

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Института
перспективной инженерии
канд. техн. наук, доцент
Порохня А.А.

Методические указания
по дисциплине «Золь-гель технологии»
для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
направленность (профиль) «Нанотехнологии и наноматериалы»

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Основные понятия золь-гель технологии	4
Лекция 2. Основы управления процессами гелеобразования»	15
Лекция 3. Методы получения наноструктурированных материалов с заданной степенью дисперсности наночастиц	26
Лекция 4. Теория фракталов и теория перколяции	31
Лекция 5. Методы диагностики и контроля золь-гель технологии	60
Лекция 6. Практическое применение наноструктурированных материалов полученных золь-гель методом	72
Лекция 7. Синтез нанодисперсного кремнезема.....	75
Лекция 8. Синтез нанодисперсных оксидов металлов.....	85
Лекция 9. Синтез композиционных материалов золь-гель методом	92

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность учебной дисциплины «Золь-гель технологии» обусловлена необходимостью формирования у будущих бакалавров по направлению подготовки 28.03.02 Наноинженерия практических компетенций, практических умений и навыков на которых базируется профессиональная деятельность в области нанотехнологии. В современных условиях важнейшим элементом подготовки бакалавров в области нанотехнологии является формирование у них самостоятельности и культуры научного мышления, способности вести научную и профессиональную деятельность, навыков постановки целей, задач при решении проблемных ситуаций.

Цель и задачи освоения дисциплины

Основной целью изучения данной дисциплины является формирование у обучающихся компетенции через ознакомление студентов с основами золь-гель технологии материалов, используемых в различных отраслях науки и техники. Изучение физико-химических свойств золь-гель материалов, классификации и требований к ним в зависимости от области применения, а так же особенностей их получения и влиянии технологии и исходного сырья на свойства получаемых материалов.

Основные задачи дисциплины

- полное овладение теоретическими знаниями, касающимися свойств, технологических особенностей и применения, как традиционно используемых при создании изделий на основе золь-гель материалов, так и достаточно новых и современных.
- овладение навыками практического приложения полученных знаний.

Цель данного лекционного курса – заложить теоретическую базу под практические умения и навыки в области золь-гель технологии.

Лекция 1. Основные понятия золь-гель технологии

Наверное, в детстве мама или бабушка варила вам кисель? А знаете ли вы, что для этого она использовала золь-гель технологию? В нанотехнологии золь-гель метод применяется намного шире, чем в кулинарии. И если в киселе важно только то, чтобы он был вкусный, то при синтезе наночастиц необходимо контролировать огромное количество параметров – форму частиц, распределение по размерам и др.

В последние годы значительно возросла роль методов золь-гель технологии для разработки новых материалов и создания устройств нового поколения. Золь-гель технология нанокompозитов обладает большими потенциальными возможностями для создания материаловедческой базы для водородной энергетики, фотоники и нанофотоники, микро- и наносистемной техники, наноэлектроники, включая электронику на гетероструктурных нанонитях, металлическую наноэлектронику, углеродную наноэлектронику, нанопьезотронику.

В современном мире нанокompозитные материалы, полученные золь-гель методом, находят широкое применение. Основное преимущество золь-гель метода перед другими состоит в том, что он позволяет контролировать структуру получаемых материалов, т.е. размер частиц, величину и объем пор, площадь поверхности пленок. Этот метод не требует уникального оборудования и дорогих исходных реагентов и поэтому является сравнительно более дешевым методом синтеза. Существуют сотни вариантов применения золь-гель-технологий для разных материалов. Гелеобразные золи могут образовывать нити, которые после обжига превратятся в керамические волокна. Золи также могут быть использованы в производстве нанодисперсных порошков, которые обжигаются проще, чем обычные порошки, и при более низких температурах, и одновременно выдерживают более высокие давления и

температуры. Золь-гель-технологии помогут и в производстве наисложнейших оптических элементов, таких как оптоволоконные кабели, удвоители частоты, и микролинзовые поля. Эти технологии обещают ни больше, ни меньше революцию в сфере материальных технологий.

При определенных условиях растворитель геля можно удалить таким образом, что гель сохранит свой первоначальный объем, превратившись в аэрогель – высокопористый материал очень низкой плотности. В аэрогелях нет ничего необычного, пекари давно уже используют их в продукте под названием меренга. Это взбитый с сахаром и запеченный яичный белок. Если взять меренгу в руки, то пальцам станет тепло. Это происходит потому, что миллионы микроскопических пузырьков внутри меренги удерживают в ней воздух. Поэтому он не может циркулировать и отдавать тепло, что делает меренгу прекрасным теплоизолятором, таким же, как полистирол. Устроенные подобным же образом аэрогели пеностекла тоже являются первоклассными теплоизоляторами. Яичный белок бесцветен, меренга же приобретает белый цвет. Это происходит благодаря компартиментализации взбитого белка на пузырьки диаметром в микрометр. В таких тонких структурах свет расщепляется на все цвета радуги, но в конечном итоге дает белый цвет. Нанометровые поры уже не преломляют свет. Пеностекло с нанометровыми порами почти такое же светлое и прозрачное, как и обычное оконное стекло. Если использовать такую пену при двойном остеклении, получится оконное стекло с отличными теплоизоляционными свойствами. Поскольку такие пеноматериалы состоят почти исключительно из воздуха, они называются аэрогелями. Название «гель» взято из производственного процесса: к водному раствору нужного материала добавляется катализатор, в результате образуются крошечные, тонкостенные полости, которые соединяются вместе и образуют цепи, затем группы цепей, т.е. гель, который после высыхания превращается в невесомый аэрогель. Аэрогель,

использованный компанией Хернер & Зульгер GmbH в производстве анализатора содержания кометной и межзвездной пыли (CIDA), совершил самое долгое путешествие, после того как в январе 2004 года, преодолев за 5 лет 2,3 миллиарда километров, собрал образцы пыли с кометы «У айлд 2». Материал, усеянный большим количеством пузырьков, имеет большую площадь внутренней поверхности. Самая большая возможная площадь внутренней поверхности принадлежит губке Менгера, что делает ее объем равным нулю. Губка существует только в воображении математиков. Однако, площадь внутренней поверхности аэрогелей достаточно велика, чтобы давать потрясающие эффекты. В куске аэрогеля размером с сахарный кубик, сделанном из углеродного материала, площадь внутренней поверхности может достигать 2 000 квадратных метров. Эти и другие свойства углеродных аэрогелей обеспечивают им устойчивое место в энерго-технологиях будущего. Их можно использовать для создания конденсаторов с емкостью до 2 500 фарад, которые будут служить аккумуляторами энергии в условиях высоких энергозатрат, например, в электромобилях. Эта удивительная пена также поможет создать улучшенные литиевые батареи, новые виды топливных батарей и т.д. Редко когда столь малое количество вещества обнаруживало такие разнообразные свойства. Типичное свойство нанотехнологий!

Разработанные к настоящему времени методы получения наноструктурных материалов весьма разнообразны. В литературе приводится около десятка классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам.

Воспользуемся одним из для того чтобы обозначить место золь-гель технологии среди совокупности методов получения наноразмерных материалов. Для этого воспользуемся классификацией по принципу изменения размера частиц в ходе синтеза. По этому признаку все методы можно разделить на два больших класса:

- **диспергационные методы** («bottom down» – «сверху вниз») – дробление макрообъектов, тем или иным методом, до получения объектов, имеющих размеры нескольких нанометров.

- **конденсационные методы** («bottom up» – «снизу вверх») – получении наночастиц из систем, в которых вещества диспергированы на молекулярном (атомном) уровне).

К диспергационным методам, в первую очередь относят физические методы получения наноразмерных частиц. Основу физических способов получения металлсодержащих наноразмерных частиц составляют фазовые превращения первого рода в отсутствие химических реакций. Наночастицы получают механическими методами (измельчение твердого материала или диспергирование жидкого), либо физико-химическими методами. Механические методы измельчения и диспергирования – это типичные примеры синтеза нанообъектов по технологии «сверху-вниз».

Конденсационные методы можно разбить на следующие группы:

- (1) методы, основанные на различных вариантах смешения исходных компонентов;
- (2) методы, основанные на различных вариантах удаления растворителя;
- (3) методы сжигания.

Методы золь-гель технологии относятся к классическим конденсационным методам. Впервые этот метод был использован Эбелманом еще в 1846 г для получения силикагеля, и с тех пор находит все более широкое применение для получения как простых, так и сложных оксидов.

Термины золь-гель-система, золь-гель-синтез, золь-гель-технология, золь-гель-наука заимствованы из англоязычной научно-технической литературы (sol-gel system, sol-gel synthesis, sol-gel processing, sol-gel science), но сейчас широко используются при написании научных статей на русском языке. В середине прошлого века таких понятий как золь-гель-технология и золь-гель-

наука не существовало. Растворы, используемые в золь-гель-синтезе, обычно называли коллоидными или полукolloидными, а сам способ именовался "химическим". Словосочетание "*золь-гель*" стали применять только в конце 80-х гг. для характеристики материалов, формируемых в результате гелеобразования (перехода золя в гель), а также процессов, лежащих в основе этого явления.

Поэтому целесообразно сначала разобраться в том, что такое золь и что такое гель, потому сами понятия золя и геля известны со стародавних времен. Материалы, находящиеся в состоянии золя и геля, являются предметом изучения таких дисциплин, как коллоидная химия, химия высокомолекулярных соединений, химия и физико-химия силикатов, биотехнология.

Дадим определения понятий золя и геля. В первую очередь с позиции коллоидной химии.

Коллоидная химия оперирует понятием дисперсная система.

Коллоидная дисперсная система (англ. colloidal dispersion; colloid) — система, в которой дискретные частицы дисперсной фазы, имеют размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 1000 нм, распределены в другой фазе, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию и именуемой дисперсионной средой.

Непрерывная фаза называется дисперсионной средой, а раздробленная и распределенная в ней называется дисперсионной фазой.

Соус Беарнэз был создан в честь короля Франции Генриха IV и был назван по имени местечка Беарн. Этот соус является отличным (во всех отношениях) примером коллоидной системы. Коллоидом называется состав, в котором множество мелких частиц находятся в устойчивом взвешенном состоянии в другом веществе. В соусе Беарнэз капли уксуса взвешены в топленом масле. Кремы и краски тоже являются коллоидами. Золь-гель-технологии позволяют коллоидам проникнуть в область высоких технологий.

Происходит это следующим образом: золь (обычно коллоидный) готовят из растворимых соединений, например, кремния, в которых капельки, содержащие кремний, взвешены в растворе-носителе. Когда эту смесь распыляют на пластину и нагревают последнюю, раствор-носитель испаряется, а капли кремния переходят в состояние геля, образуя сетку. Затем эта гелеобразная сетка отвердевает и превращается в твердый керамический слой. Теперь пластина защищена от коррозии и царапин.

Существует 8 типов дисперсных систем, различающихся по агрегатному состоянию фаз. Дисперсные системы "газ–газ" не образуются.

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

Как видно из таблицы:

Золь – это коллоидный раствор (англ. sol) —с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэроэль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа.

Золи подразделяются на коллоидные и полимерные. В коллоидных золях твердая дисперсная фаза образована частицами, а в полимерных — золи, сформированные на основе разветвленных макромолекул. Механизм гелеобразования различен для коллоидных и полимерных типов золь.

Гель (англ. gel) — (от лат. gelo - застываю или gelatus - замороженный, неподвижный): — это дисперсная система с жидкой средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку.

Золь-гель процесс (англ. sol-gel process) — технология материалов, в том числе, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, состоящий из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. На первой стадии золь-гель процесса идет образование коллоидного золя, в результате контролируемого процесса гидролиза и поликонденсации алкоксидов или соответствующих хлоридов металлов или неметаллов (Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W и др.) в водной или органической, чаще спиртовой, среде.

На второй стадии увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Концентрирование золь с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракции.

Согласно современным представлениям формирование геля начинается с образования фрактальной структуры золя, роста фрактальных агрегатов, пока они не начнут сталкиваться друг с другом и сцепляться между собой, как это описывает теория перколяции (теория протекания) [9], [10]. Около точки гелеобразования случайно расположенные соседние кластеры (состоящие из

полимеров или агрегатов частиц) соединяются вместе, образуя единую структурную сетку. Точка гелеобразования соответствует порогу протекания (перколяции), когда образуется единый стягивающий кластер, как бы расширившийся по всему объему золя. После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность и застудневает, преобразуется в так называемый "мокрый гель" (см. схему, рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схема перехода золя в гель через точку гелеобразования

Мокрый гель обычно принимает форму того сосуда, в котором находился золь. Формирование геля не останавливается в точке гелеобразования. Обычно говорят, что в процессе выдержки во времени гель "стареет". Этот вполне научный термин, старение геля, относится к процессам структурных изменений, происходящих после точки гелеобразования в мокром геле. В образовавшемся мокром геле единый кластер сосуществует с золем, который содержит множество мелких кластеров. При этом осуществляется процесс непрерывного присоединения последних к общему остову – непрерывному гигантскому кластеру. Кроме того, в гелях могут продолжаться реакции конденсации, не прошедшие до конца в золях, происходят процессы переосаждения мономеров или олигомеров, имеют место и фазовые переходы "твердая фаза - жидкость".

В процессе старения гелей обычно происходит усадка гелей, включающая деформацию сетки геля и удаление жидкости из пор.

Исключительно важную роль в золь-гель процессе играют процессы удаления растворителя из геля (сушки). При высушивании гелей, в зависимости

от метода удаления дисперсионной среды, могут быть получены **аэрогели**, **амбигели**, **криогели** и **ксерогели**, значительно отличающиеся плотностью и особенностями микроморфологии. Общими особенностями этих продуктов являются сохранение наноразмеров структурных элементов и достаточно высокие значения удельной поверхности (сотни $\text{м}^2/\text{г}$), хотя объемная плотность может отличаться в сотни раз.

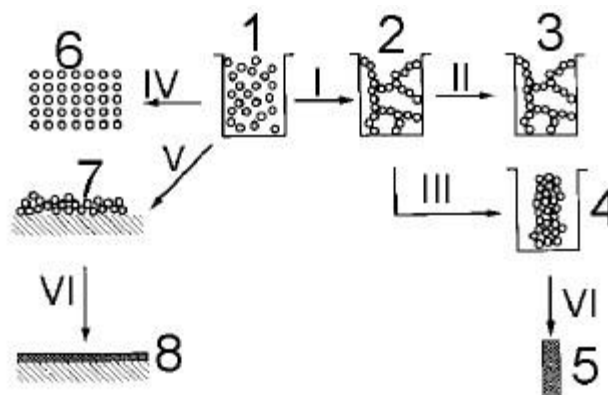


Рис. 1.2. Принципиальная схема получения различных материалов, покрытий и порошков методами золь-гель-технологии

Все основные процессы, протекающие во время золь-гель-перехода, и продукты, которые можно получить золь-гель-синтезом, изображены на схеме, приведенной на рис. 1.2. На рисунке обозначены: I – созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); II – сушка в суперкритических условиях или промывание геля в растворителях: гель (2) → аэрогель (3); III – сушка в обычных условиях: гель (2) → ксерогель (4); IV – осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); V – нанесение золя на подложки → золь (1) – пленка ксерогеля (7); VI – обжиг: ксерогель (4) или пленка ксерогеля (7) → монолитные стекло и керамика (5) или пленки и покрытия (8).

Таким образом, термином «золь-гель процесс» обозначают технологию получения технически ценных неорганических и гибридных органо-неорганических материалов (катализаторы, адсорбенты, керамические и другие композиты) на основе превращения гомогенных растворов в золь и далее в гель.

аэрогель (англ. aerogel) — класс аморфных высокопористых материалов, имеющих объемную макроструктуру с характерным размером наноструктурных элементов 4–10 нм и представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной.

Известны аэрогели на основе аморфных оксидов: диоксида кремния SiO_2 , оксида алюминия Al_2O_3 , оксидов Cr, Sn, W, Fe, Li, Na, Ca, Mg, Ba, Sb, Te, Ni, Ge, Zn, Mn и других элементов.

Уникальными свойствами аэрогелей являются низкая плотность (от 0,002 до $0,25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), высокоразвитая поверхность, малая подверженность старению и высокие сорбционные свойства (эффективно поглощают NO, NO_2 , CO, CO_2 , непредельные углеводороды). Аэрогели разного состава используются как тепло- и электроизоляционные материалы, нанодисперсные добавки в органо-неорганических композиционных материалах, как носители катализаторов и наноразмерные фильтры.

ксерогель (англ. xerogel) — продукт сушки аква- или алкогелей при атмосферном давлении в достаточно жестких условиях, приводящих к коллапсу (схлопыванию) мезопор и значительному увеличению плотности материала.

амбигель (англ. ambigel) — продукт сушки водного или органического (алкогеля) при атмосферном давлении, характеризующийся, в отличие от ксерогеля, низкими значениями плотности, приближающимися к плотности аэрогелей. Процесс получения амбигеля обычно включает последовательную замену растворителя с полярного на неполярный, гидрофобизацию или дополнительное укрепление твердого каркаса и специальную программу сушки с использованием малых скоростей повышения температуры.

криогель (англ. cryogel) — высокопористый монолитный или порошкообразный продукт замороженных гелей и их последующей термообработки.

Криогель — продукт низкотемпературного воздействия (замораживание, оттаивание) на растворы и коллоидные дисперсии полимеров и мономеров, часто с последующей сублимационной сушкой.

Характерная структура криогеля формируется при замораживании, когда образование достаточно крупных кристаллов растворителя, обычно льда, приводит к вытеснению твердых частиц в пространство между ними и концентрированию суспензии. При замораживании коллоидных растворов концентрирование приводит к образованию геля. Удаление замороженного растворителя путем сублимации приводит к образованию каркасных структур с крупными (от единиц до сотен микрометров), порами на месте удаленных кристаллов льда. Структурные элементы каркасной структуры состоят из твердых частиц суспензии, как правило, наноразмерных. Направленная кристаллизация льда позволяет создавать материалы с цилиндрическими крупными и мезопористыми стенками каркаса. Такие носители перспективны для создания высокоэффективных носителей катализаторов с высокоразвитой поверхностью в химической технологии и биотехнологии.

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Классифицируйте методы получения материалов по физическим и химическим принципам.
2. Диспергационные методы получения материалов.
3. Конденсационные методы получения материалов.
4. Дайте определения: золь-гель система, золь-гель синтез, золь-гель технология, золь-гель наука.
5. Коллоидная дисперсная система. Дисперсионная фаза и среда.
6. Что такое золь. В чем его отличие от геля?
7. Опишите схему перехода золя в гель.

8. Схема получения различных материалов, покрытий, порошков золь-гель методами.

9. Назовите виды гелей.

Повышенный уровень:

1. В чем различие диспергационных и конденсационных методов?

2. Назовите 8 видов дисперсионных систем? В каком агрегатном состоянии находятся в них дисперсионная среда и фаза?

3. Чем отличаются коллоидные золи от полимерных зольей?

4. Что такое точка гелеобразования. Как ее определить экспериментальным путем?

5. Свойства мокрого геля.

6. Что такое старение геля? Физические и химические процессы происходящие в процессе старения геля.

7. Аэрогель. Амбигель. Криогель. Ксерогель. Основные свойства. Технологии получения.

Лекция 2. Основы управления процессами гелеобразования»

1. Способы получения зольей и управления процессом гелеобразования

При получении зольей могут быть использованы следующие методы:

- Химические методы (восстановление, окисление, двойной обмен, гидролиз);

- Методы физической конденсации (замена растворителя или при пропускании паров какого-либо вещества в жидкости);

- Электрические методы (метод Брандта – распыление металлов в вольтовой дуге под водой или в органической жидкости; метод Сведберга – распыление в высокочастотном разряде).

- Метод Рогинского-Шальникова (получение золя из молекулярных пучков). Сущность метода заключается в совместном испарении в вакууме диспергируемого вещества и растворителя. Смешанные пары конденсируются и замораживаются, после чего смесь размораживают и собирают в специальную емкость. Этим способом были получены труднодоступные золи многих веществ. Метод обеспечивает высокую чистоту полученных золей.

Основная часть методов получения устойчивых золей решает задачу регулирования в жидкой фазе системы соотношения М:Х (где М – ион металла, Х – анион), а именно понижения содержания в растворах анионов (или в целом электролитов). Иногда возникает необходимость и в удалении катионов.

Физико-химические методы регулирования соотношения М-Х при получении золей (гелей)

- Ионный обмен. Применяют чаще всего для поглощения как анионов, так и катионов (анионы в ОН-форме, катионы в Н-форме). Используют динамический и статический режимы процесса.

- Диализ – один из первых физико-химических методов, исторически применяемых для получения золей. Сущность метода заключается в извлечении из раствора низкомолекулярных веществ чистым растворителем через полупроницаемую перегородку (мембрану), не пропускающую коллоидные частицы. Путем смены растворителя можно практически полностью удалить из коллоидного раствора примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. К недостаткам метода следует отнести большую длительность процесса.

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

- Электролиз – является эффективным способом получения некоторых золей (Sn, Ni, Zr и др.). Из водных растворов хлоридов металлов удаляют хлористоводородную кислоту путем разложения ее на хлор и водород.

- Экстракция – также может применяться для удаления электролитов из водных фаз (TiCl_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и др.), что приводит к образованию золей.

- Метод диспергации. При диспергации вначале получают осадок малорастворимого соединения, а затем его измельчают механическими методами.

- Метод пептизации заключается в дезагрегации частиц.

Различают три способа пептизации:

- 1) адсорбционная пептизация;
- 2) диссолюционная (или химическая) пептизация;
- 3) промывание осадка растворителем (дисперсионной средой).

Процесс пептизации успешно протекает, если осадок не испытал рекристаллизацию или старение.

Как уже отмечалось, при образовании геля первичные частицы формируют пространственную сетку, в которой иммобилизована жидкая фаза. Другими словами, гель представляет собой многофазную систему, построенную из частиц очень малых размеров (рис. 2.). Такая система имеет большую поверхность раздела фаз, избыток энергии Гиббса и вследствие этого термодинамически неустойчива. Склонность гелей к упорядочению проявляется уже в процессе их старения (рис. 2). При старении продолжается поликонденсация непосредственно в сетке геля (пока сохраняются группы $\text{M}-\text{OH}$), проявляется синерезис (самопроизвольное уменьшение объема сетки, сопровождающееся выделением жидкости из пор), наступает огрубление пространственной сетки за счет процессов растворения и переосаждения вещества, из которого состоят первичные частицы разных размеров. Это связано с процессом образования дополнительных связей между частицами

внутри звеньев сетки, а также между соседними цепями. Результаты старения существенно проявляются на стадии сушки. Сушка – важная операция золь-гель-технологии. Она вызывает глубокие изменения в геле и сопровождается большой усадкой, повышением плотности упаковки первичных частиц, уменьшением зазоров между ними и понижением удельной поверхности материала. При сушке происходит испарение жидкости из капилляров. Под действием капиллярных сил происходит сжатие геля и возможно возникновение механических напряжений, которые могут приводить не только к деформации, но и к разрушению гель-сфер.

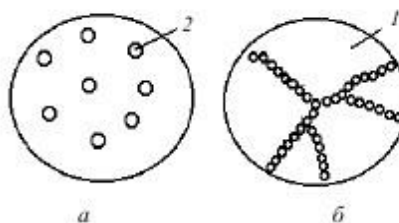


Рисунок 2.1 – Схема превращения: а – золь; б – гель; 1 – дисперсионная фаза; 2 – дисперсная среда

Капиллярные силы влияют также на пористость формирующегося при сушке материала. Чтобы уменьшить перепад давления в капиллярах, в жидкую фазу геля вводят поверхностно-активное вещество с низкими значениями коэффициента поверхностного натяжения. Особый эффект достигается, когда жидкость из пор геля удаляется в паровую фазу в сверхкритических условиях, при практически нулевом значении поверхностного натяжения. При этом гель не дает усадки и переходит в аэрогель, объем пор в нем может достигать 98 % от общего объема.

2. Особенности получения химического и физического гелей.

Золь-гель технология условно подразделяется на две группы принципиально разных способов – получения "химического полимерного геля" (гидролиз и поликонденсация алкооксидов) и "физического партикулярного геля" (гелирование неорганических золь).

Виды получаемых гелей

Химический полимерный гель Физический партикулярный гель

Методы получения

Гидролиз и поликонденсация органических соединений Гидролиз неорганических соединений

Исходные вещества

Алкооксиды металлов и не металлов, сложные эфиры органических кислот Соли металлов и неметаллов

Технология получения

1. Приготовление гомогенного спиртового раствора из алкооксидов металлов или неметаллов.

2. Гидролиз и поликонденсация спиртовых растворов алкоосидов и получение мономерных оксидов.

3. Гелеобразование, т.е. перевод мономеров в гомогенный некристаллический гель.

4. Сушка геля и получение одного из видов сухого геля (ксерогель, аэрогель, амбигель, криогель). 1. Приготовление гомогенного водного раствора солей металлов и неметаллов.

2. Гидролиз неорганических солей с образованием аква-, гидроксо- и оксокомплексов.

3. Получение коллоидного золя.

4. Гелеобразование – перевод коллоидного золя гомогенный некристаллический гель.

