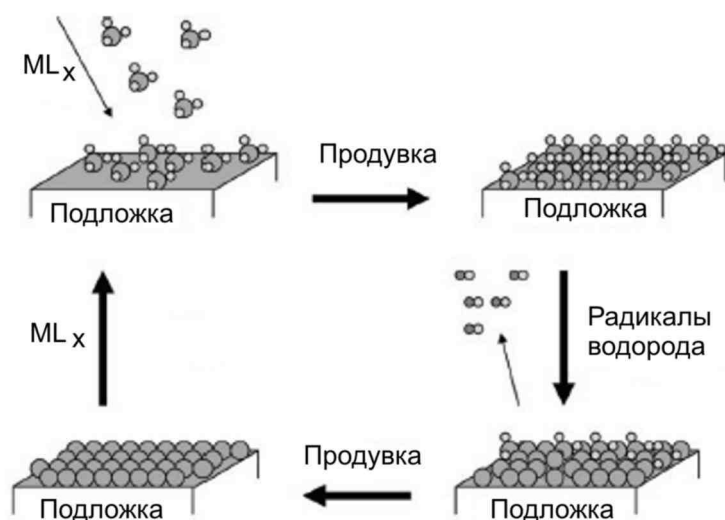
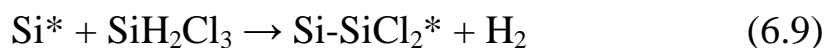


Рис. 129. Цикл нанесения при стимулированном плазмой водорода молекулярном наслаивании

Реакции с радикалами дают менее однородные покрытия, чем реакции с молекулярными прекурсорами. Пленки тантала в канавках в кремнии с аспектным отношением (отношением глубины к ширине) равным 40:1 имеют толщину на дне канавок вдвое меньшую, чем на поверхности кремния (сравните с рис. 128 для молекулярных прекурсоров). Причина этого различия заключается в рекомбинации радика-

лов водорода на стенках канавки и соответствующего уменьшения потока на дно. Эта особенность стимулированного плазмой молекулярного наслаивания существенно ограничивает возможности метода в полупроводниковой технологии.

Применяя в качестве прекурсора водородные радикалы, получают также слои германия и кремния. Химия нанесения Si основана на кинетике десорбции H₂, HCl и SiCl₂ с поверхности кремния. Водород десорбируется при более низкой температуре (535 °C), чем хлороводород (575 °C), а SiCl₂ десорбируется при более высокой температуре (725 °C), чем хлороводород. Благодаря этому в качестве прекурсора для нанесения кремния можно применять дихлорсилан SiH₂Cl₂. Уравнения поверхностных реакций могут быть записаны в виде:



При правильно подобранных условиях водород и хлороводород будут десорбироваться с поверхности, а SiCl₂ – нет. В результате адсорбции SiH₂Cl₂ будет встраиваться в структуру кремния. Поверхностные атомы хлора будут удаляться в токе радикалов водорода в виде хлороводорода. Скорость роста кремния 1,6 Å за цикл достигается при температуре от 550 до 610 °C. При более высокой температуре слой кремния растет за счет термического разложения дихлорсилана. При более низкой температуре реакции на поверхности протекают не до конца, и толщина за цикл становится меньше монослоя. Проблема выращивания слоев кремния и германия методом стимулированного плазмой молекулярного наслаивания состоит в том, что они могут быть получены только на кремниевой или германиевой поверхности. На других типах подложек проблема обусловлена процессом зарождения нового слоя. В силу высокой реакционной способности Si и Ge реагируют с кислородом оксидной подложки, образуя SiO₂ или GeO₂, или с металлами, образуя силициды.

Кроме нанесения простых веществ, стимулированное плазмой молекулярное наслаивание полезно также при получении сложных

покрытий. Преимущество метода состоит в возможности нанесения пленки при более низкой температуре, чем при применении молекулярных прекурсоров. Например, пленка Al_2O_3 может быть нанесена при комнатной температуре подложки, если в качестве прекурсоров взять триметилалюминий и кислородную плазму. Эта особенность метода полезна для нанесения покрытий на полимеры.