5. Сушка геля

Процесс получения химического геля не обратим!!! Химический гель не поддается обратной пептизации!!! Процесс получения физического геля обратимый, т.е. свежавывавшие осадки поддаются пептизации (деагрегации частиц)!

2.1. Получение «химического геля»

Состав алкоксидов выражается общей формулой:



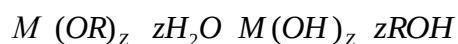
где M – это металл или неметалл (Si, Al, Ti, Sn, Zr и т. д.);

R – алкильная группа (и т.д.);

z – валентность элемента M.

Алкооксиды многих элементов – жидкости при комнатной температуре, например, широко используемый в полупроводниковой технологии тетраэтоксисилан – $Si(OC_2H_5)_4$. Алкоксиды в той или иной степени растворимы в спирте и других органических растворителях. При добавлении воды в спиртовой раствор алкоксида и полном протекании реакции происходит гидролиз последнего по следующей схеме, описываемой основными тремя реакциями:

Гидролиз алкоксидов приводит к образованию мономеров гидроксидов, которые выступают в качестве активных центров в реакции поликонденсации. Реакции гидролиза и поликонденсации алкоксидов обычно протекают одновременно, они приводят к образованию димеров и затем более сложных структур. В результате процесса поликонденсации формируются очень мелкие частицы размером от 3 ч 4 нм (частицы золя), из которых затем строится трехмерная сетка "химического геля". В процессах с алкоголями золеобразное состояние в явной форме может не выделяться. Состав и структура продукта зависят:



- 1) от природы атома М (металла или неметалла);
- 2) от количества алкоксисоединения;
- 3) от количества воды;
- 4) кислотности среды – рН среды;
- 5) от природы и количества органических растворителей;
- 6) приемов гомогенизации золь-гель систем;
- 7) температуры и длительности процесса синтеза.

Управление процессом в значительной мере связано с регулированием соотношений $H_2O:M OR$ в реакционной системе, а так же от величины рН раствора.

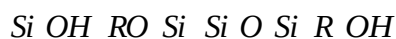
Более подробно процесс образования «химического» геля рассмотрим на примере образования высокодисперсного кремнезема.

Три реакции описывают в основном описывают гидролиз и конденсацию алкооксидов кремния:

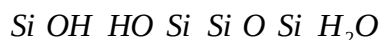
1 стадия – гидролиз алкосоединений с образованием кремниевой кислоты

$$(RO)_3Si + OR + H_2O \rightleftharpoons (RO)_3SiOH + ROH$$

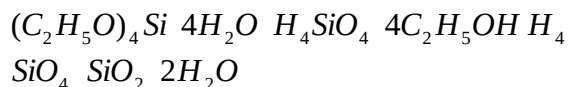
2 стадия – поликонденсация содержащихся в кремниевой кислоте силанольных групп ($SiOH$) с образованием силоксановых связей $SiOSi$



3 стадия – образование заполимеризованных кремниевых кислот



Общее уравнение гидролиза и поликонденсации (прекурсор тетраэтоксисилан)



Константа равновесия этой реакции вычисляется по следующей формуле:

$$K_p = \frac{[H_4SiO_4][C_2H_5OH]^4}{[(C_2H_5O)_4Si][H_2O]^4}$$

По мере протекания гидролиза ТЭОС равновесие сильно смещается вправо. Для сдвига равновесия влево и замедления скорости реакции гидролиз ТЭОС обычно осуществляют в присутствии этанола.

Монокремниевая кислота слабая и может существовать лишь в разбавленных растворах при концентрациях < 0,011 г/л и в интервале рН = 1-8.

Продукты гидролиза алкоксисоединений являются соединениями с четырьмя функциональными группами Si(OR)₄ и отличаются сложностью строения и могут представлять собой набор из линейных молекул большой длины, циклов и трехмерных высокомолекулярных полимерных структур. Некоторые варианты продуктов гидролиза алкоксисоединений представлены на рисунке 2.2.

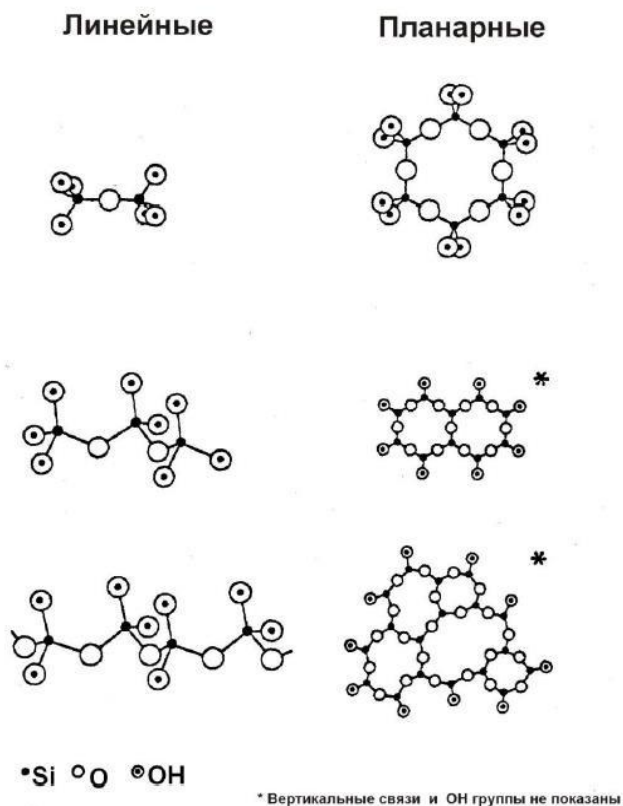


Рисунок 2.2 – Структура продуктов гидrolитической поликонденсации тетраэтоксисиланов.

Силикатные материалы, полученные по методу «химического» геля, находят широкое применение в микроэлектронике, потому что золи на основе ТЭОС, гидролизованного в кислой среде, могут быть допированы другими алкооксидами металлов или неорганическими соединениями (кислотами, солями металлов). Впоследствии эти допанты легируют силикатную матрицу образуемого нанокompозита, придавая ей необходимые свойства – каталитические, электрические, оптические и др.

2.2. Получение "физического геля"

Водная химия осложнена процессами комплексообразования и гидролиза. Ионы в растворе взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами растворителя, и не всегда можно предсказать, как именно они взаимодействуют.

Характер этих взаимодействий различен и зависит от:

- типа ионов
- природы сил, действующих между ними.

Совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе, при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя называют сольватацией (если растворитель вода, то гидратацией).

В отсутствие других реагентов в растворе в качестве лигандов (молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом металла) могут выступать:

- аква- (OH_2);
- гидроксо- ($-\text{OH}$);
- оксо- ($=\text{O}$) группы.

Состояние ионов конкретных элементов в водных растворах зависит от:

- заряда Z катиона (M^Z)
- pH среды.

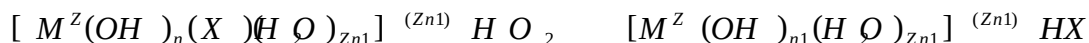
Чем выше заряд катиона и чем выше рН раствора, тем больше превращение аквакомплекса в гидроксо- и оксоком- плексы.

Присутствие в растворе других анионов может существенно влиять на состав и устойчивость аква- и гидроксо-комплексов.

Образование и устойчивость такого комплекса оценивают на основе реакции диссоциации:



Равновесие реакции смещается влево, если ион менее электроотрицательный, чем лиганды H₂O. В этом случае ион дает более ковалентную связь М–Х. Устойчивость этой связи влияет и на процесс гидролиза:



При определенных условиях комплексы могут участвовать в реакции конденсации. При этом участвующие группы подразделяются на входящие и исходящие. Аквагруппы выступают всегда как уходящие группы и аквакомплексы несклонны к конденсации. Оксоионы являются плохими уходящими группами. Как следует из вышеизложенного, деление на полимерные (химические) и партикулярные (физические) гели достаточно условно.

В настоящее время золь-гель технологии неорганических материалов интенсивно развиваются. С их помощью получены новые виды тонкой керамики, тонкие пленки с уникальными физическими свойствами, оптические среды, неорганические композиты, нанокомпозиты. Очень большая часть научных разработок посвящена золь-гель-технологиям оксидных материалов, что связано с исключительной ролью этих материалов в полу- проводниковой газочувствительной сенсорике, катализе, волоконной оптике и радиотехнической керамике. В последнее время большой интерес вызывает

получение и исследование нанокомпозитов, особенно органо-неорганических нанокомпозитов, а также нанокомпозитов с использованием добавок в виде наночастиц, углеродных нанотрубок, дендримеров и др.

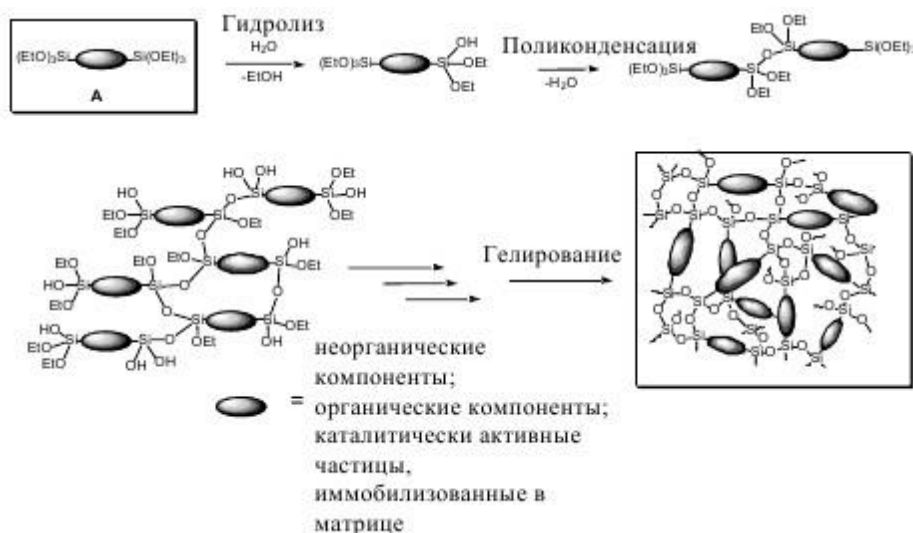


Рисунок 2.3 – Схема образования нанокомпозитов в золь-гель-процессах

Для понимания процесса образования структурных связей в золь-гель-нанотехнологии полезна схема, приведенная на рис. 3. При этом в качестве частиц, иммобилизованных в полимерной неорганической матрице ("химический" гель), могут выступать как агрегаты неорганической природы (кластеры "физического" геля), так и каталитически активные добавки или органические кластерные образования. Схема наглядно иллюстрирует возможность существования в структурных образованиях остаточных групп OH – и R – органических радикалов (на рис. 2.3 в качестве примера R приведена группа Et , $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ –). Кроме того, видно, что структурные связи могут возникать в различных местах, приводя к разной степени неупорядоченности или, наоборот, упорядоченности конечных продуктов золь-гель-процесса. В ходе образования полимерной сетки (или даже ее фрагментов) существенно изменяется вязкость исходного раствора. Поэтому эффективными методами контроля золь-гель-нанотехнологии являются методы измерения вязкости. По значениям вязкости также можно судить о "старении"

золя, об эффективных размерах частиц и даже об их фрактальной размерности.

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Химические методы получения золей.
2. Методы физической конденсации;
3. Электрические методы.
4. Метод Рогинского-Шальникова.
5. Физико-химические методы регулирования соотношения М-Х при получении золей (гелей).

Повышенный уровень:

1. Особенности получения химического геля;
2. Особенности получения физического геля.

Лекция 3. Методы получения наноструктурированных материалов с заданной степенью дисперсности наночастиц

При формировании нанокомпозитов наночастицы могут непосредственно возникать в ходе протекания процесса золь-гель перехода, так и могут вводиться в процесс извне.

Классификация методов получения ультрадисперсных частиц и наносистем по Сведбергу:

- диспергационные (механическое, термическое, электрическое измельчение или распыление макрофаз);
- конденсационные (химическая или физическая конденсация) могут быть отнесены к технологиям "сверху-вниз" (top-down) и "снизу-вверх" (bottom-up), соответственно.

По геометрическому признаку (мерности дисперсных частиц) коллоидные наносистемы можно разделить на три группы:

1. Трехмерные (объемные) наночастицы, у которых все три размера (d_1 , d_2 , d_3) находятся в наноинтервале. К этому типу относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых переходах 1-го рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы).

2. Двумерные (тонкие пленки и слои) наночастицы, у которых только один размер (толщина) находится в наноинтервале, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики. К таким системам относятся тонкие жидкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе пленки Ленгмюра-Блоджетт), двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ.

Тонкие жидкие пленки подразделяются на:

- пенные (между двумя ячейками пены);
- эмульсионные (между каплями прямых и обратных эмульсий);
- смачивающие (разделяющие твердую поверхность и газ или жидкость).

Пенные и эмульсионные пленки относятся к симметричным пленкам, а смачивающие — к несимметричным.

Толщины симметричных пенных пленок, стабилизированных соответствующими ПАВ, находятся в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров.

3. Одномерные частицы, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ и имеющие с ними достаточно большое сходство нанотрубки. В эту группу входит также

линия смачивания (или линия трехфазного контакта), разделяющая три фазы: твердое тело, жидкость и газ.

При значениях d_1 , d_2 и d_3 , меньших характеристических размеров, при которых наблюдаются квантово-размерные эффекты, трехмерные наночастицы превращаются в квантовые точки (QD) с нуль-размерным электронным газом (0DEG). При этом двумерные и одномерные наночастицы превращаются в частицы с двумерным и одномерным электронным газом (2DEG и 1DEG, соответственно).

Одной из основных проблем практического применения нанопорошков является агрегация наночастиц, приводящая к изменению размеров, формы, а также состава. Как правило, образование системы наночастиц происходит в сильно неравновесных условиях, что приводит к аккумуляции избыточной энергии внутри частицы. Эта избыточная энергия тратится на образование неравновесных дефектов и дополнительные поверхности раздела фаз.

Обычно наночастицы порошка имеют округлую форму с фрактальной структурой и с сильно искаженной кристаллической решеткой. Взаимодействие с окружающей средой вызывает диссипацию энергии за счет агрегации частиц и сопровождается улучшением кристаллической структуры. Частицы в агрегате удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, силами поверхностного натяжения (в присутствии жидкой фазы), электростатическими силами, за счет клеящего действия органических и неорганических веществ, силами образующихся химических связей между частицами. Иными словами, **агрегация** – кооперативный процесс самоорганизации системы, приводящий к снижению энергии слагающих ее элементов структуры.

Строение, форма и размеры ультрадисперсных частиц существенно изменяются в процессе агрегации и зависят от условий получения. Важную роль играет и температура, при которой проводится синтез наночастиц.

Например, наночастицы диоксида титана, полученные золь-гель методом, при низкой температуре имеют вид стержней, а при высокой – бипирамидальных кристаллов. Для снижения вероятности нежелательных взаимодействий химиками разработаны способы борьбы с агрегацией. Например, взаимодействие наночастиц гидроксидов с водой может приводить к образованию вокруг наночастиц гидратных оболочек, препятствующих объединению наночастиц в прочные агрегаты. При этом получаются достаточно стабильные гидрозоли. Также разрабатываются способы введения в реакционную зону специальных добавок, изменяющих поверхностные свойства твердых наночастиц, при этом агрегаты получаются непрочными и дезагрегация может быть достигнута химическими или физическими методами. Среди последних чаще всего используются СВЧ нагрев или ультразвуковая обработка материалов с оптимизированными частотными или энергетическими характеристиками. В качестве добавок для снижения агрегации наиболее эффективны поверхностно-активные вещества (ПАВ), как органические, так и неорганические. Они взаимодействуют с наночастицами, снижая их поверхностную энергию, и уменьшают вероятность образования агрегатов с твердотельными мостиками между частицами.

1. Методы поликонденсации. В 1968 году Штёбер, Финк и Бон впервые продемонстрировали эффективность использования золь-гель методов для получения моодисперсных частиц кремнезема. Они подвергли гидролизу раствор тетраэтоксисилана в спирте при высоких значениях pH и получили однородные сферические частицы аморфного SiO_2 размер которых можно было регулировать от 50 нм до 2 мкм, только изменяя значения концентраций реагентов.

2. Высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключаящих агрегацию и рост образующихся частиц.

Основные различия между методами этой группы состоят в способах испарения исходного вещества и стабилизации наночастиц.

3. Методы синтеза в нанореакторах. Эта группа методов основана на использовании пространственно-ограниченных систем – так называемый синтез в нанореакторах (мицеллах, каплях, пленках и т.д.). Этот метод синтеза позволяет получать не только наночастицы с очень узким и контролируемым распределением по размерам, но и частицы с различными формами и анизотропией (в том числе и малоразмерные), а также частицы с покрытиями. Этот метод используют для получения практически всех классов наноструктур – от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных.

4. Методы матричной изоляции.

Можно условно разделить на две группы:

- получение свободных наночастиц с последующим их инкорпорированием в инертную матрицу (в качестве матриц используют органические полимерные соединения, при инкорпорировании не исключены процессы агрегации наночастиц);

- непосредственное формирование наноструктур в объеме матрицы в процессе химической модификации последней (дает возможность непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования и даже менять эти параметры в процессе эксплуатации материала).

В обоих случаях матрица должна содержать структурные пустоты, которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых привела бы к формированию наночастиц в этих пустотах. Выбирая соединения с разной формой структурных пустот, можно осуществлять синтез наноструктур с различными морфологией и анизотропией. Наиболее известным примером такого подхода является синтез наноматериалов с использованием пористых оксидных матриц (обычно SiO_2 или Al_2O_3).

При формировании нанокомпозитов наночастицы могут непосредственно возникать в ходе протекания процесса золь-гель перехода, так и могут вводиться в процесс извне.

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Классификация методов получения ультрадисперсных частиц и наносистем по Сведбергу.
2. Классификация коллоидных наносистем по геометрическому признаку.

Повышенный уровень:

1. Агрегация наночастиц при золь-гель синтезе.
2. Причины приводящие к агрегации.
3. Влияние формы частиц, состава и условий синтеза на скорость процесса агрегации частиц.

Лекция 4. Теория фракталов и теория перколяции

4.1. Теории и модели описывающие образование, агрегативную устойчивость, структуру и свойства золь-гель систем

4.1.1 Мицеллярная теория золь-гель процесса

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

Мицеллой называется структурная коллоидная единица, представляющая собой частицу дисперсной фазы, окруженную двойным электрическим полем.

Интермицеллярной (т. е. межмицеллярной) жидкостью называется дисперсионная среда, разделяющая мицеллы и являющаяся раствором электролитов, неэлектролитов, поверхностно-активных веществ и прочих компонентов.

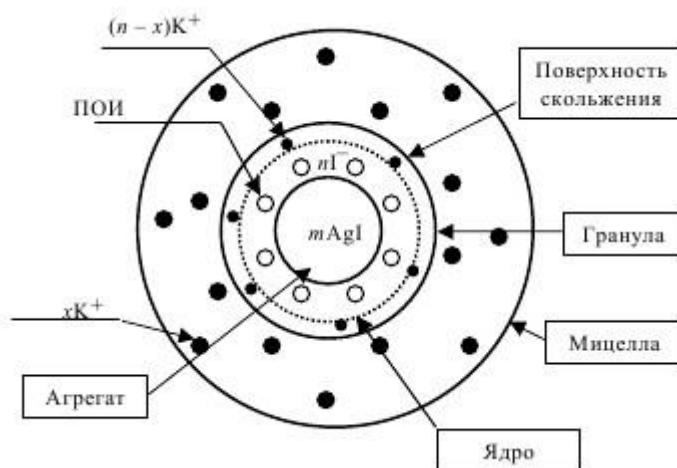


Рисунок 4.1 – Схема строения мицеллы золя йодида серебра

В качестве примера рассмотрим золь йодида серебра, образующийся в ходе химической реакции между азотнокислым серебром и йодистым калием. В результате реакции образуются мельчайшие кластеры трудно растворимого в воде йодида серебра (AgI), которые и составляют основу коллоидных частиц. **Эти кластеры, имеющие фрактальную структуру, называют агрегатами.** Если реакция протекает при избытке KI , то на поверхности агрегата в результате избирательной адсорбции анионов йода возникает отрицательно заряженный слой, как это проиллюстрировано на рисунок 4.1. Ионы йода в данном случае являются потенциалобразующими (ПОИ). Агрегат, состоящий из m молекул йодида серебра, и ПОИ образуют ядро мицеллы. Под действием электростатических сил к ядру притягивается некое число n ионов противоположного знака, в основном калия, так называемых противоионов, компенсирующих заряд ядра. Часть ионов $(n - x)$, наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают воздействие не только

электростатических, но и ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому достаточно прочно удерживаются около него и образуют так называемый **адсорбционный слой противоионов**. Остальная часть противоионов x , под влиянием теплового движения, расположена в жидкой фазе диффузно (т. е. размыто) и носит название **диффузного слоя**. Все это образование вместе и называется мицеллой. В целом мицеллы золей электронейтральны. Структуру мицеллы, изображенной на рисунке 4.1, можно записать в виде формулы

$$m[AgI]nI(n-x)K^+xK^+,$$

где m – число молекул, входящих в состав агрегата;

n – число потенциалобразующих ионов;

$(n - x)$ – число противоионов, входящих в адсорбционный слой;

x – число противоионов, образующих диффузный слой.

Ядро вместе с адсорбционным слоем образуют собственно коллоидную частицу, или гранулу. В отличие от мицеллы в целом гранула имеет заряд, в данном случае отрицательный ($-x$).

Граница между гранулой и диффузным слоем носит название **поверхности скольжения (или границы скольжения)** и обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, при броуновском движении или при движении под воздействием электрического поля).

4.1.2. Физическая теория устойчивости коллоидных систем

Физическая теория устойчивости коллоидных систем была развита Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1937) и Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941) (теория ДЛФО). Согласно этой теории, между любыми частицами при их сближении возникает так называемое расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки. Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения и

отталкивания. Принято считать, что энергия притяжения $U_{пр}$ обусловлена силами Ван-дер-Ваальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния x между частицами, что можно записать в виде:

$$U_{пр} = Ax^2,$$

где A – константа молекулярных сил притяжения;

x – расстояние между частицами

Силы отталкивания, согласно теории ДЛФО, носят электростатический характер и проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются. При этом принято считать, что энергия отталкивания убывает с увеличением расстояния между центрами мицелл по экспоненциальному закону:

$$U_{отт} = Be^{-\chi x},$$

$$U_{отт} = Be^{-\chi x}$$

где B – коэффициент, зависящий от значений потенциалов двойного электрического слоя;

χ – величина, обратная толщине диффузного слоя.

На рисунке 3.2 представлены зависимости $U_{пр} = f(x)$, $U_{отт} = f(x)$ и зависимость суммарной энергии системы $U(x)$, которая выражена следующим образом:

$$U = \frac{A}{x^2} - Be^{-\chi x}$$

В данном выражении энергия отталкивания принята за положительную величину и откладывается по оси ординат вверх от начала координат. Анализ приведенной на рисунке 3.2 результирующей кривой $U = f(x)$ позволяет выделить на ней некоторые характерные участки. В области малых расстояний между частицами на кривой имеется глубокий минимум, который соответствует потенциальной яме. В области больших расстояний также может быть преобладание эффекта притяжения, что соответствует второй потенциальной

яме. На рис. 4.2 приведена энергетическая кривая взаимодействия двух частиц. Поскольку частицы дисперсной фазы находятся не при температуре абсолютного нуля, то они обладают кинетической энергией $\sim kT$, за счет которой могут сближаться друг с другом на то или иное расстояние.

В зависимости от соотношений $U_6, U_я$ и kT при сближении частиц возможны следующие варианты их поведения (ΔU_6 – энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера; $\Delta U_я$ – энергия, необходимая для преодоления потенциальной ямы).

1. $\Delta U_6 \gg kT$ и $\Delta U_я \leq kT$. В этом варианте частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. Система агрегативно устойчива.

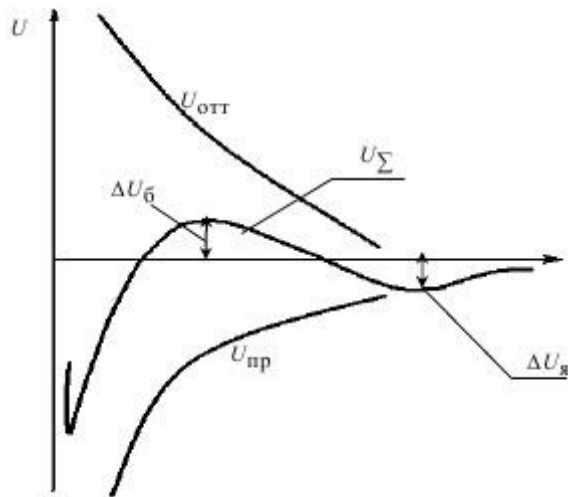


Рис. 4.2. Энергетическая кривая взаимодействия коллоидных частиц

2. $\Delta U_6 \approx \Delta U_я \leq kT$. В этом случае броуновское движение может сблизить частицы, которые в результате этого сближения попадают в первую (глубокую) потенциальную яму и в результате приходят в непосредственное соприкосновение. Происходит элементарный акт коагуляции.