Методом стимулированного плазмой молекулярного наслаивания можно получать также высококачественные слои нитридов металлов, таких как TiN и TaN. Слои этих нитридов обычно плохого качества, когда в качестве прекурсоров применяют металлоорганические соединения. В то же время, исходя из, например, третбутилимиidotрис(диэтиамидо) тантала и радикалов водорода получены высококачественные пленки нитрида тантала.

Стимулированное плазмой молекулярное наслаивание интенсивно развивается в последние годы. Его возможности и универсальность привлекательны для получения наноструктур разного состава на подложках разной природы.

6.5. ИОННОЕ НАСЛАИВАНИЕ В РАСТВОРАХ – МЕТОД «СЛОЙ ЗА СЛОЕМ»¹

Синтез нанослоев неорганических веществ по схеме “слой-за-слоем” с использованием растворов солей основан на многократной и попеременной обработке подложки в растворах двух реагентов, в частности, солей или полимеров-полиэлектролитов, которые при взаимодействии на поверхности образуют слой труднорастворимого вещества. Условием успешности синтеза слоев методом ионного наслаивания является удаление после стадии обработки каждым из реагентов его избытка промывкой соответствующим растворителем. Одна последовательность: нанесение реагента 1 – промывка – нанесение

¹ В англоязычной литературе метод ионного наслаивания называют Successive Ionic Layer Deposition (SILD), Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), или Layer-by-Layer (LbL) synthesis

реагента 2 – промывка, как и в методе молекулярного наслаивания составляет один цикл наслаивания, который в зависимости от задачи синтеза повторяют многократно.

Синтез нанослоев методом ионного наслаивания проводят, как правило, на автоматизированных установках, состоящих из емкостей с реагентами, например, химических стаканов, электромеханического привода и блока управления. В частности, синтез нанослоев сульфида свинца можно осуществить следующим образом. Активированную подложку погружают в раствор соли свинца, например, $Pb(NO_3)_2$, при этом ионы свинца адсорбируются на поверхности. Подложку промывают в воде для удаления слабо адсорбированных ионов свинца и погружают в раствор Na_2S . На поверхности происходит химическая реакция между ионами свинца и сульфид ионами, избыток сульфид ионов удаляют промывкой в воде. В результате данного цикла на поверхности подложки образуется монослой сульфида свинца.

Движущей силой ионного наслаивания является электростатическое взаимодействие между разноименно заряженными частицами, находящимися на поверхности, и ионами в растворе. Поэтому параметры процесса и сама возможность его реализации сильно зависят от условий в растворе (концентрация ионов, рН и ионная сила раствора) и условий на поверхности раздела фаз, прежде всего ее потенциала.

Механизм ионного наслаивания в каждом конкретном случае нужно рассматривать, учитывая ζ -потенциал поверхности, состав и кислотность раствора. Мы рассмотрим его на примере наслаивания сульфида кадмия. При осаждении слоя сульфида кадмия заряд его поверхности зависит от рН раствора (рис. 130).

В кислой среде, при $pH < 1,8$ поверхность сульфида кадмия заряжена положительно за счет адсорбции протонов на атомах серы. При $pH > 11$ происходит адсорбция ионов гидроксида и поверхность сульфида кадмия заряжена отрицательно. В промежуточной области значений рН в зависимости от состава и концентрации раствора на по-

поверхности адсорбируются и положительные и отрицательные ионы, включая Cd^{2+} и S^{2-} .

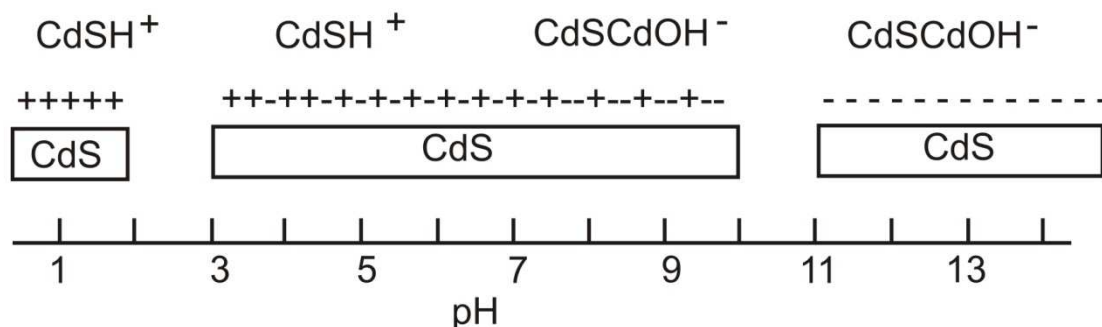
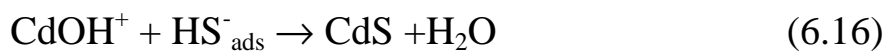
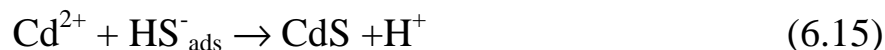