Коагуляция – процесс слипания частиц в дисперсных системах, ведущий к уменьшению числа частиц дисперсной фазы и к увеличению их массы.

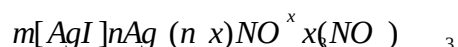
Теория броуновской коагуляции разработана М. Смолуховским.

3. $\Delta U_{\text{я}} \gg kT$ и $\Delta U_{\text{б}} \approx 5...10 kT$. В этом случае имеет место дальнейшее взаимодействие двух частиц. Сближаясь в процессе броуновского движения на расстояние, соответствующее второй потенциальной яме, частицы не могут преодолеть барьер $\Delta U_{\text{я}}$ и приблизиться вплотную друг к другу. Происходит структурирование системы (образование геля). При этом между частицами сохраняются прослойки дисперсной фазы.

Приведенные закономерности хорошо согласуются с поведением гидрофобных зольей. Если частицы золя имеют высокий электрический потенциал и большую толщину диффузного слоя, то при перекрытии двойного электрического слоя двух частиц энергия электростатического отталкивания преобладает над энергией межмолекулярного притяжения. Возникает энергетический барьер $\Delta U_{\text{б}}$, препятствующий слипанию частиц, поэтому сблизившиеся частицы вновь расходятся и удаляются друг от друга. Система является агрегативно-устойчивой.

Для осуществления золь-гель перехода не обходимо сжать диффузные слои. Этого можно достичь путем изменения концентраций ионов в дисперсионной среде. При этом возможное расстояние сближения между частицами становится меньшим. Силы притяжения и отталкивания образуют потенциальную яму, и происходит гелеобразование. При дальнейшем уменьшении диффузных слоев достигается условие малости расстояния между частицами, когда силы притяжения заведомо преобладают над силами отталкивания. В результате наблюдается коагуляция золя. Рассмотренная схема осуществления процессов гелеобразования позволяет понять и причины потери агрегативной устойчивости системы при температурном воздействии. Все факторы, снижающие величину потенциального барьера $\Delta U_{\text{б}}$ (измеряемого в единицах kT), неизбежно понижают агрегативную устойчивость системы. Процессы старения, сопровождающиеся изменениями рассмотренных факторов, также влияют на процессы, происходящие в золь-гель системах. Как отмечалось

выше, для растворов, в которых существенна роль адсорбционно-сольватного фактора устойчивости, теория ДЛФО является приближенной. В этих случаях необходимо учитывать особенности адсорбции и сродства ионов к растворителю. Отметим также, что в золь-гель процессах можно управлять заряденностью частиц. Например, если для рассмотренного случая изменить концентрацию исходных компонентов (проводить реакцию взаимодействия AgNO_3 и KI в присутствии избытка AgNO_3), то на агрегатах трудно растворимого AgI будут избирательно адсорбироваться не ионы I^- , а ионы Ag^+ , и формула мицеллы будет иметь вид:



4.2. Основные понятия теории перколяции

Первая научная работа по теории перколяции была опубликована в 1957 году (С. Бродбент и Дж. Хаммерсли). Теоретический подход был намечен при решении узкой практической задачи для описания защитных функций фильтров противогаса. Во время эксплуатации развитая поверхность адсорбента связывает газовые молекулы, блокируются адсорбционные центры, и возникают "кластеры", которые уже не способны захватывать молекулы газа. Эти кластеры увеличиваются в размерах, и в некоторый момент времени возникает стягивающий кластер. Другими словами возникает путь, по которому молекулы газа способны просачиваться (percolation). Эту критическую ситуацию можно охарактеризовать долей заблокированных центров.

В настоящее время теория перколяции является главным инструментом в теории неупорядоченных систем.

Атомно-неупорядоченные твердые тела разделяют на три группы:

1. Системы, в которых атомы не образуют кристаллической решетки с дальним порядком, но расположение ближайших соседей приблизительно упорядочено (аморфные материалы)

2. Неупорядоченные сплавы и твердые растворы, в которых узлы образуют упорядоченную решетку, а атомы различных компонентов распределены по узлам случайным образом.

3. Кристаллы, в решетке которых имеются примесные атомы и точечные дефекты, нарушающие периодичность решетки.

Наноккомпозиты и пористые материалы также являются объектами, изучаемыми методами теории перколяции. Часто образование перколяционного стягивающего кластера называют геометрическим фазовым переходом. Смысл этого определения легко проиллюстрировать для композита, состоящего из элементарных ячеек двух типов. Пусть ячейки первого типа являются проводниками, а ячейки второго типа – идеальными диэлектриками. Тогда увеличение доли ячеек 1-го типа в исходном материале из ячеек 2-го типа позволяет изменять электрические свойства системы от полностью изоляционных до полностью проводящих. Но этот переход не будет равномерно растянут во всем диапазоне изменения концентрации проводящих ячеек. При малых концентрациях проводящих ячеек они изолированы друг от друга и от электродов диэлектрическими ячейками. При некоторой доле x_c , **называемой порогом протекания**, возникает стягивающий кластер, т.е. появляется проводимость. Вблизи порога протекания x_c тело разбивается на части, обладающее различными свойствами. Геометрия этих разбиений каждый раз приобретает новые случайные формы, но значения порога протекания для тел бесконечных размеров строго определены и зависят от симметрии и размерности пространства. Если обозначить через $P(x)$ – долю проводящих ячеек, входящих только в стягивающий (бесконечный) кластер, по отношению к общему количеству ячеек то зависимость P от общей доли проводящих ячеек, имеет вид, приведенный на рисунке 4.3. Там же построена приведенная зависимость проводимости бесконечного кластера $(x)/(1)$ от доли проводящих ячеек x .

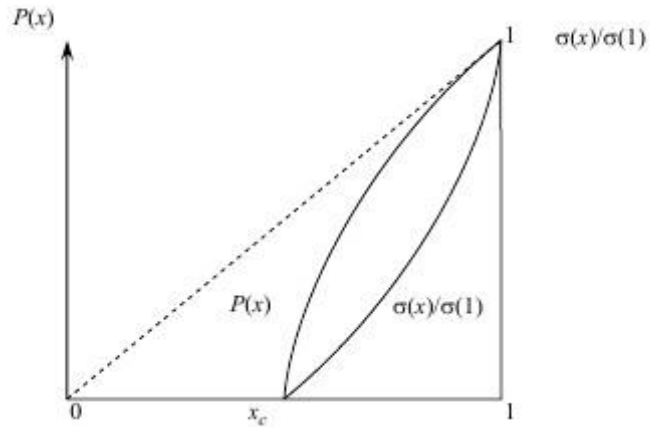


Рис. 4.3 – Зависимости мощности бесконечного кластера $P(x)$ и приведенной проводимости бесконечного кластера $\sigma(x)/\sigma(1)$ от доли проводящих ячеек в системе

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

Легко понять и пределы изменения значений $\sigma(x)/\sigma(1)$. Проводимость $\sigma(x)$ возникает при $x = x_c$ и не может быть больше, чем проводимость $\sigma(x)$ системы, состоящей только из проводящих ячеек.

Как видно из рис. 3.3 для значений $x_c < x < 1$ не все проводящие ячейки, входящие в структуру бесконечного кластера участвуют в увеличении проводимости (значение $P(x)$ выше, чем $\sigma(x)/\sigma(1)$).

Для объяснения введем понятие ячеек, принадлежащих скелету бесконечного кластера и ячеек, лежащих на "мертвых концах". Для ячеек, находящихся на "мертвых концах" возможно удаление в бесконечность только в одном направлении. Такие ячейки, входя в состав бесконечного кластера, увеличивают значение $P(x)$, но не влияют на значение $\sigma(x)/\sigma(1)$.

С материаловедческой точки зрения применения теории перколяции представляет интерес для анализа свойств композитов, состоящих не только из "проводящих" и "диэлектрических" ячеек, но и компонентов, составляющих

пары "проводник-сверхпроводник", "парамагнетик-магнетик", "параэлектрик-сегнетоэлектрик" и др.

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

В задаче связей все исходные узлы – сферы, расположенные в заданной решетке, считаются проводящими, но контакт между ними зависит от наличия связей. В задаче связи блокировка узла в целом осуществляется при разрыве всех связей. Разработаны принципы геометрии "покрывающих" решеток, демонстрирующих соотношение между значениями порогов протекания в задаче связей $x_c(св)$ и задаче узлов $x_c(уз)$.

$$\tilde{\theta}_n(\tilde{n}\hat{a}) \quad \tilde{\theta}_n(b\hat{c})$$

Для прекращения протекания необходимо полностью заблокировать определенную долю узлов, разорвав все связи, при этом оставшая часть узлов будет иметь некоторые разорванные связи. К настоящему времени найдены значения порогов протекания для решеток в пространствах раз личной размерности d ($d = 1, 2, 3$ и др.), включая $d =$ (решетки Бете). Решетки в пространствах $d > 3$, например $d = 6$, представляют интерес для оценки перколяционных явлений тензорных физических величин. В табл. 4.1 приведены значения порогов протекания и связанных с ними величин для двумерных и трехмерных решеток.

Таблица 4.1. Пороги протекания и связанные с ними значения для двумерных и трехмерных решеток

Размерность, d	Тип решетки	Задача узлов			Задача связей		
		$x_c(\text{уз})$	f	$I(\text{уз}) = f x_c(\text{уз})$	$x_c(\text{св})$	z	$I(\text{св}) = z x_c(\text{св})$
2	квадратная	0.59	0.79	0.47	0.5*	4	2
	треугольная	0.5*	0.91	0.46	0.35*	6	2.1
	медовые соты	0.7	0.61	0.43	0.65*	3	2
3	типа алмаза	0.43	0.34	0.15	0.39	4	1.56
	простая кубическая	0.31	0.52	0.16	0.25	6	1.5
	объемно-центрированная	0.25	0.68	0.17	0.18	8	1.44
	гранцентрированная	0.2	0.74	0.15	0.12	12	1.44

Из таблицы 4.1 видно, что значения порогов протекания существенно зависят от симметрии решетки и размерности пространства d . Однако, в задаче связей произведение $z x_c(\text{св})$ (z – координационное число ближайших соседей), практически не зависит от симметрии решетки и определяется размерностью пространства d . Для задачи узлов такими же свойствами обладает произведение $f x_c(\text{уз})$, где f – доля объема (площади) узла в элементарной ячейке. Аналитические решения для определения x_c найдены только для четырех случаев двумерных решеток (см. табл. 3.1). Алгоритм нахождения x_c остальных задач включает процедуру оценки случайных значений доли $\tilde{\phi}_c$, при которых образуется стягивающий кластер на заданной решетке с известным количеством узлом (например, для $d = 2$ на квадратной решетке из $N_x N_y$ узлов), усреднение $\tilde{\phi}_c$ для решетки $N_x N_y$, нахождения подобных усредненных значений $\tilde{\phi}_c$ для решеток с большим числом узлов N и анализа зависимости усредненных значений $\tilde{x}_c(N)$ от N

$$\tilde{x}_c(N) = x_c(\infty) + \frac{D}{N^v}.$$

Если полученные результаты удовлетворительно описываются приведенной зависимостью (т.е. значения D и v положительны), то определение x_c не вызывает затруднений.

Смешанная задача (sitebond problem) решается на решетках, в которых варьируются доли "проводящих" и "непроводящих" узлов и доли разорванных и целых связей.

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

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

Перколяционные задачи на "случайных узлах".

Переход к решению задач со случайным распределением узлов существенный шаг в исследовании неоднородных сред. В теории перколяции ограничения на фиксированные положения узлов регулярной решетке снимается путем рассмотрения изменения перколяционных параметров при взаимодействии узла с узлами не только первой координационной сферы, но и более дальних.

Физической основой такой модели может служить эффективное взаимодействие магнитного атома не только с ближайшими соседями, но и с атомами из более удаленных координационных сфер. Из анализа результатов, сведенных в табл. 3.2, следует, что значения порога протекания $x_c(уз)$ при распространении взаимодействия на более удаленные координационные сферы уменьшается, а произведение $zx_c(уз)$ стремится к некоторым постоянным значениям B_c , независимым от симметрии решетки. Заметим, что для решетки ГЦК число возможных расположений взаимодействующих узлов только в первых 3-х координационных сферах уже равно 42. Значения B_c стремится к пределу:

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

Для простых решеток $B_c|_{d=2} = 2.7 \pm 0.1$, для объемных $B_c|_{d=3} = 4.1 \pm 0.4$.

Таблица 4.2. Параметры теории протекания при взаимодействии между узлами, расположенными в различных координационных сферах [95].

Тип решетки; координационные сферы	число соседей z	порог протекания $x_c(yz)$	$zx_c(yz)$
плоские			
медовые соты; 1	3	0.7	2.1
квадратная; 1	4	0.59	2.36
треугольная; 1	6	0.5	3
квадратная; 1, 2	8	0.41	3.28
треугольная; 1, 2	12	0.295	3.54
шестиугольная; 1, 2, 3	12	0.3	3.6
квадратная; 1, 2, 3	12	0.292	3.5
треугольная; 1, 2, 3	18	0.225	4.05
объемные			
тип алмаз; 1	4	0.425	1.7
ПК; 1	6	0.307	1.84
ОЦК; 1	8	0.243	1.94
ГЦК; 1	12	0.195	2.34
ОЦК; 1, 2	14	0.175	2.45
ПК; 1, 2	18	0.137	2.47
ГЦК; 1, 2	18	0.136	2.45
ПК; 1, 2, 3	26	0.097	2.52
ОЦК; 1, 2, 3	26	0.095	2.47
ГЦК; 1, 2, 3	42	0.061	2.56

Значения B_c определяют возникновение порога протекания. Это легко показать в рамках модели охватывающих сфер (окружностей). Под охватывающими сферами понимают перекрывающиеся сферы (окружности). Две сферы (окружности) являются связанными, если центр одной сферы (окружности) находится внутри другой. Тогда при заданной концентрации сфер (окружностей) N можно найти перколяционный радиус r_c , при котором достигается порог протекания. И напротив, для заданного значения r_c можно определить необходимые значения концентраций N :

$$B_c|_{d=3} = \frac{4}{3} \pi N r_c^3 \text{ и } B_c|_{d=2} = \pi N r_c^2.$$

(Необходимо учитывать, что физические величины концентраций N имеют различную размерность для двумерного и трехмерного случаев.) Теория перколяции успешно используется в физике полупроводников. На ее основе развиты теоретические представления о переходе "металл-диэлектрик", о поведении компенсированных полупроводников, механизмах прыжковой проводимости и др.

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

Если гауссова функция построена симметрично (средняя по пространству величина $V = 0$), то она характеризуется гауссовым распределением с дисперсией :

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

При формулировке задачи протекания удобно разделять пространства на два вида – "белое" и "черное". Пусть белое пространство то, где функция $V(r)$ меньше некоторого заданного числа V' . Тогда остальная часть пространства – черное пространство. Посмотрим, что будет происходить при возрастании значения V' . Для наглядности примера приведем сопоставление со "всемирным потопом". Двумерная модель поверхности имеет впадины и вершины. При увеличении уровня "воды" (V') вначале появляются "лужицы", затем "озера", которые соединяются каналами, наконец, при некотором значении V' возникает "водяная гладь", по которой можно пересечь пространство "водным путем".

Тогда отношение площади зеркала воды к общей площади соответствует порогу протекания x_c , а значение V' (уровень воды) уровню протекания V_c . Для выбранной функции из симметричных соображений на плоскости всегда есть протекание либо по "белому" либо по "черному" пространству. Но появление протекания по "белому" пространству приводит к исчезновению протекания по "черному" пространству, и наоборот. Таким образом, $x_c = 0.5$. Аналогично из симметричных соображений $V_c = 0$.

В трехмерном пространстве каналы протекания по "белому" и "черному" пространству могут быть развязаны (подобно развязке дорог через виадук). Если через x обозначить долю "белого" пространства, а x_c – порог протекания по "белому" пространству ($x_c \in [0, 0.16, 0.01]$), то одновременное протекание по "белому" и "черному" пространствам будет наблюдаться при $x_c < x < 1 - x_c$.

Основной задачей теории перколяции является исследование поведение системы вблизи порога протекания ($x - x_c \ll 1$). Функции, характеризующие перколяционный переход при приближении порога протекания изменяются в степенной зависимости от расстояния до порога. Показатели степени носят название **критических индексов**. Важнейшим параметром является *критический индекс радиуса корреляции*.

Зависимость радиуса корреляции от x вблизи порога протекания по обе его стороны характеризуется симметричной функцией

$L \sim |x - x_c|^{-\nu}$, где ν – длина по порядку величины близкая к периоду решетки.

Кроме критического индекса радиуса корреляции в теории перколяции важными являются **критические индексы плотности бесконечного кластера**: $P(x) \sim (x - x_c)^{-\beta}$ и **критический индекс среднего числа узлов в кластере** S

$$S(x) \sim |x - x_c|^{-\gamma}$$

	Функция	Критический индекс	Значение критического индекса	
			$d = 2$	$d = 3$
сведе перех	Мощность бесконечного кластера $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$	β	5/36	0.417
	Радиус корреляции $L(x) \sim x - x_c ^{-\nu}$	ν	4/3	0.875
	Среднее число узлов в кластере $S(x)$ $\sim x - x_c ^{-\gamma}$	γ	43/18	1.795

ного перехода
ерколяционного
ства.

Значения критических индексов β, ν, γ – универсальны. Они не зависят от симметрии решетки и от типа задач и определяются только размерностью пространства. Это свойство характерно для теории фазовых переходов, поэтому перколяционный переход часто называют геометрическим фазовым переходом. С математической точки зрения перколяционный переход аналогичен фазовому переходу второго рода. При этом доля "проводящих" ("магнитных" и др.) узлов (связей) x играет роль температуры, мощность бесконечного кластера $P(x)$ аналогична параметру порядка, средний размер кластера $S(x)$ в случае магнитных переходов аналогичен восприимчивости, корреляционный радиус $L(x)$ имеет одинаковый смысл в обоих случаях.

Значения критических индексов для двумерных систем получены аналитическим путем, поэтому в табл. 3.3 представлены в виде дробей. Обратим внимание, что в точке перколяционного перехода функции $L(x)$ и $S(x)$ стремятся к бесконечности, а функция $P(x)$ обращается в ноль. Другими словами функции $L(x)$ и $S(x)$ имеют симметричный вид относительно точки перколяционного перехода x_c .

Поясним физически смысл поведения функций $P(x)$, $L(x)$ и $S(x)$. При случайном характере замещения "непроводящих" узлов (связей) "проводящими"

с ростом доли "проводящих" узлов (связей) будут возникать одиночные "проводящие" узлы (связи) и объединяющие их кластеры. При значении x_c возникает перколяционный кластер, пронизывающий всю систему. Мощность этого бесконечного кластера $P(x)$ становится отличной от нуля и возрастает вплоть до 1 при $x \rightarrow 1$ (рис. 3.11). Только вблизи точки перколяционного перехода ($x_c - x \ll 1$) наблюдается степенная зависимость $P(x) \sim (x - x_c)^\beta$. Рост линейных размеров критических (больших) кластеров от $0 < x < x_c$ характеризуется функцией $L(x)$. Размер критических кластеров стремится к бесконечности при приближении значений x к x_c . При перколяционном переходе возникает один бесконечный кластер $P(x)$ и остается множество других кластеров меньших размеров. Среднее число узлов в кластере $S(x)$ имеет подобный вид зависимости от значения x . При малом удалении от порога перколяции $x - x_c \ll 1$ вид бесконечного кластера изменяется, образуется сеткообразная структура, обусловленная присоединением к бесконечному кластеру $P(x)$ частей, ранее представлявших самостоятельные ограниченные кластеры. Первоначальное присоединение (только одна связь) между кластерами соответствуют "мертвому" концу и не влияет на изменение проводимости. В дальнейшем образуется все более плотная сетка, размеры ячеек которой уменьшаются. Внутри ячеек остаются изолированные кластеры. Размеры ячеек сети уменьшаются с дальнейшим ростом $P(x)$. Корреляционная длина $L(x)$ и $S(x)$ уменьшаются. Поскольку размеры конечных (внутриячеечных) кластеров, изолированных от бесконечного кластера, предопределяются размерами ячеек, часто определяют функцию $L(x)$, как функцию, несущую информацию о размерах больших кластеров до точки перколяционного перехода и размеров ячеек сетки после перколяционного перехода. Напомним, что только в окрестности $x = x_c$ используются степенные зависимости $L(x) \sim |x - x_c|^{-\nu}$ и $S(x) \sim |x - x_c|^{-\gamma}$.

Приведенные в табл. 3.3. критические индексы β , γ , ν универсальны. Зная их значения, можно оценить критические индексы других физических явлений в неупорядоченных средах. Например, компьютерные расчеты дают для зависимости электропроводности

$$\sigma(x) \sim (x - x_c)^t,$$

где σ_0 – коэффициент по порядку величины близкий к значению удельной электропроводимости кристаллической решетки со всеми проводящими узлами ($x = 1$);

t – критический индекс электропроводности ($t_2 = 1,3$ для размерности пространства $d = 2$ и $t_3 = 1,6 \dots 1,7$ для $d = 3$).

Найдем зависимость $\sigma(x)$ из модели одножильной сетки (рис. 3.12). Заменим неправильную и неупорядоченную скелетную сеть близкой идеальной решеткой (квадратной для $d = 2$, кубической для $d = 3$). При этом период решетки будет равен радиусу корреляции L . Для трехмерного пространства ($d = 3$) удельная электропроводность $\sigma(x)$ такой идеализированной решетки равна проводимости куба с единичной длиной ребра.

Число параллельно соединенных проволок, проходящих через грань единичного куба, равно L^{-2} . Окончательно получаем,

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

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

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

Таким образом, критический индекс электропроводности t равен для двумерных систем $t = t_2 = \nu = 4/3$; для трехмерного случая $t = t_3 = 2\nu \sim 1.75$ (см. табл. 3.3).

При рассмотрении перколяционных систем часто констатируется, что перколяционный кластер имеет фрактальную структуру. В рамках теории

перколяции найдена связь массовой фрактальной размерности D с универсальными критическими индексами:

$$D = d / \nu$$

Например, для двухмерного пространства $D = 91/48$, для трехмерного пространства ($d = 3$) находим $D \approx 2.54$. Но при этом надо понимать, что фрактальность сохраняется в интервале корреляционного радиуса $L(x)$. Другими словами в точке перколяционного перехода $x = x_c$ весь образец является фракталом. С удалением от точки перколяционного перехода размеры $L(x)$ быстро уменьшаются и фрактальность сохраняется только в меньших масштабах. При экспериментальном определении фрактальной размерности D необходимы методы с локальностью более высокой, чем текущее значение $L(x)$. При больших масштабах сформированный бесконечный кластер может считаться гомогенным и состоящим из ячеек размером $L(x)$.

4.3. «Физический фрактал и его отличие от математического фрактала. Модели роста фрактальных агрегатов»

Физические фракталы – физические объекты, обладающие фрактальными свойствами.

Большая группа физических фракталов связана с агрегационными явлениями, такими как осаждение, фильтрация, электролиз, флоккуляция. Такие фракталы называются фрактальными или фрактальными кластерами. Продукты золь-гель-процессов, которые возникают благодаря агрегационным явлениям, в результате преодоления дальнodelействующих сил отталкивания между частицами в локальной области, относятся к этой группе агрегатов.

Модельные представления об образовании фрактальных агрегатов хорошо описывают и другие реальные объекты и явления природы, не относящиеся к продуктам агрегационных явлений – например явления диэлектрического пробоя, образование молнии, смешение жидкостей. Природа

этих фракталов иная, но из-за близости математических закономерностей эти физические фракталы так же традиционно относят к группе фрактальных агрегатов.

Из вышеизложенного следует, что при соблюдении определённых условий продуктами золь-гель технологии могут быть физические объекты, соответствующие фрактальным агрегатам. Но это не означает, что любой не сплошной физический объект, если он получен в золь-гель процессе, является фракталом. Продуктами золь-гель технологии могут быть и объекты с фрактальной структурой, но не являющиеся фрактальными агрегатами. Это так называемые перколяционные кластеры. Перколяционный кластер это частный случай фрактальных агрегатов. Фрактальные агрегаты начинают образовываться при сколь угодно малых концентрациях, а перколяционный кластер возникает только при превышении концентрации, соответствующей порогу протекания.

Яркими примерами реальных объектов с фрактальной структурой являются различные композиционные материалы, обладающие уникальными электрическими, магнитными, оптическими, проводящими свойствами.

Таким образом теории перколяции и фракталов являются фундаментом для целенаправленного развития технологии получения неупорядоченных многокомпонентных материалов.

Однако очень редко количественные оценки из простейших перколяционных и фрактальных задач совпадают с параметрами, наблюдаемыми в эксперименте.

Как правило, в большинстве экспериментов по исследованию перколяционных и фрактальных явлений в нанокompозитах получаемые значения порога перколяции, фрактальной размерности значительно отличаются от результатов расчета по простейшим моделям.

Основные причины несоответствия расчётных и экспериментальных данных:

1. Реально изучаемые системы не являются бесконечными, в отличие от математических моделей. Чем меньше размеры образцов, тем принципиально больше должен быть разброс значений порога протекания.

2. Значения исследуемых параметров реальных физических объектах (сопротивление, проводимость, магнитные и оптические свойства) не будут равным нулю при концентрациях меньше порога протекания.

3. В реальных экспериментах может происходить перестройка образца в процессе его получения, сушки, отжига и хранения. Аморфная структура может становиться кристаллической. Могут происходить катастрофические изменения фрактальных структур.

4. В математических моделях перколяции и теории фракталов пренебрегают эффектами, связанными с конкретным окружением.

В частности, пористые материалы рассматриваются как смеси двух фаз с различными свойствами (диэлектрик-проводник). Наличием пор и их влиянием на свойства материала пренебрегают.

Для реальных нанокomпозиционных материалов типа «металл-диэлектрик», полученных золь-гель методами, необходимо учитывать как минимум три фазы: «металлическую», «диэлектрическую» и «поры».

5. В простейших моделях перколяции и теории фракталов предполагается случайный характер распределения фаз. В реальных образцах взаимодействие между частицами может существенно изменять условие образования перколяционного перехода, а при образовании агрегатов нарушается не только условие случайного характера распределения частиц, но и их монодисперсность.

6. В реальных нанокomпозитах необходимо учитывать физико-химическую природу взаимодействующих фаз: взаимную растворимость

веществ, особенности микро- и наносегрегации, образования оксидных прослоек по поверхности "металлических" гранул и др.

Таким образом, наноккомпозиты с элементами фрактальной и перколяционной структуры представляют большой интерес для фундаментальных исследований и практического применения. В области перколяционного перехода во многих наноккомпозиционных системах обнаружены уникальные свойства. Фрактальность тесно связана с природой образования продуктов золь-гель технологии и должна существовать вблизи перколяционного перехода. При удалении составов наноккомпозитов от порога протекания размеры фрактальных областей резко уменьшаются в соответствии с уменьшением величины перколяционного радиуса.

4.3.1 Основные модели роста фрактальных агрегатов в золь-гель-процессах

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

- 1) характер процесса (кластер-частица или кластер-кластер);
- 2) характер движения частиц или кластеров (баллистическое или броуновское движение);
- 3) характер объединения частиц или кластеров (вероятность слияния при их соприкосновении).

Модели кластер–частица

В 1981 году Т. Виттен и Л. Сандер предложили модель диффузионно-ограниченной агрегации частиц. В этой модели частицы добавляются одна за другой к одному растущему кластеру. В первоначальной версии агрегационный процесс возникает от неподвижной начальной частицы. Затем агрегат последовательно растет.

Образование фрактальной структуры рассматривается в ограниченном двумерном пространстве, которое разделяется на множество квадратных ячеек. В одну из ячеек помещается частица. В математическом смысле – это точка, в физическом – атом молекула или кластер, состоящий из $10^2 - 10^4$ атомов. Затем в двумерное ограниченное пространство в любую из ячеек добавляется по одной частице случайным образом. Частицы движутся по клеткам случайным образом. Частицы продолжают движение до тех пор пока не попадут в ячейку с другой частицей. Тогда она останавливается и закрепляется в данной ячейке. Фрактальный агрегат образуется, в случае если каждая частица нашла своего соседа и образовалась ветвистая структура. Данная модель блестяще подтверждается многочисленными экспериментами.

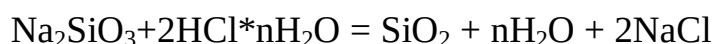
Рассмотрим ее применение для объяснения процессов происходящих при образовании кластеров металлического кобальта при парогазовой конденсации и образовании аэрогелей SiO_2 .

Перевод твердого вещества в парогазовое состояние может осуществляться разными способами – электрическим взрывом, помещением в дуговой электрический заряд, плазмо-химическими методами и т.д.

Не зависимо от метода перевода вещества в парогазовое состояние, образующаяся смесь состоит, как из нейтральных атом, молекул, так и из заряженных частиц (ионов). В течении некоторого периода времени между нейтральными и заряженными частицами сохраняется равновесие. Образование кластера всегда начинается с агрегации заряженных частиц и их взаимной нейтрализации.

Агрегаты кобальта получали при испарении металла в атмосфере аргона при давлении в интервале 0,25 – 10 Торр. Испарение осуществлялось с помощью нагретой фольфрамовой спирали. Конденсат металлических частиц собирали на медной сетке. Средняя толщина осадка составляла 10 – 200 мкм, причём объем частиц кобальта составлял 0,01 %, т.е. осадок имел пористую структуру и основной объем занимали поры. Средний радиус частиц кобальта – 0,8 нм. При увеличении давления аргона свыше 8 Торр средний диаметр частиц кобальта увеличивался до 8 нм.

Аэрогели – это макроскопические твердые тела, состоящие из связанных между собой микрочастиц, образующих жесткий каркас с большим объемом пустого пространства. Способ производства аэрогеля SiO_2 разработан еще в 1930 году. В качестве исходного сырья берется соль – силикат натрия Na_2SiO_3 , которая помещается в раствор соляной кислоты. При этом протекает следующая реакция:



Оксид кремния выпадает в осадок и удаляется из раствора.

На первой стадии из раствора происходит выделение оксида кремния в виде микроскопических частичек. Диаметр таких частичек всего на порядок больше размеров молекул входящих в ее состав. Образующие частицы имеют заряженную поверхность и образуется устойчивый золь. После этого следует процесс объединения заряженных микрочастиц, т.е. процесс перехода золя в гель. Процесс этот идет достаточно медленно, ибо лимитируется скоростью диффузии частиц в растворе. В результате агрегации образуется механически устойчивый и прочный каркас. Последней стадией образования геля является удаление жидкой фазы, находящейся в порах. Молекулы жидкости создают высокое давление в порах, поэтому высушивание гелей на воздухе создает внутреннее напряжение в его каркасе, приводящее к его разрушению. Твердый каркас геля в значительной степени разрушается при высушивании воды.

Поэтому для избежания разрушения каркаса, вместо воды используют спирт, молекулы которого создают в порах гораздо меньшее давление.

Модель диффузно-ограниченной агрегации частиц в дальнейшем была развита для различных решеток более высоких размерностей, и даже исследовался ряд нерешеточных версий. Ранее считалось, что фрактальная размерность не зависит от природы базовой решетки и определяется только размерностью пространства вложения. Вычисленные фрактальные размерности, до $d = 6$ включительно, приведены в табл. 4.1 (абсолютная ошибка изменяется от 0.05 для $d = 2$ до 0.1 для $d = 5$. Для значения при $d = 6$ дана лишь грубая оценка).

Таблица 4.1 Фрактальная размерность D Виттен-Сэндеровской модели как функция размерности пространства d .

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



Рис. 4.1. Виттен-сэндеровский агрегат, выросший на квадратной решетке

Как показали результаты компьютерного моделирования фрактальная размерность виттен-сэндеровских агрегатов при большом количестве частиц зависит:

- 1) от размерности пространства
- 2) от среднего направления роста (фрактальная размерность больше в радиальном направлении роста, чем в тангенциальном направлении (перпендикулярно среднему направлению роста));
- 3) от типа решетки (рост преимущественно протекает вдоль четырех основных направлений решетки).

К основному недостатку виттен-сэндеровской модели можно отнести, то что в ней невозможны никакие структурные изменения агрегата в течение процесса. Частица остается жестко фиксированной в точке соприкосновения и не может достичь другой, более выгодной позиции с меньшей общей энергией.

Более перспективны расширения виттен-сэндеровской модели, включающие внутренние анизотропные параметры, так же как и возможность частичной реконструкции. Эти исследования позволяют двигаться непрерывно от нерегулярных фрактальных форм к более регулярным и периодическим структурам (например, наблюдаемым в снежинках).

Кластер-кластерные модели

Кластер-кластерные агрегаты, ограниченные диффузией (модель ССА). Эта модель может рассматриваться как расширение виттенсэндеровской модели, в которой сами кластеры также могут двигаться вместе с частицами. В первоначальной версии модель стартовала с набора идентичных сферических частиц, случайно распределенных внутри замкнутого куба. Затем эти частицы начинали диффундировать в пространстве (аналогично случайным блужданиям на решетке для модели Виттена–Сэндера).

На границе куба задавались периодические граничные условия. Когда две частицы сталкивались, они необратимым образом соединялись в форме твердого димера, который также мог диффундировать внутри куба, сохраняя свою ориентацию. Этот димер мог соединиться с другим димером или

отдельной частицей, и т. д. После каждого столкновения два сталкивающихся кластера образуют больший кластер. Процедура может продолжаться до тех пор, пока в кубе не останется лишь один агрегат.

В кластер-кластерной модели можно вводить параметр α , чтобы описать, изменение скорости кластера v_i в зависимости от числа частиц i , принадлежащих ему:

$$v_i \sim i^\alpha$$

Для реалистичных случаев достаточно отрицательных величин α , т. е. когда маленькие кластеры движутся быстрее, чем большие, и в предельном случае бесконечно малой начальной концентрации частиц было установлено, что все агрегаты являются фракталами и их фрактальная размерность не зависит от α в большом диапазоне изменения этой величины. Фрактальная размерность зависит только от размерности пространства, и существенно меньше, чем в виттен-сэндеровской модели. Следует отметить, что фрактальная размерность фрактальных агрегатов, полученных при золь-гель-процессах, значительно меньше, чем значение D , равное 2.5 по модели Виттена–Сэндера.

Установлено, что фрактальная размерность D зависит от начальной концентрации частиц (с увеличением концентрации частиц возрастает фрактальная размерность D фрактального агрегата). Для моделирования процессов полимеризации предпочтительнее кластер-кластерная модель с высокой концентрацией.

Кластер-кластерная кинетика. В отличие от геометрических характеристик вся кинетика кластер-кластерной модели зависит непосредственно от α . Было показано, что кинетика кластер-кластерного агрегационного механизма может удовлетворительно описываться хорошо известным кинетическим уравнением, полученным Смолуховским по крайней мере для пространственной размерности больше 2, где флуктуациями

концентрации можно пренебречь. Это уравнение описывает эволюцию во времени числа кластеров, содержащих k частиц, nk :

Это означает, что все исследования, уже сделанные для уравнения Смолуховского с однородными ядрами, применимы к кластер-кластерному механизму.

Модель химически ограниченной агрегации

При построении модели химически ограниченной кластер-кластерной агрегации (RLCA-модели) вводится понятие вероятности соединения, и затем эта вероятность устремляется к нулю. В этом пределе кластеры некоторое время "изучают" все возможные соединения и, в конце концов, выбирают одно случайное. Интерес к такой модели вызван тем, что она реализуется в коллоидах, когда электростатическое отталкивание не полностью экранировано. Фрактальная размерность в этом случае равна $D \sim 2$ при размерности пространства $d = 3$. Это больше, чем величина $D \sim 1.78$, полученная в чисто диффузионном случае (с вероятностью соединения равной единице). Такое изменение фрактальных свойств агрегатов близко к наблюдаемым в экспериментах.

Модель кластер-кластерной агрегации с учетом дальнего действия притяжения

В этой модели кластер-кластерной агрегации учитывается дальнее притягивающее взаимодействие путем замены сложной траектории движения на линейную (без параметра соударения).

Кластер-кластерные модели с расширенной детализацией механизмов роста

Успехи компьютерного моделирования позволили понять физическую природу возникновения объемов с фрактальной структурой. Рассмотренные модели фактически учитывают только основные параметры процесса роста, которые определяют фрактальный характер. Для лучшей согласованности с

экспериментом требуется частная конкретизация модельных параметров с расширенной детализацией механизмов роста.

Перечислим некоторые эффективные приемы по развитию общих моделей:

1. Реструктуризация. Идея заключается в том, что при объединении двух кластеров обобщенная система еще не становится жесткой. Кластеры могут вращаться друг относительно друга вокруг точки соприкосновения. Необходимо образование второй, а для полной жесткости – и третьей связи.

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

3. Изменение рН. Во многих практических случаях, часто встречающихся в промышленных процессах, агрегация заряженных коллоидов вызывается дополнительным введением противоположно заряженных ионов в коллоидный раствор. Представляется весьма важным моделирование таких механизмов. В первом приближении можно расширить кластер-кластерную модель на случай двух диффундирующих веществ, А (частицы) и В (полимеры), в которой связи А–В разрешены, а А–А и В–В – подавлены. Такая модель была введена недавно. Получены интересные результаты, такие как зависимость фрактальной размерности от отношения концентрации А к В, а также эффект насыщения, когда одно из веществ представлено в избытке.

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

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Классические теории описывающие структуру и свойства золь-гель систем (мицеллярная теория, физическая теория устойчивости коллоидных систем Дерягина и Ландау).
2. Основные понятия теории перколяции.
3. Основные понятия теории фракталов.

Повышенный уровень:

1. Назовите достоинства и недостатки мицеллярной теории устойчивости золь-гель систем.
2. Назовите достоинства и недостатки теории физической теории устойчивости коллоидных систем.
3. Назовите случаи когда для описания структуры и свойств золь-гель систем можно использовать теорию перколяции, а когда теорию фракталов. В каких случаях одна теория переходит в другую.

Лекция 5. Методы диагностики и контроля золь-гель технологии

Для экспериментальной оценки фрактальности структур используют следующие методы:

1. Оценка массовой фрактальной размерности по значению плотности агрегата;
2. Анализ микрофотографий
3. Методы малоуглового рентгеновского рассеяния;
4. Определение размерности фрактала методами сканирующей зондовой микроскопии и др.

5.1. Оценка массовой фрактальной размерности по значению плотности агрегата

Этот способ широко используется для определения массовой фрактальности пористых материалов, полученных различными методами, в том числе методами золь-гель-технологии. Рассмотрим его применение на примере углеродного депозита.

Углеродным депозитом называют вещество, осаждаемое на катоде при получении фуллеренов в электрической дуге из исходного графита.

Таблица 5.1 – Сравнение свойств графита и углеродного депозита

Свойства	Графит	Углеродный депозит
1. Микротвердость, ГПа	0,22	5,95
2. Плотность, г/см ³	2,3	1,32
3. Удельное электрическое сопротивление, Ом*м	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Как видно из таблицы 5.1 плотность углеродного депозита в 1,7 раз меньше плотности графита, из которого он получен, а удельное сопротивление углеродного депозита возрастает на порядок, что свидетельствует о развитой пористой структуре. В то же время углеродный депозит является достаточно твердым материалом, его микротвердость в 27 раз превышает микротвердость графита. Эти результаты наглядно показывают, что структура углеродного депозита представляет собой довольно жесткий каркас со значительным объемом пористости. Такая структура характерна для аэрогелей.

Поверхностная структура углеродного депозита представлена на рис. 5.1.

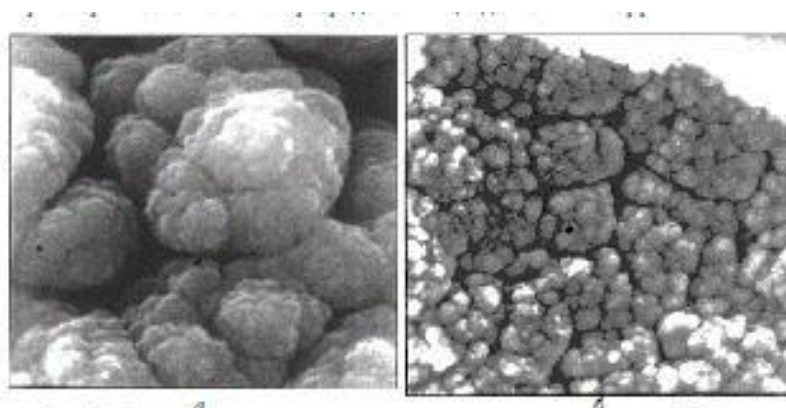


Рис. 5.1. Структура поверхности углеродного депозита: а – увеличение в 5300 раз; б – увеличение в 580 раз

Рисунок 5.1 – Структура поверхности углеродного депозита: а – увеличение в 5300 раз; б – увеличение в 580 раз

На микрофотографии видно, что углеродный депозит состоит из достаточно крупных (4...8 мкм) облакоподобные образования, которые состоят из более мелких агрегатов с размерами 0.3...0.6 мкм.

Изучение начальных стадий зарождения углеродного депозита с помощью сканирующего туннельного микроскопа показало, агрегаты состоят из углеродных кластеров размером 6...8 нм, в процессе осаждения которых формируются облакоподобные образования.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что углеродный депозит является фрактальной структурой.

Физическую природу образования структур, подобных углеродному депозиту, можно представить как процесс образования "пылевых частиц".

В начальный период в плазме электрической дуги осуществляется распыление графита и образование углеродных заряженных кластеров размером от 2 до 6 нм. В плазме часть таких кластеров сталкивается и, взаимодействуя по закону диффузионно-ограниченной агрегации, образует фрактальные агрегаты размером до 1 мкм. Каждый из таких фрактальных агрегатов приобретает отрицательный заряд, который может достигать значений $Z_a = 10^4$ (Z_a – заряд фрактального агрегата в единицах электрического заряда). Потоки положительно заряженных ионов аргона рекомбинируют на фрактальных агрегатах (пылевых частицах). При высоких значениях диссипации энергии выполняются условия, ведущие к самоорганизации и образованию достаточно стабильных фрактальных углеродных структур, которые формируются по законам образования долгоживущих пылевых структур.

Для расчета фрактальной размерности была использована модель фрактальных агрегатов, состоящих из кластеров радиуса r_0 и имеющих

плотность графита ρ_0 . При радиусе фрактального агрегата $R \gg r_0$, число кластеров в нем определяется как:

$$N(r) = (R/r_0)^D, \quad 1 < D < 3,$$

где D – фрактальная размерность.

Из этого следует выражение для определения плотности вещества в сфере радиуса R :

$$\rho = \rho_0 (r_0 / R)^{3-D},$$

где ρ – плотность углеродного депозита.

Пример: при значениях $\rho = 1.32 \text{ г/см}^3$, $\rho_0 = 2.3 \text{ г/см}^3$, $r_0 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ и $R = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ получается $D = 2,88$.

Несмотря на то, что рассмотренный фрактальный агрегат имеет иную природу образования, способ определения фрактальной размерности D применим для анализа объектов, полученных по золь-гель-технологии.

5.2. Анализ микрофотографий

Наиболее наглядным примером измерения размерности фрактала является количественный анализ электронно-микроскопических снимков объекта. Впервые этот метод был использован для оценки фрактальной размерности агрегатов, присутствующих в дымах.

На микрофотографиях, интенсивность засветки на каждом участке снимка пропорциональна количеству вещества, пронизываемого электронным лучом.

Микрофотографию разбивают на ячейки с помощью сетки с размером ячейки l_i . Ячейки считаются либо полностью пустыми, либо полностью заполненными исходя из уровня засветки. Затем считают количество заполненных ячеек $N(l)$. На следующем этапе размер ячейки сетки уменьшают и заново рассчитывают количество заполненных ячеек. В идеале, нижним

пределом размера ячейки является размер составной части фрактала. По результатам строится график зависимости $\log(N(l))=f(l_i)$.

$$D = \frac{\text{const } \log(N(l))}{\log l_i}$$

5.3 Методы малоуглового рассеяния

Методы определения фрактальности объектов по плотности и анализу микрофотографий относятся к способам определения фрактальной размерности в координатном (прямом) пространстве. Однако наибольшее распространение получили методы измерения в пространстве обратной решетки (в импульсном пространстве). Это группа методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, нейтронного излучения или света. Выбор вида излучения предопределяется размерами фрактальных агрегатов. Для фрактальных кластеров, возникающих в золь-гель-процессах, наиболее информативные результаты дает излучение с длинами волн, лежащими в рентгеновском диапазоне, т.е. метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Эффект рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами обусловлен наличием в кристаллическом или аморфном теле малых по линейным размерам областей, где электронная плотность отличается от средней.

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

Для анализа дифракционных соотношений для гетерогенных систем используются модели "гомогенных" решетчатых структур, которые показаны на рисунке 5.2. Для анализа используются приближения совершенной

кристаллической структуры (рисунок 5.2 а), неидеальной паракристаллической структуры (рис. 5.2 б), паракристаллической структуры общего типа (рис. 5.2 в) и совершенно разупорядоченной "аморфной" системы (рис 5.2 г).



Рисунок 5.2 – Двумерные модели решеток

Под идеальной паракристаллической структурой в рентгеновской дифрактометрии понимают ячейки, встроенные в ряды и колонки двумерной решетки, и образующие параллелограммы, но в отличие от совершенной кристаллической решетки имеющие разную форму и размеры. Паракристаллическая модель используется для описания рассеяния слабо разупорядоченными структурами.

Для описания рассеяния рентгеновского излучения существенно разупорядоченными структурами применяется модель паракристаллической решетки общего типа (рис. 5.2 в). В них базисные вектора "решетки" могут изменяться как по величине, так и по направлению. Ячейки представляют искаженные параллелограммы, но упорядоченные в ряды и колонки.

На рисунке 5.2 г также представлены двумерные модели аморфной "решетки", каждый кластер состоит из "ограниченной решетки".

Для описания рассеяния двухуровневыми структурами используется модель структуры, содержащей кластеры (рисунок 5.2 д). Как видно из рисунка 5.2д, двумерная модель структуры, содержащей кластеры, является неомогенной. Однако в таком случае можно рассматривать структуру более высокого уровня, которая формируется в виде сверхрешетки и представляет квазипериодическое распределение центров микрообластей.

Методы малоуглового рассеяния применяются для определения фрактальной размерности в тех случаях, когда фрактальные свойства проявляются в масштабах не превышающих 1 мкм. Дифракционные соотношения разработанные для описания широкоугольной дифракции справедливы и для малоугловой дифракции. Широкоугольная дифракция является основой традиционного рентгеновского фазового анализа.

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

Интенсивность рассеянного излучения по физическому смыслу – это величина соответствующая эффективному количеству электронов, рассеивающих рентгеновское излучение при определенном значении волнового вектора прямопропорционального углу рассеяния и обратнопропорционального длине волны рентгеновского излучения.

Для рассмотрения особенностей изменения интенсивности рассеяния в области малых углов и извлечения информации о нанонеоднородностях структуры воспользуемся моделью двухуровневой структуры, содержащей кластеры (рисунок 5.2д). На первом (низшем) уровне структуры, ячейки размерами порядка десятых долей нанометра образуют паракристаллическую решетку, в узлах которой содержатся атомы, молекулы или фрагменты макромолекул. Второй структурный уровень сформирован в пространстве "кусочками" первичной паракристаллической решетки и имеет размеры от десяти до сотни нанометров. Эти агрегаты образуют паракристаллическую решетку, простирающуюся уже на весь облучаемый объем образца.

Коллимированный луч рентгеновского излучения взаимодействует со структурой исследуемого объекта, в результате чего происходит рассеяние интенсивности проходящего луча на угол Θ . Для упорядоченных кристаллических объектов в результате взаимодействия появляются дифракционные пики следующие из закона Брэгга:

$$\frac{2}{d} \sin(\theta) = q_2$$

где d – расстояние между атомными плоскостями в кристалле;

λ – длина волны используемого излучения;

q – величина вектора рассеяния.

На рисунке 6.3 схематически показана кривая малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

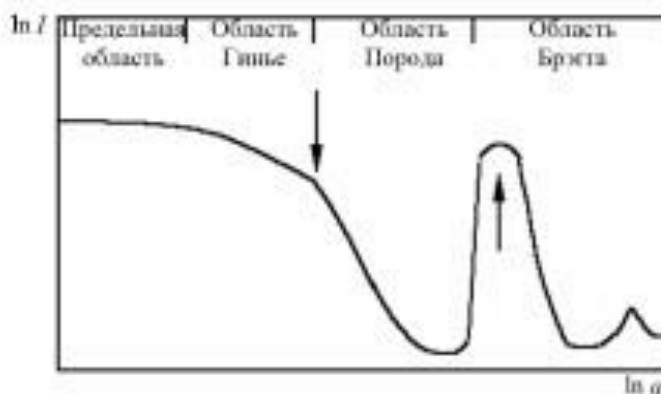


Рисунок 5.3 – Кривая малоуглового рассеяния

Кривая малоуглового рассеяния представляет собой зависимость интенсивности от величины вектора рассеяния. На кривой малоуглового рассеяния выделяют четыре области: передельную область, область Гинье, область Порода, область Брэгга.

Предельная область (значениях $q = 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$) соответствует образованию трехмерных агрегатов. В этой области рассеяние от большинства неупорядоченных объектов примерно одинаково и не имеет каких либо особенностей, а интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату молекулярной длины объекта. В этой области, молекулярная масса является

важной особенностью, определяющей значение кривой интенсивности рассеяния. Интенсивность рассеяния в области предельно малых углов позволяет определить значение концентрации мономеров и среднечисловую степень полимеризации.

Область Гинье ($0 < qR < 1$) соответствует объемному паракристаллиту (отдельные фрактальные агрегаты). В этой области наблюдается снижение кривой интенсивности рассеяния. Ход кривой может быть получен непосредственными прямыми измерениями размера R объекта, который рассеивает излучение согласно закону Гинье:

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

Область Гинье позволяет оценить радиус инерции (радиус Гинье).