Рис. 130. Заряд поверхности и состав поверхностных функциональных групп сульфида кадмия в разных средах

При растворении CdSO_4 и Na_2S в воде соли диссоциируют и ионы гидролизуются:



Когда подложка со слоем CdS опускается в раствор CdSO_4 , кадмий содержащие катионы реагируют с ионами SH^- , адсорбированными на поверхности с образованием сульфида кадмия:



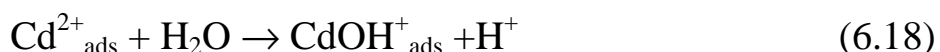
Реакции (15) и (16) будут необратимыми, если сульфид кадмия не растворяется в добавляемом растворе сульфата кадмия. Это имеет место при условии:

$$[\text{HS}_{\text{ads}}^-] \geq \frac{\text{PP}_{\text{CdS}} K_1 [\text{H}^+]}{[\text{Cd}^{2+}]} \quad (6.17)$$

где $\text{PP} = 1,2 \cdot 10^{-28}$ – произведение растворимости сульфида кадмия, K_1 – константа диссоциации иона HS^- , $K_1 \approx 1 \cdot 10^{-15}$ (константа диссоциации

сероводорода по второй ступени). После полного замещения ионов водорода на ионы кадмия избыток ионов кадмия адсорбируется на поверхности сульфида кадмия и поверхность при этом заряжается положительно.

При промывке поверхности дистиллированной водой с $pH \approx 7$ происходит гидролиз ионов кадмия с образованием гидроксо соединений с низкой растворимостью, не десорбирующихся с поверхности при промывке водой.



На третьей стадии, происходит взаимодействие адсорбированных на поверхности атомов с раствором сульфида натрия. Произведение растворимости сульфида кадмия много меньше, чем произведение растворимости гидроксида кадмия ($PP=2,3 \cdot 10^{-14}$), поэтому ионы гидроксила необратимо замещаются сульфид ионами:



В данном процессе также должно выполняться условие нерастворимости сульфида кадмия в растворе сульфида натрия:

$$[Zn^{2+}_{ads}] \geq \frac{PP_{CdS} K_1 [H^+]}{[HS^-]} \quad (6.20)$$

Таким образом, при получении нанослоев методом ионного наслаивания важными стадиями, от которых зависит успех процесса, являются адсорбция, диффузия ионов и реакции между ними. Получаемые слои характеризуются зеркальным блеском и кристаллической структурой, преимущественно ориентированной в определенных кристаллографических направлениях. Структура растущей пленки зависит от параметров и ориентации кристаллической структуры подложки. При существенном различии параметров структуры решетки и растущего слоя на начальной стадии роста возникают центры роста пленки, не ориентированные относительно подложки. С увеличением числа циклов нанесения центры роста коалесцируют с некоторой

предпочтительной ориентацией и далее поверхность подложки зарастает веществом пленки.

Особенность метода ионного наслаивания является также то, что в первоначальный момент трудно создать условия для образования монослоя на подложке. Этому препятствуют два обстоятельства. Во-первых, концентрация активных центров на подложке, на которых могут адсорбироваться ионы металла или сульфид иона, во многих случаях недостаточна для образования сплошного адсорбционного слоя. Такая ситуация имеет место, например, на поверхности кремния и германия, где концентрация групп $\equiv\text{Si-OH}$ и $\equiv\text{Ge-OH}$ мала (см. гл. 2).

Во-вторых, при адсорбции катионов они могут осаждаться на поверхности в виде кластеров гидроксидов металлов. Образование кластеров гидроксидов характерно для растворов многих солей металлов, образующих слабые основания. В этом случае при последующей обработкой раствором сульфида натрия в кластере будут происходить многоступенчатые химические превращения гидроксида металла в его сульфид, которые могут сопровождаться деструкцией гидроксидного кластера.