Область Порода ($1 \ll qR$) соответствует совокупности фрактальных агрегатов, образованных из смеси первичных частиц радиусом «а». Интенсивность рассеяния претерпевает излом при $q=1/a$. Область Порода позволяет оценить фрактальную размерность. При построении зависимости интенсивности рассеяния в логарифмических координатах $\log I = f(\log q)$, фрактальная размерность определяется из наклона кривой интенсивности по формуле

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

где q – значение вектора рассеяния;

$I(q)$ – интенсивность малоуглового рассеяния;

I_0 – интенсивность падающего пучка.

Если абсолютная величина D лежит в пределах от 1 до 3, фрактальные агрегаты принадлежат к типу массовых фракталов с фрактальной размерностью D . Если абсолютная величина D находится в пределах от 3 до 4, мы имеем дело с поверхностным фракталом, фрактальная размерность

которого определяется из соотношения $D \propto 1/q$. Для больших величин вектора рассеяния q характерен Брэгговский режим, характер рассеяния в котором определяется взаимным расположением частиц. Фрактальная размерность объекта может быть оценена только в режиме Порода.

Широкий максимум (отмеченный стрелкой), соответствует рассеянию рентгеновского излучения на аморфных материалах.

Область Брэгга соответствует рассеянию рентгеновского излучения упорядоченными кристаллическими телами.

5.6. Анализ поверхности методами сканирующей зондовой микроскопии

В настоящее время наиболее развитыми методами оценки шероховатости поверхности и определения размерности поверхностного фрактала являются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Несомненно, вычисления фрактальных параметров открытой поверхности в сочетании с трехмерной евклидовой метрикой переводят исследования методами СЗМ на более высокий уровень. Метрические параметры подразделяются на три группы: амплитудные, функциональные и пространственные. Следует отметить, что вычисление параметров в современных приборах осуществляется с помощью программного обеспечения, поставляемого фирмами производителями.

Фрактальные параметры. Измерение фрактальной размерности реальных веществ путем прямого применения математических определений на практике является чрезвычайно трудоемким процессом, что в свою очередь, приводит к результатам, надежность которых не всегда удовлетворительна. Поэтому на практике очень часто фрактальные размерности (фрактальный размер) измеряют по физическим свойствам в виде определенных физических параметров. В общем случае целесообразно использовать термин "фрактальный

параметр", который выступает в качестве интегральной количественной меры структурности объектов и совместно с функциональными параметрами дает полное представление о структуре поверхности.

В настоящее время наиболее эффективными являются три метода фрактального анализа изображений в СЗМ:

- метод «область-периметр»;
- вариационный метод;
- метод структурной функции.

В методе область-периметр оценка фрактального размера связана с использованием свойства самоаффинности и с наличием корреляционной связи между периметром L и фрактальной областью $L \propto A^{(D_s-1)/2}$. Этот метод проверялся рядом исследований для различных поверхностей. В каждом исследовании используется порядка 100 "уровней" в интервале параметра S_y . Для каждой плоскости горизонтального сечения рельефа подсчитывается число точек, образующих периметр, и область островков. При этом островки, касающиеся краев изображения, и островки с областью меньшей, чем 30 точек, не принимаются во внимание. Фрактальный размер D_s рассчитывается по среднеквадратической линии регрессии в масштабе "log – log" периметра к области.

Вариационный метод также основан на свойстве самоаффинности и на самоподобии фракталов. В вариационном методе для последовательности самоподобных расширяющихся ячеек площадью $2k \times 2k$ с центром в точке $p(i, j)$ вычисляется средняя по N^2 точкам вариация максимальных и минимальных высот:

$$L \propto A^{(D_s-1)/2}$$

После этого строится график зависимости $\ln[(N/k)^3 V_k]$ от $\ln(N/k)$ для $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$. Угловой коэффициент линии регрессии $\ln(N/k)$ к оси дает величину

D_s . Важно подчеркнуть, что концентрация масштабной инвариантности значительно упрощает описание поверхности, так как параметр D_s не зависит от длины в фрактальном пространстве в диапазоне примерно до пяти порядков величины.

В третьем методе двумерная структурная функция определяется выражением:

$$S(k, m) = S(\tau) = 1/(N-k)(N-m) \sum_{i,j=1}^{N-k, N-m} [z(i, j) - z(i+k, j+m)]^2$$

при $k, m = 0, 1, 2, \dots, N-1$,

где N – число точек в каждом направлении; $\tau = |\tau|$ – расстояние между точками (i, j) и $(i+k, j+m)$. Формула позволяет построить карту структурной функции для исследуемой поверхности. На этой карте обнаруживаются любые анизотропии поверхности. При проведении расчетов $S(\tau)$ усредняется для всех τ в различных направлениях. С возрастанием величины τ в расчете используется все большее количество углов. Так, при заданном $|\tau|$ для двухсот точек используется около 400 различных углов в интервале $0 \dots 180^\circ$. Структурная функция допускает аппроксимацию на языке фрактальной геометрии в виде масштабного соотношения:

$$S(\tau) \propto |\tau|^{2(3-D_s)}.$$

Фрактальный размер $D_s = D$ рассчитывается над линией регрессии в "log – log" зависимости $S(\tau)$ от τ .

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Оценка массовой фрактальной размерности по значению плотности агрегата;
2. Анализ микрофотографий
3. Методы малоуглового рентгеновского рассеяния;

4. Определение размерности фрактала методами сканирующей зондовой микроскопии

Повышенный уровень:

1. Оценка массовой фрактальной размерности по значению плотности агрегата. Достоинства и недостатки метода. Ограничения в использовании;

2. Анализ микрофотографий. Достоинства и недостатки метода. Ограничения в использовании.

3. Методы малоуглового рентгеновского рассеяния. Достоинства и недостатки метода. Ограничения в использовании;

4. Определение размерности фрактала методами сканирующей зондовой микроскопии. Достоинства и недостатки метода. Ограничения в использовании

Лекция 6. Практическое применение наноструктурированных материалов полученных золь-гель методом

6.1. Стекловидные пленки

Пленки были среди первых объектов, изготавливаемых золь-гель-методом. Большой вклад в разработку и развитие золь-гель-метода формирования тонких стекловидных пленок для целей микроэлектроники внесли советские и российские ученые, которые стояли у истоков его зарождения и в настоящее время находятся на передовых позициях в мире. Толщина стекловидных пленок, используемых в планарной технологии микроэлектроники, обычно составляет 30...200 нм. Такие наноразмерные пленки получают из золь-гелей методом центрифугирования. Поэтому в зарубежной литературе часто можно встретить термин "spin-on glass"- пленки.

В микроэлектронике золь-гель-метод формирования пленок используют с 60-х гг. прошлого века. Наибольшее распространение такие пленки получили в качестве источников диффузانتов. Внедрение легирующих примесей –

допантов, в полупроводник из пленки, нанесенной на его поверхность, осуществляется в процессе высокотемпературного отжига посредством диффузии легирующих элементов. Стекловидные наноразмерные пленки также используются как маскирующие, изолирующие, планаризирующие и геттерные покрытия. Новым и очень перспективным является их применение в качестве каталитических покрытий в полупроводниковых газовых сенсорах, мембран с иммобилизованными органическими молекулами для жидкостных и газовых сенсоров, мембран топливных элементов, а также в качестве основных чувствительных элементов металлооксидных газовых сенсоров.

6.2. Особенности применения стекловидных пленок в планарной технологии микроэлектроники

1) Достоинства метода:

- Золь-гель-технология позволяет проводить многие технологические процессы в регулируемых условиях. Например, успешно функционирующие защитные, изолирующие, планаризирующие и геттерные пленки можно формировать уже при температуре 250...450 °С.

- Поскольку источником диффузии служат пленки с заданной, регулируемой концентрацией легирующей примеси, искажения и нарушения кристаллической решетки легированного полупроводника сводятся к минимуму.

- Важным достоинством рассматриваемого способа легирования является возможность вводить сначала в эти пленки, а затем и в полупроводниковые материалы ряд легирующих примесей (допантов), которые трудно или невозможно ввести другими методами (легированием в процессе выращивания, ионной имплантацией или диффузией из других источников). Например, наноразмерные пленки могут использоваться как источники диффузии редкоземельных элементов в кремний, введение которых другими известными

способами связано с существенными трудностями. При этом в монокристаллическом кремнии образуются кластеры, являющиеся стоками радиационных дефектов, возникающих при радиоактивном облучении полупроводниковых приборов, что, например, позволяет избегать деградации параметров мощных биполярных транзисторов при воздействии жесткого проникающего излучения.

6.2.1. Требования к свойствам пленок

Пленки, используемые в планарной технологии микроэлектроники должны обладать следующим свойствами:

- равномерностью по толщине;
- целостностью или сплошностью (отсутствие разрывов и трещин);
- гомогенностью по структуре (отсутствие расслоений и кристаллических включений);
- прозрачностью в видимой области света; удаляться в селективных травителях или методами ионноплазменного травления без нарушения нижележащих слоев.

Для того чтобы обеспечить получение пленок, обладающих комплексом необходимых свойств, надо разработать оптимальные составы золь, подобрать оптимальные условия нанесения пленок на подложки из полупроводникового материала и оптимальные режимы термообработки.

Цикл получения наноразмерных пленок из золь состоит из трех этапов:

- синтез и созревание золь;
- формирование пленок на подложке;
- переход слоев неорганических полимеров в силикатные.

Каждый из этих этапов оказывает существенное влияние на свойства формируемых пленок, поэтому остановимся на этих этапах подробнее.

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Стекловидные пленки.
2. Особенности применения стекловидных пленок в планарной технологии микроэлектроники.

Повышенный уровень:

1. Особенности применения стекловидных пленок в планарной технологии микроэлектроники (достоинства и недостатки золь-гель технологии в реализации этого метода).
2. Требования к свойствам пленок.
3. Температурно-временные режимы золь-гель технологии.
4. Основные компоненты золь-гель-систем для получения силикатных и гибридных органо-неорганических пленок и покрытий;
5. Схема процесса образования ксерогеля (пористое стекло) при атмосферном давлении.
6. Нанесение пленок на подложку. Сравните различные методы.
7. Термическая обработка пленок.

Лекция 7. Синтез нанодисперсного кремнезема

Для практической реализации золь-гель-технологии необходим учет различных экспериментальных факторов. Основой большинства современных способов получения стекловидных пленок и покрытий для микро- и наноэлектроники, как правило, является тетраэтоксисилан (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). ТЭОС более дешев и менее вреден, чем $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, а самое главное, гидролизуется с меньшей скоростью, что позволяет получать более устойчивые во времени пленкообразующие золи. Как следует из модельных представлений, другими обязательными компонентами являются растворители (как правило,

простые спирты: этанол, пропанол, изопропанол и др.), вода и кислоты (чаще всего минеральные – HCl , HNO_3 и др.).

ТЭОС – прозрачная бесцветная жидкость, обладающая специфическим запахом, легкорастворимая во многих органических жидкостях. В воде ТЭОС не растворяется, но медленно гидролизуются. Смешение ТЭОС с водой значительно облегчается в присутствии органического растворителя, который создает более гомогенную среду.

Органический растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) хорошо растворять все компоненты раствора;
- 2) иметь температуру кипения менее 300°C , так как растворитель и продукты гидролиза, не входящие в состав пленки, должны быстро испаряться при комнатной температуре;
- 3) обладать хорошей смачиваемостью и минимальной токсичностью.

Гидролиз ТЭОС протекает очень медленно, если просто смешать реагирующие вещества. Поэтому, для ускорения реакции вводят катализаторы, которые не расходуются при ее протекании. В качестве катализатора используют соляную, азотную кислоты или раствор аммиака. Оптимальное соотношение основных компонентов: ТЭОС, воды, растворителей, катализаторов и примесей-модификаторов, в исходном растворе обеспечивает формирование устойчивого гомогенного золя, обладающего пленкообразующими свойствами.

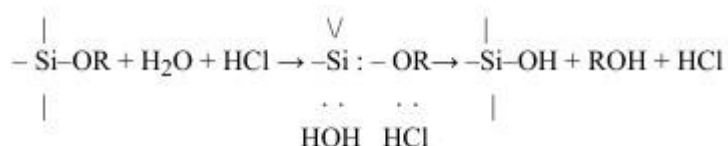
Для создания силикатных пленок представляется перспективным применение пленкообразующих растворов, содержащих соединения, разлагающиеся при сравнительно низких температурах. Это могут быть продукты гидролитической поликонденсации таких кремнеорганических эфиров, как, например, этиловый или бутиловый эфир ортокремниевой кислоты, либо таких соединений, как диметилэтоксихлорсилан, которые при

гидролитической поликонденсации образуют силоксановые цепи, склонные образовывать полимеры. Если нанести подобный раствор на твердую поверхность, то после испарения растворителя на поверхности останется пленка. Последующая кратковременная термоокислительная деструкция при температурах 250...700 °С превращает пленку в стекловидную. В основе процессов пленкообразования из зольей лежат реакции гидролиза и поликонденсации алкоксисоединений. Обе реакции происходят одновременно, а степень полноты их протекания зависит от ряда химических и технологических факторов:

- природы и количества алкоксисоединений;
- количества воды;
- природы и количества растворителей;
- кислотности среды;
- температуры и длительности процесса синтеза;
- приемов гомогенизации.

Реакция гидролитической поликонденсации является важнейшей в синтезе кремнийорганических полимеров с главными цепями молекул, построенными из атомов кремния и кислорода. Источником кислорода в процессе гидролитической поликонденсации является кислород воды. В первой части гидролиза происходит образование гидроксил-производных кремнийорганических соединений, в которых гидроксил связан непосредственно с кремнием. Эти соединения в дальнейшем претерпевают поликонденсацию и образуют главную цепь полимерной молекулы, построенную из атомов кремния и кислорода. Механизм гидролиза и состав образующихся продуктов тесно связан со строением и концентрацией исходных мономеров, количеством воды, наличием или отсутствием гомогенной среды (растворителя), видом и количеством катализатора. Процесс гидролиза ТЭОС в

кислой среде может быть представлен в виде следующей схемы (точками в реакции обозначены электроны неподеленной пары)



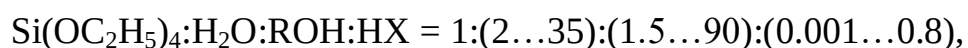
Растворы ТЭОС в органических растворителях, воде и кислоте, называемые гидролизатом, "созревают", то есть приобретают пленкообразующие свойства, в течение некоторого времени, которое колеблется от нескольких часов до нескольких месяцев в зависимости от состава растворов.

Этот процесс протекает в три стадии:

- 1) сольволиз или образование промежуточных продуктов взаимодействия с молекулами растворителя и катализатора;
- 2) частичный гидролиз;
- 3) конденсация продуктов гидролиза.

В результате этого в растворе образуются полимолекулы. В процессе хранения гидролизата реакция гидролитической поликонденсации углубляется, происходит образование полимерных продуктов возрастающей степени конденсации.

Таким образом, соотношение основных компонентов в золях может варьироваться в широких пределах. Например, мольные соотношения могут быть следующими:



где ROH – простые спирты, HX – кислота.

Для получения нанокомпозитов к основным компонентам добавляют неорганические добавки – допанты (например, соли $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – при создании газочувствительных адсорбционных сенсоров на основе SnO_2) или органические добавки низко- или высокомолекулярные соединения. Введение

последних позволяет получать нанокomпозиты, называемые гибридными органо-неорганическими материалами. Эти нанокomпозиты формируются за счет внедрения в силикатную матрицу органических фрагментов.

Гибридные органо-неорганические материалы по существу представляют собой новый класс материалов, обладающих свойствами как неорганической, так и полимерной составляющих.

На рис. 7.1 а, б приведены изображения состояния поверхности чисто боросиликатной и гибридной органо-неорганической пленки, полученной при введении в золь органического олигомера разветвленного строения с молекулярным весом 4200. Как видно из рисунка, даже небольшая добавка этого олигомера приводит к существенному изменению рельефа формируемой пленки.

Общая блок-схема компонентов золь-гель-систем представлена на рис. 7.2. Еще раз подчеркнем химический характер процессов образования стекловидных пленок. Процессы протекают с участием катализатора (кислоты) и сопровождаются обменом ионов. Оптимизация химических технологий осуществляется, как правило, эмпирическим путем с использованием приемов планирования эксперимента в многофакторном пространстве. При этом важнейшим является выбор начальных значений основных факторов эксперимента и значение шагов вариации.

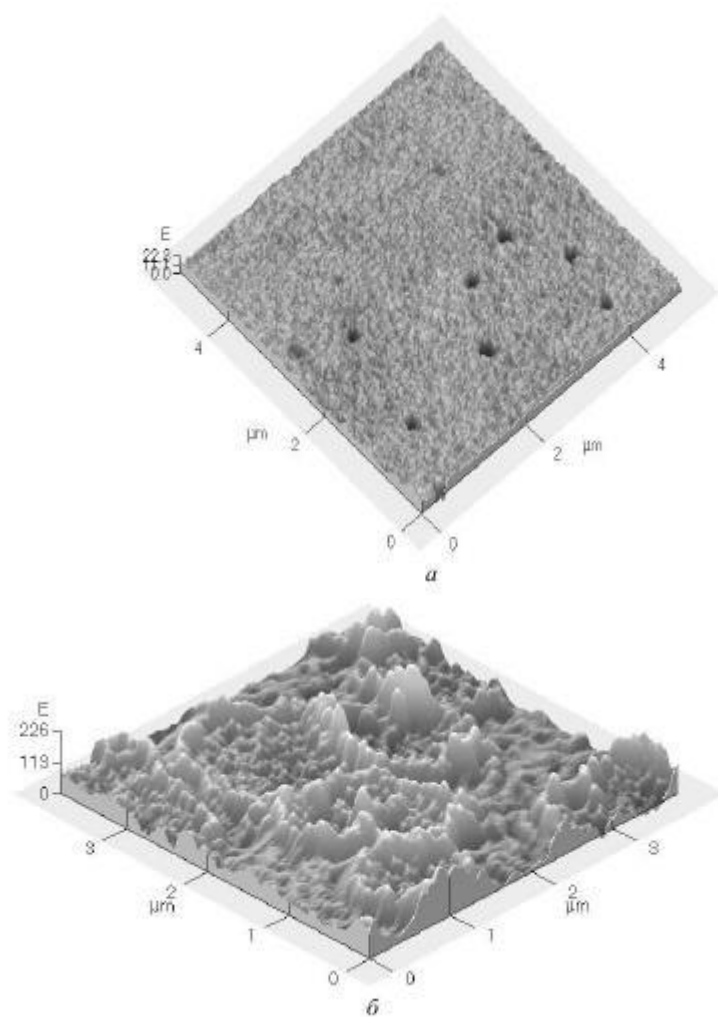


Рисунок 7.1 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленок:

а – из боросиликатных золей без органической модифицирующей добавки; б – с добавкой полигидроксилолигоуретанмочевины 0.55 г/100 мл золя. Масштаб в плоскости поверхности пленки – в микрометровой шкале, по высоте – в ангстремной шкале.



Рисунок 7.2 – Блок-схема: основные компоненты золь-гель-систем для получения силикатных и гибридных органо-неорганических пленок и покрытий.

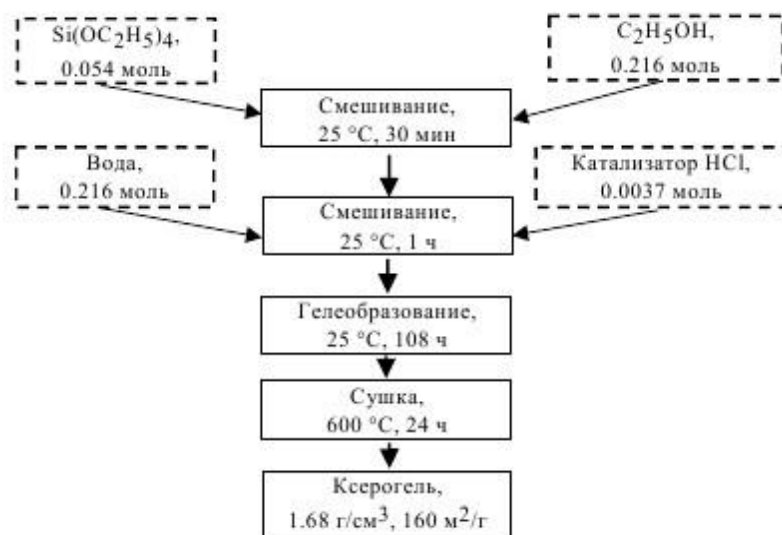


Рисунок 7.3 – Схема процесса образования ксерогеля (пористое стекло) при атмосферном давлении.

На рисунке 7.3 приведены схема процесса образования пористого стекла, значения концентраций исходных компонентов и температурно-временные параметры процесса при атмосферном давлении. Также на схеме представлены

плотность конечного продукта – 1.68 г/см^3 и удельная площадь внутренней поверхности – $160 \text{ м}^2/\text{г}$.

В рассмотренном примере процесс гелеобразования осуществлялся при комнатной температуре. Повышение температуры в автоклаве резко ускоряет процесс гелеобразования. Приведенные параметры процесса могут быть выбраны за исходные при практической разработке более сложных золь-гель-нанотехнологий.

Нанесение пленок из золь и суспензий можно осуществить, используя известные способы нанесения покрытий из растворов:

- 1) погружение покрываемого образца в пленкообразующий раствор;
- 2) распыление и пульверизация;
- 3) центрифугирование.

В микроэлектронике наибольшее распространение получил метод центрифугирования. На толщину и равномерность, а также структуру получаемых пленок оказывают влияние такие факторы как скорость вращения центрифуги, температура и влажность окружающей среды, вязкость используемых золь и др.

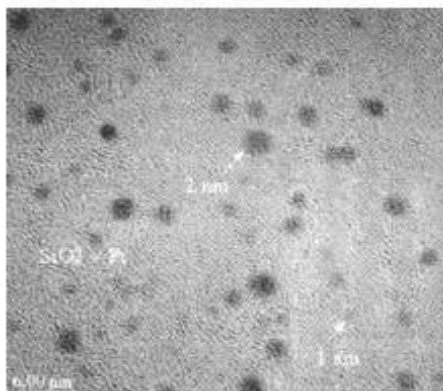


Рисунок 7.4 – Электронномикроскопическое изображение участка поперечного сечения каталитического слоя толщиной $\sim 50 \text{ нм}$, сформированного из золя на основе ТЭОС, допированного платиной.

Особенностью пленок, нанесенных из золь на основе ТЭОС, содержащих неорганические допанты, является то, что после удаление растворителей на подложке формируется пленка ксерогеля, представляющая собой полисилоксановую матрицу с равномерно распределенными в ней молекулами (или агрегатами молекул) модифицирующих соединений, в нашем случае – неорганических допантов. Равномерность распределения примесных неорганических веществ подтверждается методом электронной просвечивающей микроскопии (ТЕМ).

На рис. 7.4 представлено ТЕМ- изображение пленки с каталитически активными наночастицами Pt, нанесенной на поликристаллический диоксид олова. Мелкие темные вкрапления (размером $\sim 0.5 \dots 2.0$ нм) статистически распределены по всей ее поверхности. Плотность их распределения $\sim 7 \cdot 10^{11}$ частиц/см². Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) эти вкрапления были идентифицированы как наночастицы платины, а материал матрицы – SiO₂.

Заключительная технологическая операция в цикле получения пленок – это их термообработка, при которой полимерные пленки переходят в силикатные. Основными факторами, определяющими режим термообработки, являются температура, длительность и газовая среда. Все они оказывают существенное влияние на свойства наноразмерных пленок. Например, с помощью электронного микроскопа были определены показатели пористости силикатных пленок, нанесенных на пластины монокристаллического кремния из золь как нелегированных неорганическими допантами, так и легированных платиной или оловом, а затем отожженных при 250...550 °С в течение 15...180 мин. Как показали исследования, нелегированные пленки после обжига при 250 °С имеют развитую нанопористую структуру (общая пористость ~ 50 %, размер пор $\sim 3 \dots 5$ нм). Термообработка при 450...550 °С делает их практически беспористыми. Увеличение длительности термообработки способствует

уменьшению общей пористости. Эта тенденция особенно сильно выражена для нелегированных пленок. Показатели пористости для пленок, содержащих сравнительно небольшие количества (массовая доля 10 %) оксидов легирующей примеси – как Pt, так и Sn, – остаются неизменными, независимо от температуры термической обработки.

Для высоколегированных платиносодержащих пленок, содержащих PtO_2 в массовой доле 20 %, наоборот, отмечается рост размера пор от 3 до 20 нм, и повышение общей пористости от 5 до 20 %. Наиболее сильно тенденция к увеличению размера пор при повышении температуры отжига (от 20 до 50 нм) выражена для высоколегированных оловосодержащих пленок (рис. 7.5), однако общая пористость таких пленок при этом несколько уменьшается.

Применение в процессе термообработки инертной среды (N_2 , Ar и др.) стимулирует процесс образования пленок с большей пористостью и более крупными порами. По-видимому, наличие модифицирующей неорганической добавки в золе способствует образованию пор в получаемых силикатных пленках, т. е. примесь в данном случае, так же как и в стеклах, является разрыхлителем их структуры.

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Гомогенная конденсация
2. Гетерогенная поликонденсация
3. Фазообразование
4. Рост частиц кремнезема.
5. Кинетика процесса гелеобразования.
6. Основные стадии получения коллоидного кремнезема.

Повышенный уровень:

1. Влияние различных факторов на скорость гетерогенной поликонденсации

2. Влияние pH среды, концентрации SiO_2 , температуры на скорость гелеобразования.
3. Самопроизвольное диспергирование гелей.
4. Агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема.
5. Золь-гель метод получения силикагелей.

Лекция 8. Синтез нанодисперсных оксидов металлов

8.1 Синтез оксида цинка золь-гель методом

Нанонаука основана на изучении, создании и модифицировании материалов, которые включают компоненты размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении, так называемые наночастицы, в результате, обладающие принципиально новыми свойствами [2].

Одним из таких материалов и является наноксид цинка. Несмотря на то, что ZnO не является новым материалом для микроэлектроники и исследуется в протяжении нескольких десятилетий, интерес к исследованию и получению структур ZnO , в том числе наноразмерных, существенно возрос в последнее время [4]. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими полупроводниковыми материалами ZnO имеет более высокую энергию кситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладающим пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами [5].

Оксид цинка – широкозонный ($E_g = 3.37 \text{ eV}$) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи кситона (60 MeV) позволяет получать интенсивное УФ-свечение в ZnO благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной температуре выше (до 550 K) [5]. Оксид цинка может применяться в солнечных элементах,

пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов и др.

Оксид цинка является полупроводником n-типа и относится к широкому классу полупроводниковых соединений группы AIIIVI, кристаллизуется в структуру типа вюрцита (гексагональная сингония, $a = 0,32495$ нм, $c = 0,52069$ нм, $z = 2$, пространственная группа $P6_3/тс$, рисунок 8.1). Следует отметить, что соотношение c/a для кристаллов оксида цинка составляет 1,60 вместо 1,633 для совершенной гексагональной плотноупакованной решетки.

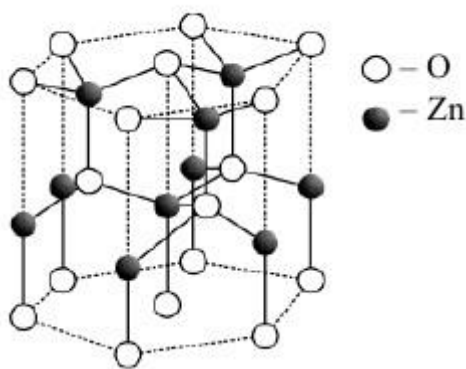
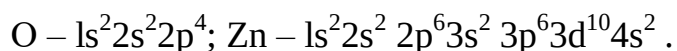


Рисунок 8.1 – Элементарная ячейка структуры типа вюрцита

Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO . Атомы кислорода образуют гексагональную упаковку, а атомы цинка располагаются в центрах тетраэдров, созданных атомами кислорода. Кратчайшее расстояние между атомами кислорода и цинка составляет 1,992 Å параллельно оси C и 1,973 Å в трех других направлениях ближайшего тетраэдрического окружения. Химическая связь в ZnO имеет смешанный характер, частично ионный, частично ковалентный, доля ионной связи – 63%. Электронные конфигурации изолированных атомов имеют следующий вид:



Орбиты $2s$ и $2p$ кислородных ионов O^{2-} образуют занятую валентную зону, а $4s$ – уровни ионов Zn^{2+} создают зону проводимости. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3,5 – 3,3 эВ.

Оксид цинка амфотерен; с щелочами дает гидроксоцинкаты, например, $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, $[\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{OH})_6]$, с растворами солей – простые или двойные гидроксосоли $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при нагревании с SiO_2 и B_2O_3 – стекловидные Zn_2SiO_4 и $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, с оксидами металлов – цинкаты, например CoZnO_2 . Восстанавливается до Zn углеродом, CO, H_2 , CH_4 , CaC_2 и ферросилицием при нагревании до $\sim 1000^\circ\text{C}$.

Некоторые физико-химические характеристики оксида цинка:

1. Температура возгонки 1800°C ;
2. Плотность – $5,7 \text{ г/см}^3$;
3. Теплоемкость – $40,28 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{K)}$;
4. Теплота образования – $350,80 \text{ кДж/моль}$;
5. Стандартная энтропия – $43,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$;
6. Показатели преломления 2,015 и 2,068.

Удельная электропроводность в зависимости от метода приготовления образцов ZnO меняется в пределах $\sigma = 10^{-17} - 10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, и, в основном, зависит от степени отклонения от стехиометрии. Сверхстехиометрический цинк располагается в междоузлиях кристаллической решетки, и его концентрация в кристаллах ZnO составляет $10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Помимо электронно-дырочной составляющей проводимости оксид цинка проявляет свойства твердого электролита и обладает ионной проводимостью по цинку.

Оксид цинка обладает высокой теплоемкостью и теплопроводностью. Высокая теплоемкость отражает сопротивление атомов к разделению, то есть высокую прочность связей между этими атомами. Перенос тепла осуществляется, главным образом, за счет колебаний атомов в кристаллической решетке. Минимальное сопротивление потоку тепла имеет место в том случае, когда эти колебания представляют собой полностью гармонические.

Развитию гармонических колебаний может способствовать большой свободный объем в кристаллах оксида цинка.

ZnO обладает низким коэффициентом расширения. Это обусловлено действием двух факторов:

- 1) высокая прочность связей;
- 2) несимметричная форма кристаллов.

Эти факторы модифицируют действие атомных колебаний, которые происходят в результате изменения температуры.

Ограниченная степень расширения также обусловлена игольчатой формой кристаллов этого оксида, причем коэффициент продольного расширения меньше коэффициента расширения в поперечном направлении.

Температура плавления отражает способность кристаллов ZnO противостоять действию значительно более сильного атомного колебания при повышенных температурах. Температура плавления окиси цинка имеет высокое значение (1975°C), что в значительной степени приписывают существованию прочных ионных связей между атомами в кристалле.

В условиях повышенных температур кристаллы ZnO, будучи нагретыми на воздухе, проявляют ярко выраженные электронные свойства, возникающие в результате частичного испарения. В ходе этого процесса состав окиси цинка отклоняется от стехиометрии, благодаря образованию избытка атомов цинка за счет более быстрой потери кислородных атомов. Испарение ZnO происходит с различной скоростью, так как она зависит от таких факторов, как, например, метод синтеза, форма кристаллов и тип нагревательной установки. В идеальных условиях оксид цинка испаряется конгруэнтно.

Чистый ZnO представляет собой хороший изолятор. Однако его электропроводность может быть увеличена во много раз с помощью специальной термообработки, а также путем введения специальных примесей в

иметь электропроводность, относящуюся к верхней части полупроводниковой зоны, а также могут распространяться в зону, соответствующую металлическим свойствам.

Порошок оксида цинка состоит из прозрачных бесцветных кристаллов, которые в видимом свете кажутся белыми из-за сильного отражения, падающего на них света.

Резкое превращение ZnO из отражающего материала в поглощающий происходит при длине волны, равной 385 нм, вблизи границы между ультрафиолетовой и видимой областями спектра.

В инфракрасной области окись цинка проявляет способность к поглощению в среднем диапазоне (17 – 24 мкм) и отражает свет во всех других.

Фото- и катодолюминесценции чистого оксида цинка посвящено большое число работ. Отмечается, что в зависимости от условий синтеза ZnO люминесцирует или в ультрафиолетовой, или в видимой, или в двух указанных областях спектра.

Наибольшее распространение получила зеленая полоса спектра с максимумом на 510 нм. В подавляющем числе работ эту полосу приписывают верхстехиометрическому цинку [4]. Однако остается открытым вопрос о локализации избытка цинка в решетке ZnO. В тоже время большинство второв, опираясь на свои результаты, полученные при сравнении условий синтеза и спектров ЭПР образцов, приходят к предположению, что центр еленной люминесценции представляет собой кислородную вакансию. Следует отметить, что среди сторонников кислородной вакансии также нет общего нения о том, какие вакансии ответственны за зеленую полосу, – однократно ионизированные или незаряженные? Так авторы работ [5] считают, что ислородная вакансия является очень глубоким донором с энергией ионизации 2,5 – 2,72 эВ соответственно. По их мнению, излучательный переход, сопровождаемый излучением на 510 нм, обусловлен перебросом

электронакристаллическую решетку. Получающиеся в результате этого вещества могут «зона – зона» и обратным переходом на возбужденную нейтральную вакансию кислорода.

Помимо участия сверхстехиометрического цинка в формировании зеленой полосы люминесценции существует ряд работ, в которых авторы приписывают ответственность за нее другим центрам. Так в работе [4] авторы считают, что центры зеленой люминесценции принадлежат вакансиям цинка.

Оксид цинка встречается в природе в виде минерала цинкита. Основными методами получения ZnO в промышленности является обжиг цинкового онцентрата с последующей продувкой воздухом при $1200\text{ }^{\circ}C$ и улавливанием пылевидного оксида цинка в специальных фильтрах, а также метод сжигания Zn на воздухе или прокаливание гидроксида, нитрата или оксалата Zn [6].

ZnO нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, где он используется как:

1. Активатор вулканизации некоторых каучуков;
2. Вулканизирующий агент хлоропреновых каучуков;
3. Катализатор синтеза метанола;
4. Белый пигмент при производстве красок и эмалей;
5. Наполнитель и пигмент в производстве: резины, пластмасс, бумаги, парфюмерии и косметике;
6. В медицине в виде присыпок и в составе мазей как антисептик;
7. Добавка к кормам для животных;
8. В производстве стекла и красок на основе жидкого стекла;
9. Как один из компонентов преобразователя ржавчины.

Известно также, что оксид цинка обладает фотокаталитической активностью, что на практике используется для создания самоочищающихся поверхностей, бактерицидных покрытий для стен и потолков в больницах и пр.

Для фотокаталитической очистки воды в промышленных масштабах оксид цинка в настоящее время не используется.

Оксид цинка является весьма перспективным материалом при создании акустоэлектронных усилителей, работающих на объемных волнах. Усилитель продольных акустических волн в диапазоне 0,6 – 2,4 ГГц обеспечивал усиление в 20 дБ. Среди пьезополупроводниковых материалов, используемых в настоящее время для создания акустоэлектронных генераторов (АЭГ), лучшим является ZnO , так как из-за высоких значений коэффициента электромеханической связи создается возможность получения наибольшего эффекта взаимодействия акустической волны и дрейфующих носителей. АЭГ могут применяться как передатчики модулированных по частоте сигналов сверхвысокой частоты (СВЧ), телеметрические передатчики, преобразующие температуру, освещение и напряжение в сверхвысокочастотномодулированный сигнал, как генераторы перестраиваемого напряжения для создания СВЧ и ВЧ супергетеродинного приемника и как преобразователи, преобразующие модулированное по интенсивности лазерное излучение в СВЧ-модулированные сигналы. Малые величины питающего напряжения и размеры дают возможность использовать АЭГ в транзисторных схемах. Кроме того, порошок оксида цинка – перспективный материал как рабочая среды для порошковых лазеров. На основе оксида цинка создан светодиод голубого цвета. Исследуется возможность использования тонких пленок и иных наноструктур на основе оксида цинка в качестве чувствительных элементов для газовых и биологических сенсоров.

Вопросы для самоконтроля:

Базовый уровень:

1. Кристаллическая структура оксидов
2. Физические свойства оксидов

3. Химические свойства оксидов
4. Методы получения оксидов
5. Золь-гель метод получения оксидов
6. Сфера применения оксидов

Повышенный уровень:

1. Кристаллическая структура оксидов. Как влияют условия получения оксида на структуру оксида. Аморфные поликристаллические оксиды.
2. Физические свойства оксидов. Как изменяются свойства оксидов при переходе к нанометровым размерам.
3. Химические свойства оксидов.
4. Методы получения оксидов. Сравните метод получения массивных материалов и наноматериалов.
5. Золь-гель метод получения оксидов. Факторы влияющие на свойства и структуру золь-гель материалов. Какими методами можно исследовать структуру и свойства материалов.
6. Сфера применения оксидов в виде ультрадисперсных и нанопорошков. Нанокерамика.

Лекция 9. Синтез композиционных материалов золь-гель методом

9.1 Синтез гибридных органо-неорганических нанокомпозитов

На современном этапе развития золь-гель-нанотехнологии большой интерес вызывают способы получения гибридных материалов. Рассмотрим технологические особенности проведения золь-гель- процессов при получении гибридных материалов на примере создания стекловидных электроизоляционных покрытий для проводов и пластин с повышенной термической стойкостью. Схема синтеза гибридных органо-неорганических материалов золь-гель методом приведена на рис. 9.1.



Рисунок 9.1 – Схема синтеза гибридных органо-неорганических материалов золь-гель методом

Золи для приготовления суспензий и нанесения покрытий готовили по много стадийному способу Борисенко–Николаевой. Основной компонент – ТЭОС

1 этап. Перегонка ТЭОС при атмосферном давлении и температуре 167...168 °С.

2 этап. Приготовление водно-спиртового раствора гидролизата на основе ТЭОС. Для этого к свежеперегнанному ТЭОС приливают при интенсивном перемешивании 85 процентный этиловый спирт. К этой смеси добавляют концентрированной азотной кислоты. Полученный гидролизат хранят в темном прохладном месте, без доступа воздуха.

3 этап. Приготовление раствора, содержащего компоненты - модификаторы, входящие в состав золя. Такие растворы готовят смешиванием расчетного количества солей и дистиллированной воды. В качестве солей используют нитраты ряда металлов.

4 этап. Приготовление золя. К навеске гидролизата малыми порциями при интенсивном перемешивании добавляют солевой раствор.

5 этап. Нанесение покрытий на подложку. Гели наносятся на предварительно подготовленную подложку окунанием или распылением.

6 этап. Сушка покрытий. Нанесенные покрытия подсушивались в термостате при 70...100 °C в течение 15 мин. Для формирования тонкослойного силикатного покрытия пленки подвергались обжигу при высоких температурах (500...1100 °C) в течение 1...3 мин.

Органические и высокомолекулярные добавки в золи могут вводиться в различной последовательности.

Вопросы для самоконтроля:

1. Синтез гибридных органо-неорганических нанокompозитов.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Института
перспективной инженерии
канд. техн. наук, доцент
Порохня А.А.

Методические указания

По выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Золь-гель технологии»
для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
направленность (профиль) «Нанотехнологии и наноматериалы»

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1 «Получение абсолютного спирта»	3
Лабораторная работа № 2 «Получение высокодисперсного золя кремнезема»	9
Лабораторная работа № 3 «Получение магнитной жидкости на основе наночастиц магнетита»	16
Лабораторная работа № 4 «получение оксидов алюминия и хрома совместным осаждением золь-гель методом»	19
Лабораторная работа № 5 «Золь-гель синтез и исследование свойств композиционных нанокристаллов Ag-ZnO и Au-ZnO»	22

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность учебной дисциплины «Золь-гель технологии» обусловлена необходимостью формирования у будущих бакалавров по направлению подготовки 28.03.02 Наноинженерия практических компетенций, практических умений и навыков на которых базируется профессиональная деятельность в области нанотехнологии. В современных условиях важнейшим элементом подготовки бакалавров в области нанотехнологии является формирование у них самостоятельности и культуры научного мышления, способности вести научную и профессиональную деятельность, навыков постановки целей, задач при решении проблемных ситуаций.

Цель и задачи освоения дисциплины

Основной целью изучения данной дисциплины является формирование у обучающихся компетенций через ознакомление студентов с основами золь-гель технологии материалов, используемых в различных отраслях науки и техники. Изучение физико-химических свойств золь-гель материалов, классификации и требований к ним в зависимости от области применения, а так же особенностей их получения и влиянии технологии и исходного сырья на свойства получаемых материалов.

Основные задачи дисциплины

- полное овладение теоретическими знаниями, касающимися свойств, технологических особенностей и применения, как традиционно используемых при создании изделий на основе золь-гель материалов, так и достаточно новых и современных.
- овладение навыками практического приложения полученных знаний.

В результате изучения дисциплины у обучающихся формируются следующие компетенции (в соответствии с образовательным стандартом):

Цель данного лабораторного практикума – описание последовательности, основного содержания, методики выполнения лабораторных занятий по учебному курсу и (или) самостоятельной подготовки к ним. Занятия проводятся в форме лабораторной работы.

Лабораторная работа № 1 «Получение абсолютного спирта»

Цель работы: Получение практически безводного этилового спирта (не менее $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 99,7\%$ об.) методом связывания воды твердыми водосвязывающими агентами.

Химические реактивы:

1. Спирт ректификованный марки «Экстра» (содержание спирта не менее 95,7 % об.);
2. Медь сернокислая 5-водная, ч.д.а. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
3. Na(K)-металлический.

Оборудование:

1. Колба с притертой пробкой на 1 л – 2 шт;
2. Тигель керамический для прокаливания – 1 шт;
3. Сушильный шкаф;
4. Колба для перегонки – 1 шт;
5. Вакуумный обратный холодильник – 1 шт;
6. Колба для сбора дистиллята – 1 шт;
7. Хлор-кальцевая или силикагельная трубка;
8. Термометр со шлифом на 150°C ;
9. Колбонагреватель.

Этиловый спирт, получаемый методом ректификации, не может содержать более 95,7% об. спирта, так как эта величина отвечает содержанию его в азеотропной смеси, образуемой спиртом с водой при нормальном давлении.

В большинстве случаев в народном хозяйстве используется этиловый спирт с содержанием воды 4,43% об. или несколько больше. Однако для некоторых целей требуется этиловый спирт, практически не содержащий воды, например, для лакокрасочной, фармацевтической, косметической и парфюмерной отраслей промышленности.

Абсолютный спирт находит применение в промышленности органического синтеза, он широко применяется также в лабораторной практике.

Согласно техническим условиям, установленным еще в 1937 г., абсолютный спирт должен был удовлетворять следующим условиям: крепость не менее 99,7% об., содержание альдегидов не более 5 мг на 100 г спирта, содержание органических кислот в пересчете на уксусную не более 1 мг. на 100 мл. Спирт не должен содержать сухого остатка, минеральных кислот, щелочей и фурфурола. Цвет — полностью прозрачный, неокрашенный. Спирт не должен иметь посторонний запах и вкус.

Известно несколько методов получения абсолютного спирта:

- 1) при помощи связывания воды твердыми водосвязывающими материалами на холоду;
- 2) с применением жидких водосвязывающих веществ;
- 3) с применением методов, основанных на явлениях азеотропизма;
- 4) с применением растворов солей, смещающих азеотропную точку (солевое абсолютирование);
- 5) использование явления диффузии паров через пористые перегородки;
- 6) абсолютирование под вакуумом.

Из перечисленных методов абсолютирования спирта метод обезвоживания при помощи твердых водосвязывающих средств получил применение в лабораторных условиях. В качестве водосвязывающих средств используют негашеную известь, хлористый кальций, уксуснокислые соли калия и натрия, гипс, прокаленный медный купорос.

Обезвоживание спирта при помощи твердых водосвязывающих веществ использовалось и в промышленных масштабах, однако широкого

распространения оно не получило. Не получил также широкого применения метод обезвоживания при помощи жидких водопоглотителей (глицерин). Наибольшее промышленное значение имеют следующие методы: азеотропный метод, метод абсолютирования при помощи солевой ректификации.

Выполнение работы.

1. Подготовка водосвязывающего агента

В качестве водосвязывающего агента в работе используется прокаленный медный купорос. На 1 литр этилового спирта-ректификата марки «Экстра» необходимо взвесить навеску сернокислой 5-водной меди массой 144 г. Взвешенную навеску перенести в керамический тигель и прокалить в течении 2 часов в сушильном шкафу при температуре 120 – 150 °С. Прокаленный медный купорос имеет белую или светло-голубую окраску. После прокаливания медный купорос остудить до комнатной температуры, истереть его в ступке с помощью пестика до однородного состава и аккуратно перенести в подготовленную колбу на 1 л с притертой пробкой. Туда же внести спирт, плотно закрыть пробкой и хорошо перемешать. Колбу со спиртом оставить на 2 дня в прохладном, защищенном от света месте.

Через два дня декантировать спирт с осадка медного купороса. Если медный купорос приобрел ярко голубую окраску, то операцию с обезвоживанием спирта медным купоросом необходимо повторить еще раз. Если медный купорос имеет бледно-голубую окраску, спирт декантируют и перегоняют.

Использованный порошок медного купороса аккуратно переливают в керамический тигель и прокаливают в сушильном шкафу при температуре 120 – 150 °С. После прокаливания его опять можно использовать в качестве водосвязывающего агента.

2. Перегонка абсолютного спирта

Для перегонки спирта собирают установку, показанную на рисунке 1.

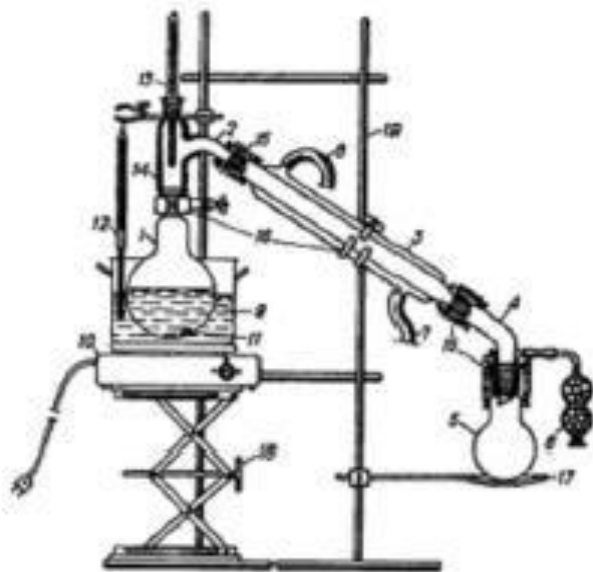


Рисунок 2 – Установка для перегонки абсолютного этилового спирта

При сборе установки, показанной на рисунке 1, следует придерживаться следующего порядка:

1. Выбрать подходящую перегонную колбу с таким расчетом, чтобы перегоняемая жидкость занимала не более $\frac{2}{3}$ ее объема во избежание выброса жидкости из колбы в холодильник и колбы для дистиллята при интенсивном кипении. Предварительно в колбу помещают кипелки (осколки стеклянной или керамической посуды). При нагревании жидкости они выделяют пузырьки воздуха, которые становятся центрами кипения и обеспечивают его равномерность и отсутствие толчков.

2. С помощью лапок на подходящей высоте закрепить перегонную колбу на штативе.

Лапки штатива обязательно должны иметь резиновые или силиконовые прокладки в местах крепления со стеклом!

3. Присоединить с одной стороны к холодильнику перегонную колбу. Закрепить на штативе обратный холодильник. Для конденсации паров присоединить к обратному холодильнику два резиновых шланга: один для

ввода охлаждающей жидкости, другой для ее отвода. (см. рис.1) Для облегчения соединения внутреннюю поверхность шланга можно смочить водой. Присоединить один шланг к крану для подачи холодной воды, а другой, опустить в раковину для ее отвода. Подать воду в рубашку холодильника. Интенсивность тока жидкости не должна быть слишком высокой.

Внимание! Охлаждающая жидкость всегда подается в рубашку холодильника снизу вверх. В противном случае заполнение рубашки холодильника будет неполным, что в процессе перегонки приведет к образованию местных перегревов и поломке холодильника.

4. С другой стороны присоединить к обратному холодильнику колбу для приема дистиллята и хлор-кальцевую трубку, чтобы изолировать систему от попадания влаги из окружающей среды.

5. Выбрать подходящий термометр и закрепить его в горловине перегонной колбы. Нижний конец термометра должен располагаться немного ниже отверстия отводной трубки, т.е. ртутный шарик в процессе перегонки должен постоянно омываться парами кипящей жидкости.

6. Поместить перегонную колбу в колбонагреватель.

7. Снять термометр и с помощью воронки аккуратно перелить в перегонную колбу перегоняемую жидкость. Установить обратно термометр.

8. Включить нагрев.

9. В процессе перегонки постоянно следить за температурой кипящего раствора. Скорость кипения не должна быть очень высокой. Нормальной считается скорость перегонки при которой из холодильника стекает 1 капля конденсата в 2 – 3 секунды. Процесс перегонки считать законченным, если в перегонной колбе осталось 20-30 мл кипящей жидкости или произошел резкий скачок температуры кипения.

10. Выключить нагрев. Дать установке остыть.

Категорически запрещается разбирать установку до окончания кипения жидкости в перегонной колбе и интенсивном выделении пара.

11. После остывания установки, прекратить подачу охлаждающей жидкости. Отсоединить холодильник. Дистиллят, используя воронку, перелить в подготовленную колбу с притертой пробкой. Содержание перегонной колбы аккуратно перелить в органический слив.

3. Удаление остатков воды щелочным металлом

Для удаления остатков воды необходимо использовать металлический калий или натрий.

1. Для этого аккуратно расколоть ампулу, содержащую металлический натрий или калий в машинном масле, для защиты поверхности металла от контакта с атмосферной влагой. Кусочек металла аккуратно пинцетом перенести на фильтровальную бумагу и снять излишки машинного масла. Затем этот кусочек поместить в колбу со свежеперегнанным спиртом. Колбу не закрывать пробкой до тех пор пока полностью не растворится весь металл и не прекратится выделение пузырьков газообразного водорода. Колбу плотно закрыть пробкой и поставить в темное прохладное место на несколько дней.