Толщина слоя, наносимого за цикл наслаивания, зависит также от условий отмывки пленок. Во многих случаях скорость удаления избытка адсорбированных ионов мала, и при недостаточной отмывке на поверхности будет вырастать более одного монослоя за цикл наслаивания.

Синтез нанослоев оксидов методом ионного наслаивания не может быть осуществлен аналогично синтезу сульфидов, т. е. исходя из растворов соли металла и раствора щелочи. Это связано с проблемой растворимости гидроксидов металлов в растворах их солей, например,



Поэтому слой адсорбированного на поверхности гидроксида необходимо преобразовать в нерастворимую форму. В.П. Толстой

предложил изменять степень окисления катиона, адсорбированного на поверхности. Например, для получения слоев SnO₂ в качестве исходных веществ применяют растворы SnF₂ и H₂O₂. Полное осаждение Sn(OH)₂ происходит при pH≈6, а Sn(OH)₄ – при pH≈3. При обработке подложки водным раствором SnF₂, имеющим вследствие гидролиза pH≈3, на ней адсорбируются ионы SnOH⁺. После промывки водой подложку обрабатывают щелочным раствором пероксида водорода, который окисляет адсорбированные катионы олова до четырехвалентного состояния:



Образующийся Sn(OH)₄ не растворяется при последующем окутывании подложки в раствор фторида олова (II).

Методом ионного наслаивания могут быть синтезированы нанослои солей кислородсодержащих кислот. Например, слои фосфата бария могут быть получены последовательной адсорбцией на подложке ионов бария и фосфат анионов.

Реакции восстановления можно применять также для получения нанослоев металлов. Отличие от других процессов состоит в том, что в данном случае последовательно наносят адсорбированный слой только одного реагента, а на второй стадии проводят его восстановление. Например, нанослои серебра получают восстановлением адсорбированных ионов серебра пероксидом водорода. На первой стадии подложку обрабатывают раствором аммиачного комплекса серебра [Ag(NH₃)₂]NO₃. После окутывания подложки в раствор и промывания ее в воде на поверхности остается слой адсорбированного диамино нитрата серебра. В слабощелочном растворе пероксида водорода адсорбированный комплекс восстанавливается до серебра:



При восстановлении атомы серебра на поверхности объединяются в кластеры с невосстановленными ионами серебра. Такие кластеры составов Ag_n⁺ известны. Их образование происходит, например, в классическом фотографическом процессе. По мере увеличения цик-

лов наслаивания на поверхности подложки образуется сплошное покрытие из металлического серебра.

Преимуществом метода ионного наслаивания является возможность проведения его в «мягких» условиях, применяя простейшее оборудование. Метод позволяет получать слои прецизионные по толщине с воспроизводимым составом на подложках любой, сколь угодно сложной формы.

Метод ионного наслаивания позволяет получать разнообразные по составу функциональные материалы. Большое значение имеет, например, нанесение этим методом слоев полимеров-полиэлектролитов. В состав полиэлектролитов входят повторяющиеся ионогенные группы, способные к диссоциации в водных растворах (рис. 131). Схематически процесс получения таких структур приведен на рис. 132.

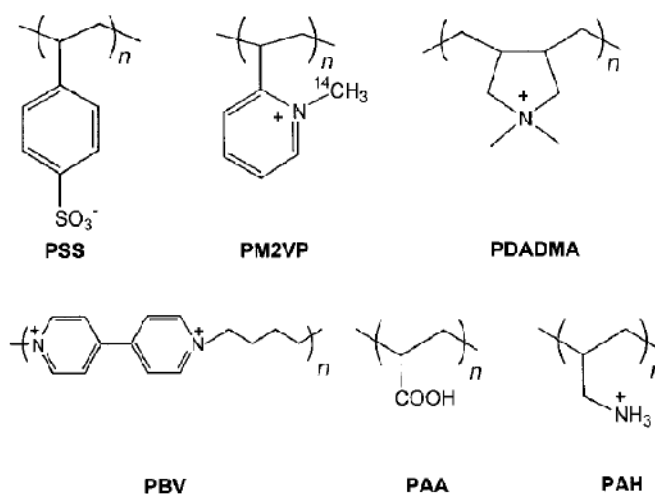
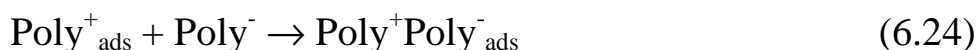