Лабораторная работа № 2 «Получение высокодисперсного золя кремнезема»

Цель работы: получение высокодисперсного золя кремнезема золь-гель методом с использованием в качестве прекурсора тетраэтоксисилана.

Приборы и материалы:

1. Магнитная мешалка
2. Стаканы химические пластиковые
3. Тетраэтоксисилан
4. Абсолютизированный этиловый спирт
5. Азотная кислота
6. Поливинилпирролидон марки К-10
7. Деионизированная вода

1. Теоретическая часть

1.1. Физико-химические свойства кремнезема

Оксид кремния (IV) (диоксид кремния, кремнезём), SiO_2 – бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}} = 1713 - 1728$ °С, обладают высокой твёрдостью и прочностью. Диоксид кремния – диэлектрик, $\rho = 1012$ Ом · м (20 °С); $9 \div 10$ Ом·м (1600 °С). Диоксид кремния имеет несколько полиморфных модификаций. Самая распространенная на поверхности земли – α -кварц – кристаллизуется в тригональной сингонии (рисунок 1).

При нормальных условиях диоксид кремния чаще всего находится в полиморфной модификации α -кварца, которая при температуре выше 573 °С обратимо переходит в β -кварц. При дальнейшем повышении температуры кварц переходит в тридимит и кристобалит. Эти полиморфные модификации устойчивы при повышенных температурах и низких давлениях. При высоких температуре и давлении диоксид кремния сначала превращается в коэсит, а затем в стишовит (впервые был обнаружен на месте эпицентра ядерного взрыва).

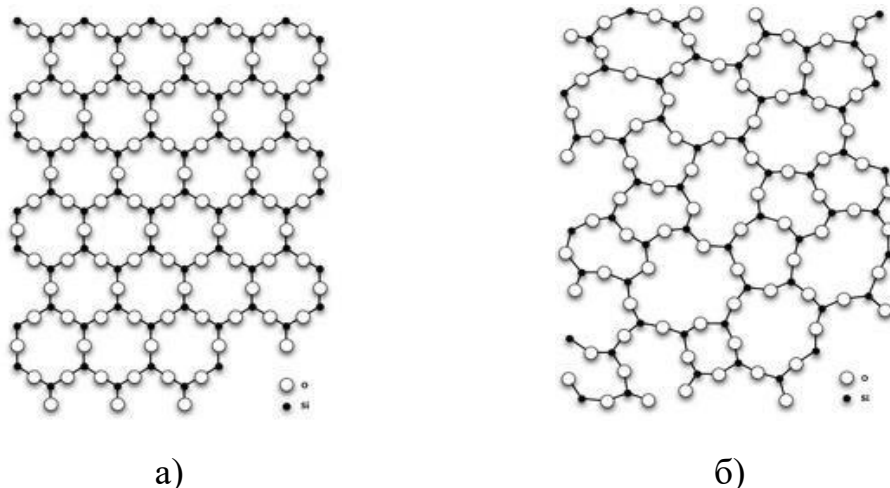


Рисунок 1 – Кристаллическая структура SiO_2 : а) α -кварц; б) Кварцевое стекло

Кварц прозрачен для УФ – лучей и частично ИК – лучей.

Растворимость α -кварца в воде – $10 \div 3$ % по массе (25°C), аморфных форм кремнезема $0,007 - 0,015$ %. Растворимость диоксида кремния в кислых и щелочных средах определяется природой растворителя. Диоксид кремния не растворяется в большинстве органических растворителей.

Реагирует с фтористоводородной кислотой, образуя кремнефтористоводородную кислоту. При $250 - 400^\circ\text{C}$ взаимодействует с газообразным HF , F_2 (образуя SiF_4), при $200 - 250^\circ\text{C}$ – с NH_4HF_2 . В смеси с углем реагирует с Cl_2 при нагревании, образуя SiCl_4 .

Аморфный кремнезем медленно растворяется в водных растворах щелочей, Na_2CO_3 , образуя силикаты и NH_4F , образуя фторосиликаты, скорость растворения увеличивается при повышении давления и температуры. При нагревании смесей порошкообразного диоксида кремния с различными оксидами образуются силикаты, при сплавлении с Na_2CO_3 и Na_2SO_4 – водорастворимый натрия силикат.

Все полиморфные модификации оксида кремния в качестве основной структурной единицы содержат тетраэдры SiO_4 , в вершинах которых

находятся двухвалентные атомы кислорода, а в центре четырехвалентные атомы кремния. Модификации кристаллического кварца отличаются между собой смещением и поворотом тетраэдров. Аморфная модификация оксида кремния также представляет собой набор связанных между собой тетраэдров, но не имеет дальнего порядка. Тетраэдры в аморфной модификации случайно ориентированны друг относительно друга. Дефекты в структуре аморфного оксида кремния связаны с отклонениями в стехиометрии, возникающими при образовании и росте SiO_2 . Согласно литературным данным, полосы фотолюминисценции аморфного оксида кремния связаны с кислородно-дефицитными дефектными центрами. Причем, полоса фотолюминисценции в диапазоне 280 – 400 нм (4 – 4,5 эВ) соответствует дивакансии кислорода, а полоса в диапазоне 390 – 540 нм (2,3 – 3,2 эВ) соответствует моновакансии кислорода в тетраэдре.

1.2. Методы получения синтетического кремнезема

Синтетический диоксид кремния получают следующими способами [30]:

окислением кремния до диоксида кремния, кремний нагревают до температуры 400 – 500 °С в атмосфере кислорода;

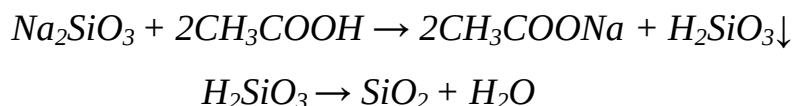
действием кислот (H_2SO_4 , HCl) на силикат Na , реже – на другие растворимые силикаты;

из коллоидного кремнезема коагуляцией под действием ионов Na^+ , NH_4^+ , F^- или замораживанием;

гидролизом SiCl_4 , SiF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ в водных,

водно – аммиачных растворах (иногда с добавлением этанола или органических оснований) и в газовой фазе.

В лабораторных условиях синтетический диоксид кремния может быть получен действием кислот на силикатные соли. Например:



Недостатком данного метода является загрязненность полученного диоксида кремния SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} .

Аморфный диоксид кремния получают также из трепела и диатомита, прокаливанием рисовой шелухи, размалыванием плавленного кварцевого песка.

Безводные порошки диоксида кремния с высокой удельной поверхностью получают химическим осаждением из газовой фазы путем сжигания паров $SiCl_4$ в смеси H_2 и O_2 (аэросилы, в США – кабосил), окисления и гидролиза паров сложных эфиров Si (пирогенный кремнезем), а также SiF_4 (флуосил).

Синтез непористых монодисперсных SiO_2 – сфер микронных размеров с использованием системы «вода – спирт – аммиак – тетраалкоксисилан» был впервые опубликован Штобером в 1968 году. Основным методом получения микрогранул SiO_2 сегодня является по существу мало измененный метод Штобера – гидролиз алкоксидов кремния, чаще всего тетраэтоксисилана (ТЭОС); при определенных значениях pH и использовании NH_3 в качестве катализатора получают монодисперсные сферические микрочастицы; их размеры контролируются электростатическим взаимодействием между частицами. Метод позволяет получать сферические частицы на основе диоксида кремния диаметром от 50 нм до 2 мкм, при этом их морфология, размер и однородность контролируется концентраций всех реагирующих компонентов (ТЕОС, вода, аммиак) в системе. Почти идеально сферические частицы имеют узкое распределение по размерам и самопроизвольно компактируются, если их размер превышает 20 нм.

1.3. Физико-химические процессы протекающие в золе.

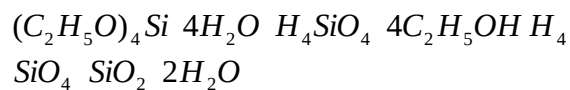
Прекурсоры (с англ. precursor – предшественник). – это вещества благодаря которым в водно-спиртовых растворах образуются золи. Как правило, это соединения, способные к гидролизу: алкоксиды металлов $(Me(OR)_n$, где М – металл, OR – алкоксильные группы, например CH_3O^- , $C_2H_5CH_2O^-$, алкоксисоединения, соли, кислоты. Алкоксиды, в которых место металла занимает кремний, называются алкоксисоединениями $Si(OR)_4$. Рассмотрим основные структурообразующие процессы, происходящие в золь-гель системах на основе алкоксисоединений:



Скорость и степень полноты их протекания зависит от ряда химических и технологических факторов, а именно от: а) природы и количества алкоксисоединения; б) количества воды; в) кислотности среды – рН среды; г) природы и количества органических растворителей; д) приемов гомогенизации золь-гель систем; е) температуры и длительности процесса синтеза.

По мере углубления процессов гидролиза и поликонденсации в золях протекают процессы структурирования, сопровождающиеся повышением вязкости и завершающиеся переходом в гель. Продукты гидролиза алкоксисоединений являются соединениями с четырьмя функциональными группами $Si(OR)_4$ и отличаются сложностью строения и могут представлять собой набор из линейных молекул большой длины, циклов и трехмерных высокомолекулярных полимерных структур. Некоторые варианты продуктов гидролиза алкоксисоединений представлены на рисунке 2.

Одним из наиболее распространенных прекурсоров, особенно часто применяемых в золь-гель технологии, является представитель алкоксисоединений – этиловый эфир ортокремниевой кислоты, или сокращенно тетраэтоксисилан (ТЭОС). Реакцию гидролиза ТЭОС можно выразить следующим образом:



Константа равновесия этой реакции вычисляется по следующей формуле:

$$K_p = \frac{[H_4SiO_4][C_2H_5OH]^4}{[(C_2H_5O)_4Si][H_2O]^4}$$

По мере протекания гидролиза ТЭОС равновесие сильно смещается вправо. Для сдвига равновесия влево и замедления скорости реакции гидролиз ТЭОС обычно осуществляют в присутствии этанола.

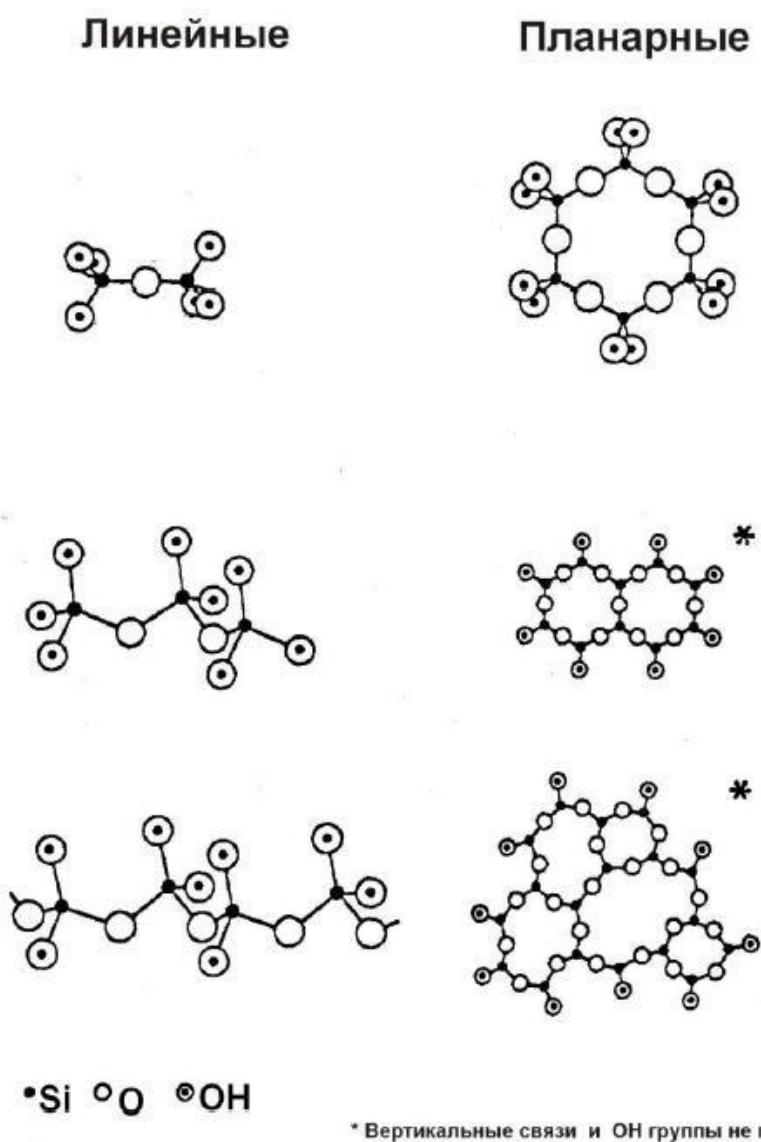


Рисунок 2 – Структура продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисиланов.

2. Практическая часть

Для приготовления золя высокодисперсного кремнезема необходимо рассчитать необходимые объемы, зная количества моль исходных веществ. Данные для расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные для расчета необходимого объема исходных веществ

Исходный реагент	n, моль	M, г/моль	ω , %	ρ , г/см ³	V, см ³
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	0,5	208	99,0	0,935	
C ₂ H ₅ OH	0,79	46	99,7	0,7893	
H ₂ O	1,23	18	100	1	
HNO ₃	0,001	63	56	1,345	

В рассчитанном количестве деионизированной воды растворить 0,2 г поливинилпирролидона.

В пластиковый стакан на 250 мл влить 0,5 моль тетраэтоксисилана. Включить перемешивание. Для приготовления золя при постоянном перемешивании к тетраэтоксисилану по каплям прилить 0,79 моль абсолютизированного этилового спирта. В полученный раствор медленно ввести раствор поливинилпирролидона в деионизированной воде и 0,001 моль азотной кислоты не прекращая перемешивания. Полученный золь кремнезема, перед модификацией выдержать в течение двух суток в темном прохладном месте, накрыв стакан сверху фильтровальной бумагой.

Вопросы к защите:

1. Какие полиморфные модификации оксида кремния вы знаете. В чем их отличие. Условия возникновения.
2. Аморфный кремнезем. Получение, структура, свойства.
3. Физико-химические процессы, протекающие в золе кремнезема.
4. Виды продуктов поликонденсации тетраэтоксисиланов.

Лабораторная работа № 3 «Получение магнитной жидкости на основе наночастиц магнетита»

Цель работы: получить магнитную жидкость на водной основе.

Реактивы:

1. Гексагидрат хлорида железа (III).
2. Тетрагидрат хлорида железа (II).
3. Раствор аммиака 25%.
4. Лимонная кислота (можно использовать цитраты щелочных металлов).
5. Дистиллированная вода.
6. Универсальная индикаторная бумага.

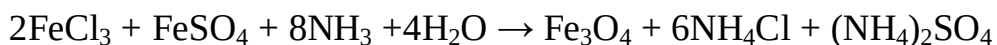
Посуда :

1. Химический стакан (150 мл).
2. Плоскодонная колба (150-200 мл).
3. Бюретка (25 мл).
4. Пипетка (не менее 5 мл).
5. Мерный цилиндр (25 мл).

Аппаратура :

1. Магнитная мешалка с подогревом.
2. Электромагнит с регулируемым источником питания.
3. Термометр (до 100°C).
4. Весы аналитические.

Наночастицы магнетита получают химическим осаждением из водного раствора солей трех- и двухвалентного железа в молярном соотношении 2:1 при добавлении 25%-го раствора аммиака. Процесс протекает по приведенному уравнению химической реакции:



Процедура приготовления:

1. Растворить в 25 мл дистиллированной воды при перемешивании 2.35 г соли железа III (хлорида или сульфата) и 0.86 г соли железа II (хлорида или сульфата).
2. Колбу, содержащую смесь солей железа II и III, поместить на магнитную мешалку и нагреть до 75-80°C. Затем при активном перемешивании по капле в вытяжном шкафу (!) добавлять в раствор концентрированный аммиак (25%-й водный раствор), пока весь раствор не превратится в суспензию чёрного цвета.
3. Добавить к суспензии 5 мл дистиллированной воды и поставить колбу с образовавшейся смесью на постоянный магнит на полчаса.
4. После того как образовавшиеся частицы магнетита в виде “дождя” соберутся под действием сил магнитного поля на дне колбы, осторожно слить надосадочную жидкость (примерно две трети раствора), удерживая магнитный осадок магнитом, и залить в колбу дистиллированную воду. Хорошо перемешать и снова поставить на магнит. Операцию повторять до тех пор, пока pH раствора не достигнет значения 7.5-8.5 (нежно-зелёная окраска универсальной индикаторной бумаги при смачивании её промывным раствором).
5. Растворить 1 г лимонной кислоты либо ее соли в 2 мл дистиллированной воды.
6. После того как последний промывной раствор на две трети слит, полученный осадок смешать с раствором лимонной кислоты.
7. Смесь поместить в химический стакан и прогреть при 90°C на электрической плитке при постоянном перемешивании в течение 30 минут.
8. Полученную патоку чёрного цвета охладить при комнатной температуре, долить около 5 мл дистиллированной воды и тщательно размешать получившуюся коллоидную систему.

9. Разведённую водой патоку перенести с помощью микропипетки в центрифужные микропробирки и отцентрифугировать при 5 000 об/мин. в течение 3 минут.

10. Перелить сконцентрированную магнитную жидкость в микропробирку и поднести снаружи магнит. Жидкость потянется за ним в любом направлении. Если убрать магнит, след от жидкости будет иметь коричневатую-оранжевую окраску.

11. Охарактеризовать полученную магнитную жидкость с помощью анализатора PhotoCore: распределение по размерам разбавленной суспензии наночастиц магнетита, следуя инструкциям инженера.

Для повышения качества магнитной жидкости можно:

1. Изменить количество лимонной кислоты (или ее концентрацию в растворе) или использовать буферный раствор лимонная кислота-цитрат натрия, pH~7.
2. Изменить скорость прибавления раствора аммиака.
3. Уменьшить время созревания кристаллов.

Контрольные вопросы:

1. Условия и механизмы образования зародышей осадков. Понятия насыщенного и пересыщенного раствора, сверхрастворимость и индукционный период.
2. Условия получения кристаллических осадков.
3. Условия получения аморфных осадков.
4. Коллоидный раствор и причины его устойчивости.
5. К какому типу осадков относится магнитная жидкость, объясните способы очистки и стабилизации наночастиц магнетита.

Лабораторная работа № 4 «Получение оксидов алюминия и хрома совместным осаждением золь-гель методом»

Цель работы: получить однородную смесь оксидов хрома и алюминия совместным осаждением золь-гель методом для синтеза искусственного рубина.

Реактивы:

1. Хлорид алюминия (III) 6-ти водный ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$);
2. Хлорид хрома (III) 6-ти водный ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$);
3. Раствор аммиака 25%.
4. Лимонная кислота (можно использовать цитраты щелочных металлов).
5. Дистиллированная вода.
6. Универсальная индикаторная бумага.

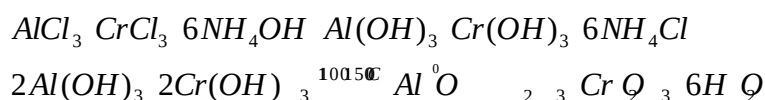
Посуда :

1. Химический стакан (150 мл).
2. Плоскодонная колба (150-200 мл).
3. Бюретка (25 мл).
4. Пипетка (не менее 5 мл).
5. Мерный цилиндр (25 мл).

Аппаратура :

1. Магнитная мешалка с подогревом.
2. Термометр (до 100°C).
3. Весы аналитические.

Наночастицы оксидов алюминия и хрома получают химическим осаждением из водного раствора солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ при добавлении 25%-го раствора аммиака. Процесс протекает по приведенному уравнению химической реакции:



Процедура приготовления:

1. Растворить в 50 мл дистиллированной воды при перемешивании 4,6 г хлорида алюминия и 0,4 г хлорида хрома.
2. Колбу, содержащую смесь солей алюминия и хрома, поместить на магнитную мешалку и нагреть до 75-80°C. Затем при активном перемешивании по капле в вытяжном шкафу (!) добавлять в раствор концентрированный аммиак (15 мл 25%-го водного раствора), пока не выделится весь студенистый осадок из двух гидроксидов алюминия и хрома..
3. Добавить к суспензии 5 мл дистиллированной воды и поставить колбу с образовавшейся смесью на отстаивание.
4. После того как образовавшиеся частицы гидроксидов в виде “осадка” соберутся на дне колбы, осторожно слить надосадочную жидкость (примерно две трети раствора), и залить в колбу дистиллированную воду. Хорошо перемешать и снова поставить на отстаивание. Операцию повторять до тех пор, пока pH раствора не достигнет значения 7.5-8.5 (нежно-зелёная окраска универсальной индикаторной бумаги при смачивании её промывным раствором).
5. Растворить 3 г лимонной кислоты либо ее соли в 10 мл дистиллированной воды.
6. После того как последний промывной раствор на две трети слит, полученный осадок смешать с раствором лимонной кислоты.
7. Смесь поместить в химический стакан и прогреть при 90°C на магнитной мешалке при постоянном перемешивании. Раствор прекратить упаривать, когда объем исходного раствора уменьшится в 4 – 5 раз.
8. Полученную патоку цвета охладить до комнатной температуры не прекращая перемешивания.
9. Стакан с патокой поместить в сушильный шкаф, прогретый до температуры 150 – 200 °C, на 3 – 4 часа до полного удаления воды.

10. После высушивания, смесь оксидов алюминия и хрома аккуратно перенести в алуновое тигель и поместить в печь предварительно разогретую до $1100 - 1150^{\circ}\text{C}$. Прокаливать оксиды в течение 5 часов.

11. Если оксиды алюминия и хрома, полученные золь-гель методом, будут иметь нанометровые размеры, то прокаливание при температуре $1100 - 1150^{\circ}\text{C}$ будет достаточно для получения искусственного рубина (температура синтеза рубина в промышленности – 1500°C).

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте физические и химические свойства оксидов алюминия и хрома. Какие модификации оксидов алюминия и хрома вы знаете.

2. Корунды, рубины, сапфиры и лейкосапфиры. Дайте характеристику. Какими примесями вызвано появление окраски.

3. Охарактеризуйте промышленные способы получения искусственных сапфиров, лейкосапфиров и рубинов. В каких областях их применяют.

Лабораторная работа № 5 «Золь-гель синтез и исследование свойств композиционных нанокристаллов Ag-ZnO и Au-ZnO»

Цель работы: синтез и исследование состава, структуры и оптических свойств композиционных нанокристаллов Ag-ZnO и Au-ZnO .

4.1. Приборы и материалы:

1. Нитрат цинка гексагидрат ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
2. Нитрат серебра (AgNO_3)
3. Золотохлористоводородная кислота ($\text{HAuCl}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$)
4. цитрат натрия
5. NaBH_4
6. Абсолютный этиловый спирт
7. Дистиллированная вода
8. Сушильный шкаф
9. Муфельная печь
10. Магнитная мешалка

Формирование нанокристаллов Ag-Zno и Au-ZnO происходит по механизму представленному на рисунке 1

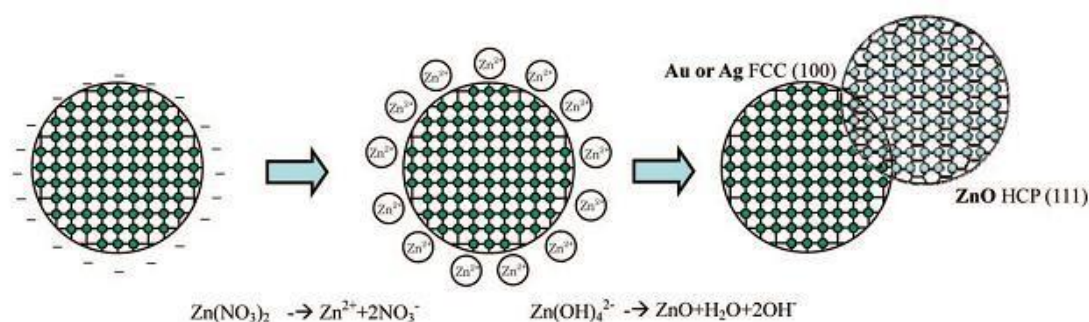
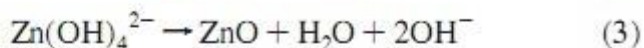
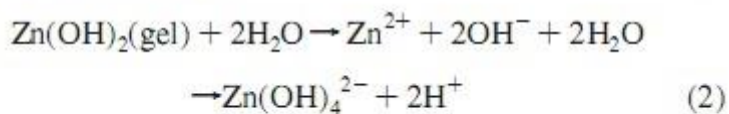
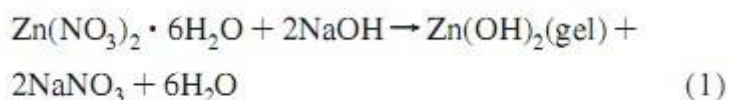


Рисунок 1 – Механизм формирования нанокристаллов Ag-Zno и Au-ZnO

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в растворах диссоциирует на Zn^{+2} и NO_3^- . Катионы Zn^{+2} адсорбируется на отрицательно заряженной поверхности наночастиц благородных металлов и являются первичными центрами кристаллизации для образования оксида цинка.