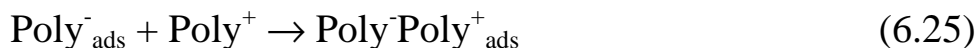
Рис. 131. Примеры полиэлектролитов PSS – полистиролсульфонат натрия; PM2VP – поли-2-винилпиридин; PDADMA- полидиаллилдиметиламмоний хлорид; PBV – полибензвален; PAA – полиакриловая кислота, PAH – полиаллиламин гидрохлорид

В данном процессе значение имеют также противоионы, содержащиеся в растворе. Если представить, что в процессе наслаивания участвует полиэлектролит Na^+Poly^- и полиэлектролит Poly^+Cl^- , то для структуры слоя имеют значения следующие равновесия:

Адсорбция полианиона:



Адсорбция поликатиона:



Адсорбция противоионов:



Таким образом, компенсация заряда в пленках полиэлектролита обеспечивается как взаимодействием поликатион-полианион, так и взаимодействием с противоионами. Т.к. в качестве противоионов могут выступать также протоны и ионы гидроксила, то на процесс нанесения слоев и их свойства влияет также кислотность среды.

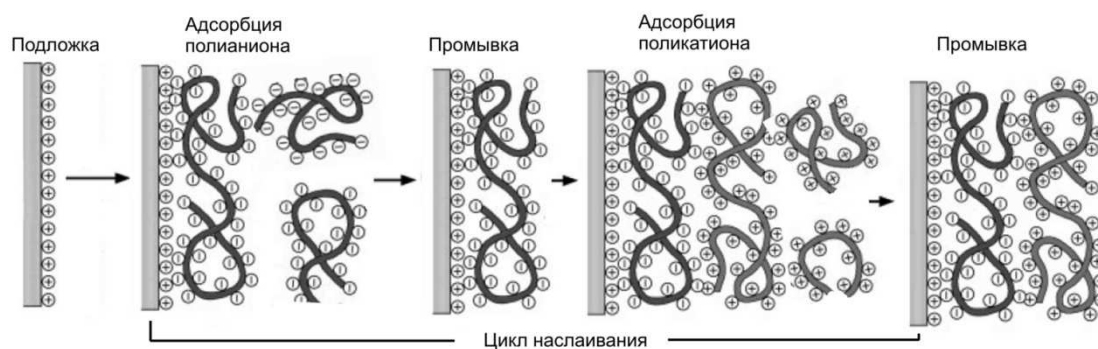


Рис. 132. Процесс ионного наслаивания полиэлектролитов

В качестве полиэлектролитов могут выступать также и природные полимеры, в том числе белки. Некоторые неорганические наночастицы, например, глины также обладают поверхностным зарядом и могут применяться в качестве реагентов для ионного наслаивания.

Пленки полиэлектролитов, полученные методом ионного наслаивания, уже нашли практическое применение. Высокая смачиваемость таких пленок физиологической жидкостью способствует их применению в качестве покрытий контактных линз. Газопроницаемость мембран на основе полиэлектролитов используется в мембранах для газового обмена. Пленки органических полупроводников применяются в качестве электролюминесцентных покрытий. Благодаря непрерывно расширяющимся потенциальным применениям таких нанопокровов в настоящее время число публикаций, посвященных методу ионного наслаивания, бурно растет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. И.П. Суздалев. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Изд. 2-е, испр. – М.: Книжный дом «Либроком». 2009. - 592 с.

2. Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. Наноматериалы. Учебное пособие. – М.: БИНОМ. 2008. – 365 с.

Михаил Дмитриевич Михайлов

Химические методы получения наночастиц и наноматериалов

Лицензия ЛР № от

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т.2; 953005 – учебная литература

Подписано в печать . Формат 60x84/16 Печать цифровая

Усл. Печ. Л. 12,93. Уч.-изд.л. 12,93. Тираж . Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором
В цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел. (812) 540-40-14

Тел./факс: (812) 927-57-76