Химизм процесса образования геля ZnO представлен ниже.



5.1. Синтез наночастиц Au

1. В стакан на 100 мл налейте 25 мл 0,001М раствора HAuCl_4
2. Для приготовления 0,01 М раствора NaBH_4 , растворите 0,035 г NaBH_4 в 100 мл дистиллированной воды.
3. При постоянном перемешивании введите 5 мл раствора NaBH_4 в раствор HAuCl_4 . Перемешивание раствора продолжать до появления насыщенного рубинового цвета в течении 25 - 30 минут и прекращения выделения газа.

5.2 Синтез наночастиц серебра

1. В стакан налейте 25 мл 0,005М раствора нитрата серебра и при постоянном перемешивании доведите раствор до кипения.
2. Введите 25 мл раствора восстановителей (20 мл 0,04 М $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + 5 мл 0,01 М NaBH_4) в кипящий раствор нитрата серебра. Кипячение раствора продолжать до появления насыщенного желто-зеленого цвета в течении 5 - 10 минут.
3. Затем раствор снять с мешалки и остудить его до комнатной температуры.

5.3 Приготовление спиртовых растворов нитрата цинка и гидроксида натрия

1. Для приготовления 0,05М раствора нитрата цинка в этиловом спирте необходимо 0,74 г $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворить в 50 мл этилового спирта. Перемешивание раствора продолжать до полного растворения нитрата цинка.

2. Для приготовления 0,025 М раствора NaOH в этиловом спирте необходимо 0,05 г NaOH растворить в 50 мл этилового спирта. Перемешивание продолжать до полного растворения гидроксида натрия.

5.4 Синтез нанокристаллов Ag-ZnO

1. В 25 мл 0,05 М раствора нитрата цинка в спирте при постоянном перемешивании по каплям введите 15 мл золя наночастиц серебра.

2. Раствор перемешиваете в течении часа.

3. Поставьте золь в темное прохладное место для образования геля.

5.5 Синтез нанокристаллов Au-ZnO

1. В 25 мл 0,05 М раствора нитрата цинка в спирте при постоянном перемешивании по каплям введите 15 мл золя наночастиц золота.

2. Раствор перемешиваете в течении часа.

3. Поставьте золь в темное прохладное место для образования геля.

5.6. Сушка и прокаливание гелей

1. Полученные гели через 7-10 суток перелить в огнеупорные тигли.

2. На первом этапе гели необходимо высушить в сушильном шкафу в течение 2-3 часов при температуре 100 – 150 °С для удаления остатков воды и спирта.

3. На втором этапе, полученные порошки необходимо прокалить в муфельной печи на воздухе при температуре 450 °С в течение часа.

4. После прокаливания, необходимо, чтобы порошки остыли до комнатной температуры для дальнейшего исследования.

Задание:

1. Исследовать фазовый состав полученных композиционных порошков методом рентгенофазового анализа на установке МИНИЛАБ-6. Расшифровать полученные дифрактограммы.. Сделать вывод о содержащихся компонентах.

2. Получить спектры ОКР малоуглового рассеяния и рассчитать размер на их основе наночастиц металлов.

3. Исследовать структуру и определить размер гранул композиционных порошков методом растровой электронной микроскопии.

4. Оформить отчет, в котором будут представлены результаты РФА, малоуглового рассеяния с расчетом размеров наночастиц, микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа и приведена кривая распределения микрогранул композиционного порошка по размерам.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Института
перспективной инженерии
канд. техн. наук, доцент
Порохня А.А.

Методические указания

По организации и проведению самостоятельной работы
по дисциплине «Золь-гель технологии»
для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
направленность (профиль) «Нанотехнологии и наноматериалы»

Содержание

Введение	4
1. Виды и формы организации самостоятельной работы студентов	5
2. Требования к организации самостоятельной работы студентов при подготовке к аудиторным занятиям	8
2.1. Подготовка к лекциям	8
2.2. Подготовка к семинарским занятиям	9
2.3. Подготовка презентации и доклада	12
2.4. Подготовка к зачетам и экзаменам	15
3. Требования к студентам при подготовке письменных работ	15
3.1. Подготовка реферата	15
3.2. Подготовка творческого домашнего задания	23
3.3. Подготовка научной статьи	26
Литература	29

Введение

Основная задача высшего образования заключается в формировании творческой личности специалиста, способного к саморазвитию, самообразованию, инновационной деятельности.

Самостоятельная работа студентов является одной из важнейших составляющих образовательного процесса. Независимо от полученной профессии и характера работы любой начинающий специалист должен обладать фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности своего профиля, опытом творческой и исследовательской деятельности по решению новых проблем, опытом социально-оценочной деятельности.

Все эти составляющие образования формируются именно в процессе самостоятельной работы студентов, так как предполагает максимальную индивидуализацию деятельности каждого студента и может рассматриваться одновременно и как средство совершенствования творческой индивидуальности.

Основным принципом организации самостоятельной работы студентов является комплексный подход, направленный на формирование навыков репродуктивной и творческой деятельности студента в аудитории, при внеаудиторных контактах с преподавателем на консультациях и домашней подготовке.

Среди основных видов самостоятельной работы студентов традиционно выделяют: подготовка к лекциям, лабораторным и практическим занятиям, зачетам и экзаменам, презентациям и докладам; написание рефератов, выполнение лабораторных и контрольных работ, написание курсовых работ; решение разноуровневых, в том числе, проблемных задач; участие в научной работе.

1. Виды и формы организации самостоятельной работы студентов

Любой вид занятий, создающий условия для зарождения самостоятельной мысли, познавательной и творческой активности студента связан с самостоятельной работой. В широком смысле под самостоятельной работой понимают совокупность всей самостоятельной деятельности студентов как в учебной аудитории, так и вне ее, в контакте с преподавателем и в его отсутствие.

Самостоятельная работа может реализовываться:

- ▮ непосредственно в процессе аудиторных занятий – на лекциях, практических и семинарских занятиях, при выполнении контрольных и лабораторных работ и др.;
- ▮ в контакте с преподавателем вне рамок аудиторных занятий – на консультациях по учебным вопросам, в ходе творческих контактов, при ликвидации задолженностей, при выполнении индивидуальных заданий и т.д.;
- ▮ в библиотеке, дома, в общежитии, на кафедре и других местах при выполнении студентом учебных и творческих заданий.

В Федеральных государственных образовательных стандартах высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) на внеаудиторную работу отводится не менее половины бюджета времени студента за весь период обучения. Это время полностью может быть использовано на самостоятельную работу. Кроме того, большая часть времени, отводимого на аудиторные занятия, так же включает самостоятельную работу. Таким образом, времени на самостоятельную работу в учебном процессе вполне достаточно, вопрос в том, как эффективно использовать это время.

Цель самостоятельной работы студента – осмысленно и самостоятельно работать сначала с учебным материалом, затем с научной информацией, заложить основы самоорганизации и самовоспитания с тем, чтобы привить умение в дальнейшем непрерывно повышать свою профессиональную квалификацию.

В учебном процессе выделяют два вида самостоятельной работы:

- ▮ аудиторная – самостоятельная работа выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию;
- ▮ внеаудиторная – самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Содержание аудиторной и внеаудиторной самостоятельной работы студентов определяется в соответствии с рекомендуемыми видами учебных заданий, представленными в рабочей программе учебной дисциплины.

Самостоятельная работа помогает студентам:

1) овладеть знаниями:

- чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы и т.д.);
- составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста и т.д.;
- работа со справочниками и др. справочной литературой;
- ознакомление с нормативными и правовыми документами, в том числе с ГОСТами;
- учебно-методическая и научно-исследовательская работа;
- использование компьютерной техники и Интернета и др.;

2) закреплять и систематизировать знания:

- работа с конспектом лекции;
- обработка текста, повторная работа над учебным материалом учебника, первоисточника, дополнительной литературы, аудио и видеозаписей;
- подготовка плана;
- составление таблиц и схем для систематизации учебного материала;
- подготовка ответов на контрольные вопросы;
- заполнение рабочей тетради;
- аналитическая обработка текста;
- подготовка мультимедиа презентации и докладов к выступлению на практическом занятии (конференции, круглом столе и т.п.);
- подготовка реферата, доклада;
- составление библиографии использованных литературных источников;
- разработка тематических кроссвордов и ребусов;
- тестирование и др.;

3) формировать умения:

- решение ситуационных задач и упражнений по образцу;
- выполнение расчетов (графические и расчетные работы);
- решение разноуровневых, в том числе, проблемных задач;
- подготовка к контрольным работам;
- подготовка к тестированию;
- подготовка к собеседованиям, коллоквиумам;
- проектирование и моделирование разных видов и компонентов профессиональной

деятельности;

- опытно-экспериментальная работа;
- анализ профессиональных умений с использованием аудио- и видеотехники и др.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности и уровня умений студентов.

Контроль результатов самостоятельной работы студентов должен осуществляться в пределах времени, отведенного на обязательные учебные занятия и внеаудиторную самостоятельную работу студентов по дисциплине, может проходить в письменной, устной или смешанной форме.

Формы самостоятельной работы студента могут различаться в зависимости от цели, характера, дисциплины, объема часов, определенных учебным планом: подготовка к лекциям, семинарским, практическим и лабораторным занятиям; изучение учебных пособий; изучение, конспектирование и аннотирование научных статей и монографий; изучение в рамках программы курса тем и проблем, не выносимых на лекции, лабораторные и практические занятия; написание тематических докладов, рефератов на проблемные темы; выполнение исследовательских и творческих заданий; написание контрольных и лабораторных работ; составление библиографии и реферирование по заданной теме.

2. Требования к организации самостоятельной работы студентов при подготовке к аудиторным занятиям

2.1. Подготовка к лекциям

Главное в период подготовки к лекционным занятиям – научиться методам самостоятельного умственного труда, сознательно развивать свои творческие способности и овладевать навыками творческой работы. Для этого необходимо строго соблюдать дисциплину учебы и поведения. Четкое планирование своего рабочего времени и отдыха является необходимым условием для успешной самостоятельной работы.

В основу его нужно положить рабочие программы изучаемых в семестре дисциплин. Ежедневной учебной работе студенту следует уделять 9–10 часов своего времени, т.е. при шести часах аудиторных занятий самостоятельной работе необходимо отводить 3–4 часа.

Каждому студенту следует составлять еженедельный и семестровый планы работы, а также план на каждый рабочий день. С вечера всегда надо распределять работу на завтрашний день. В конце каждого дня целесообразно подводить итог работы: тщательно проверить, все ли выполнено по намеченному плану, не было ли каких-либо отступлений, а если были, по какой причине это произошло. Нужно осуществлять самоконтроль, который является необходимым условием успешной учебы. Если что-то осталось невыполненным, необходимо изыскать время для завершения этой части работы, не уменьшая объема недельного плана.

Самостоятельная работа на лекции

Слушание и запись лекций – сложный вид вузовской аудиторной работы. Внимательное слушание и конспектирование лекций предполагает интенсивную умственную деятельность студента. Краткие записи лекций, их конспектирование помогает усвоить учебный материал. Конспект является полезным тогда, когда записано самое существенное, основное и сделано это самим студентом.

Не надо стремиться записать дословно всю лекцию. Такое

«конспектирование» приносит больше вреда, чем пользы. Запись лекций рекомендуется вести по возможности собственными формулировками. Желательно запись осуществлять на одной странице, а следующую оставлять для проработки учебного материала самостоятельно в домашних условиях.

Конспект лекции лучше подразделять на пункты, параграфы, соблюдая красную строку. Этому в большой степени будут способствовать пункты плана лекции, предложенные преподавателям. Принципиальные места, определения, формулы и другое следует сопровождать замечаниями «важно», «особо важно», «хорошо запомнить» и т.п. Можно делать это и с помощью разноцветных маркеров или ручек. Лучше если они будут собственными, чтобы не приходилось просить их у однокурсников и тем самым не отвлекать их во время лекции.

Целесообразно разработать собственную «маркографию» (значки, символы), сокращения слов. Работая над конспектом лекций, всегда необходимо использовать не только учебник, но и ту литературу, которую дополнительно рекомендовал лектор. Именно такая серьезная, кропотливая работа с лекционным материалом позволит глубоко овладеть знаниями.

2.2. Подготовка к семинарским занятиям

Подготовку к каждому семинарскому занятию каждый студент должен начать с ознакомления с планом семинарского занятия, который отражает содержание предложенной темы. Тщательное продумывание и изучение вопросов плана основывается на проработке текущего материала лекции, а затем изучения обязательной и дополнительной литературы, рекомендованную к данной теме. На основе индивидуальных предпочтений студенту необходимо самостоятельно выбрать тему доклада по проблеме семинара и по возможности подготовить по нему презентацию. Если программой дисциплины предусмотрено выполнение практического задания, то его необходимо выполнить с учетом предложенной инструкции (устно или

письменно). Все новые понятия по изучаемой теме необходимо выучить наизусть и внести в глоссарий, который целесообразно вести с самого начала изучения курса.

Результат такой работы должен проявиться в способности студента свободно ответить на теоретические вопросы семинара, его выступлении и участии в коллективном обсуждении вопросов изучаемой темы, правильном выполнении практических заданий и контрольных работ.

Структура семинара

В зависимости от содержания и количества отведенного времени на изучение каждой темы семинарское занятие может состоять из четырех-пяти частей:

1. Обсуждение теоретических вопросов, определенных программой дисциплины.
2. Доклад и/ или выступление с презентациями по проблеме семинара.
3. Обсуждение выступлений по теме – дискуссия.
4. Выполнение практического задания с последующим разбором полученных результатов или обсуждение практического задания, выполненного дома, если это предусмотрено программой.
5. Подведение итогов занятия.

Первая часть – обсуждение теоретических вопросов - проводится в виде фронтальной беседы со всей группой и включает выборочную проверку преподавателем теоретических знаний студентов. Примерная продолжительность — до 15 минут.

Вторая часть — выступление студентов с докладами, которые должны сопровождаться презентациями с целью усиления наглядности восприятия, по одному из вопросов семинарского занятия. Обязательный элемент доклада – представление и анализ статистических данных, обоснование социальных последствий любого экономического факта, явления или процесса. Примерная продолжительность — 20-25 минут.

После докладов следует их обсуждение – дискуссия. В ходе этого этапа семинарского занятия могут быть заданы уточняющие вопросы к докладчикам. Примерная продолжительность – до 15-20 минут.

Если программой предусмотрено выполнение практического задания в рамках конкретной темы, то преподавателями определяется его содержание и дается время на его выполнение, а затем идет обсуждение результатов. Если практическое задание должно было быть выполнено дома, то на семинарском занятии преподаватель проверяет его выполнение (устно или письменно). Примерная продолжительность – 15-20 минут.

Подведением итогов заканчивается семинарское занятие. Студентам должны быть объявлены оценки за работу и даны их четкие обоснования. Примерная продолжительность — 5 минут.

Работа с литературными источниками

В процессе подготовки к семинарским занятиям, студентам необходимо обратить особое внимание на самостоятельное изучение рекомендованной учебно-методической (а также научной и популярной) литературы. Самостоятельная работа с учебниками, учебными пособиями, научной, справочной и популярной литературой, материалами периодических изданий и Интернета, статистическими данными является наиболее эффективным методом получения знаний, позволяет значительно активизировать процесс овладения информацией, способствует более глубокому усвоению изучаемого материала, формирует у студентов свое отношение к конкретной проблеме.

Более глубокому раскрытию вопросов способствует знакомство с дополнительной литературой, рекомендованной преподавателем по каждой теме семинарского или практического занятия, что позволяет студентам проявить свою индивидуальность в рамках выступления на данных занятиях, выявить широкий спектр мнений по изучаемой проблеме.

2.3. Подготовка презентации и доклада

Презентация, согласно толковому словарю русского языка Д.Н. Ушакова: «... способ подачи информации, в котором присутствуют рисунки, фотографии, анимация и звук».

Для подготовки презентации рекомендуется использовать: PowerPoint, MS Word, Acrobat Reader, LaTeX-овский пакет beamer. Самая простая программа для создания презентаций – Microsoft PowerPoint.

Для подготовки презентации необходимо собрать и обработать начальную информацию. Последовательность подготовки презентации:

1. Четко сформулировать цель презентации: вы хотите свою аудиторию мотивировать, убедить, заразить какой-то идеей или просто формально отчитаться.
2. Определить каков будет формат презентации: живое выступление (тогда, сколько будет его продолжительность) или электронная рассылка (каков будет контекст презентации).
3. Отобрать всю содержательную часть для презентации и выстроить логическую цепочку представления.
4. Определить ключевые моменты в содержании текста и выделить их.
5. Определить виды визуализации (картинки) для отображения их на слайдах в соответствии с логикой, целью и спецификой материала.
6. Подобрать дизайн и форматировать слайды (количество картинок и текста, их расположение, цвет и размер).
7. Проверить визуальное восприятие презентации.

К видам визуализации относятся иллюстрации, образы, диаграммы, таблицы. **Иллюстрация** – представление реально существующего зрительного ряда. **Образы** – в отличие от иллюстраций – метафора. Их назначение – вызвать эмоцию и создать отношение к ней, воздействовать на аудиторию. С помощью хорошо продуманных и представляемых образов, информация может надолго остаться в памяти человека. **Диаграмма и графики**

визуализация количественных и качественных связей. Их используют для убедительной демонстрации данных, для пространственного мышления в дополнение к логическому. **Таблица** – конкретный, наглядный и точный показ данных. Ее основное назначение – структурировать информацию, что порой облегчает восприятие данных аудиторией.

Практические советы по подготовке презентации

- готовьте отдельно: печатный текст + слайды + раздаточный материал;
- слайды – визуальная подача информации, которая должна содержать минимум текста, максимум изображений, несущих смысловую нагрузку, выглядеть наглядно и просто;
- текстовое содержание презентации – устная речь или чтение, которая должна включать аргументы, факты, доказательства и эмоции;
- рекомендуемое число слайдов 17-22;
- обязательная информация для презентации: тема, фамилия и инициалы выступающего; план сообщения; краткие выводы из всего сказанного; список использованных источников;
- раздаточный материал – должен обеспечивать ту же глубину и охват, что и живое выступление: люди больше доверяют тому, что они могут унести с собой, чем исчезающим изображениям, слова и слайды забываются, а раздаточный материал остается постоянным осязаемым напоминанием; раздаточный материал важно раздавать в конце презентации; раздаточный материалы должны отличаться от слайдов, должны быть более информативными.

Доклад - сообщение по заданной теме, с целью внести знания из дополнительной литературы, систематизировать материал, проиллюстрировать примерами, развивать навыки самостоятельной работы с научной литературой, познавательный интерес к научному познанию».

Тема доклада должна быть согласованна с преподавателем и

соответствовать теме учебного занятия. Материалы при его подготовке, должны соответствовать научно-методическим требованиям вуза и быть указаны в докладе. Необходимо соблюдать регламент, оговоренный при получении задания. Иллюстрации должны быть достаточными, но не чрезмерными.

Работа студента над докладом-презентацией включает отработку умения самостоятельно обобщать материал и делать выводы в заключении, умения ориентироваться в материале и отвечать на дополнительные вопросы слушателей, отработку навыков ораторства, умения проводить диспут.

Докладчики должны знать и уметь: сообщать новую информацию; использовать технические средства; хорошо ориентироваться в теме всего семинарского занятия; дискутировать и быстро отвечать на заданные вопросы; четко выполнять установленный регламент (не более 10 минут); иметь представление о композиционной структуре доклада и др.

Структура выступления

Вступление помогает обеспечить успех выступления по любой тематике. Вступление должно содержать: название, сообщение основной идеи, современную оценку предмета изложения, краткое перечисление рассматриваемых вопросов, живую интересную форму изложения, акцентирование внимания на важных моментах, оригинальность подхода.

Основная часть, в которой выступающий должен глубоко раскрыть суть затронутой темы, обычно строится по принципу отчета. Задача основной части – представить достаточно данных для того, чтобы слушатели заинтересовались темой и захотели ознакомиться с материалами. При этом логическая структура теоретического блока не должны даваться без наглядных пособий, аудио-визуальных и визуальных материалов.

Заключение – ясное, четкое обобщение и краткие выводы, которых всегда ждут слушатели.

2.4. Подготовка к зачету и экзамену

Каждый учебный семестр заканчивается зачетно-экзаменационной сессией. Подготовка к зачетно-экзаменационной сессии, сдача зачетов и экзаменов является также самостоятельной работой студента. Основное в подготовке к сессии – повторение всего учебного материала дисциплины, по которому необходимо сдавать зачет или экзамен.

Только тот студент успевает, кто хорошо усвоил учебный материал. Если студент плохо работал в семестре, пропускал лекции, слушал их невнимательно, не конспектировал, не изучал рекомендованную литературу, то в процессе подготовки к сессии ему придется не повторять уже знакомое, а заново в короткий срок изучать весь учебный материал. Все это зачастую невозможно сделать из-за нехватки времени.

Для такого студента подготовка к зачету или экзамену будет трудным, а иногда и непосильным делом, а конечный результат – возможное отчисление из учебного заведения.

3. Требования к студентам при подготовке письменных работ

3.1. Подготовка реферата

Реферат – письменный доклад по определенной теме, в котором собрана информация из одного или нескольких источников. Рефераты пишутся обычно стандартным языком, с использованием типологизированных речевых оборотов вроде: «важное значение имеет», «уделяется особое внимание», «поднимается вопрос», «делаем следующие выводы», «исследуемая проблема», «освещаемый вопрос» и т.п.

К языковым и стилистическим особенностям рефератов относятся слова и обороты речи, носящие обобщающий характер, словесные клише. У рефератов особая логичность подачи материала и изъяснения мысли, определенная объективность изложения материала.

Признаки реферата

Реферат не копирует дословно содержание первоисточника, а представляет собой новый вторичный текст, создаваемый в результате систематизации и обобщения материала первоисточника, его аналитико-синтетической переработки.

Будучи вторичным текстом, реферат составляется в соответствии со всеми требованиями, предъявляемыми к связанному высказыванию: так ему присущи следующие категории: оптимальное соотношение и завершенность (смысловая и жанрово-композиционная). Для реферата отбирается информация, объективно-ценная для всех читающих, а не только для одного автора. Автор реферата не может пользоваться только ему понятными значками, пометами, сокращениями.

Работа, проводимая автором для подготовки реферата должна обязательно включать самостоятельное мини-исследование, осуществляемое студентом на материале или художественных текстов по литературе, или архивных первоисточников по истории и т.п.

Организация и описание исследования представляет собой очень сложный вид интеллектуальной деятельности, требующий культуры научного мышления, знания методики проведения исследования, навыков оформления научного труда и т.д. Мини-исследование раскрывается в реферате после глубокого, полного обзора научной литературы по проблеме исследования.

В зависимости от количества реферируемых источников выделяют следующие виды рефератов:

- ¶ ***монографические*** – рефераты, написанные на основе одного источника;
- ¶ ***обзорные*** – рефераты, созданные на основе нескольких исходных текстов, объединенных общей темой и сходными проблемами исследования.

Структура реферата

1. Титульный лист
2. Оглавление
3. Введение
4. Основная часть
5. Заключение
6. Список использованной литературы
7. Приложения

Титульный лист. Является первой страницей и заполняется по строго определенным правилам. Ниже представлен образец оформления титульного листа реферата.

**Федеральное государственное автономное учреждение высшего
профессионального образования
«Северо-Кавказский федеральный университет»
Кафедра «Технологии наноматериалов»**

РЕФЕРАТ

по дисциплине _____

на тему:

“ _____ ”

Выполнил:

Проверил:

После титульного листа помещают оглавление, в котором приводятся все заголовки работы и указываются страницы, с которых они начинаются. Заголовки оглавления должны точно повторять заголовки в тексте. Сокращать их или давать в другой формулировке и последовательности нельзя. Все заголовки начинаются с прописной буквы без точки на конце. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием (.....) с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления. Заголовки одинаковых ступеней рубрикации необходимо располагать друг под другом.

Введение к реферату – важная его часть. Здесь обычно обосновывается актуальность выбранной темы, цель и задачи, краткое содержание, указывается объект рассмотрения, приводится характеристика источников для написания работы и краткий обзор имеющейся по данной теме литературы. Актуальность предполагает оценку своевременности и социальной значимости выбранной темы, обзор литературы по теме отражает знакомство автора с имеющимися источниками, умение их систематизировать, критически рассматривать, выделять существенное, определять главное.

Основная часть. Основная часть реферата структурируется по главам и параграфам (пунктам и подпунктам), количество и название которых определяются автором. Содержание глав основной части должно точно соответствовать теме работы и полностью ее раскрывать. Данные главы должны показать умение студента сжато, логично и аргументировано излагать материал, обобщать, анализировать и делать логические выводы. Основная часть реферата, помимо почерпнутого из разных источников содержания, должна включать в себя собственное мнение студента и сформулированные выводы, опирающиеся на приведенные факты.

В основной части реферата обязательными являются ссылки на авторов, чьи позиции, мнения, информация использованы в реферате. Ссылки на источники могут быть выполнены по тексту работы постранично в нижней части страницы (фамилия автора, его инициалы, полное название работы, год издания и страницы, откуда взята ссылка) или в конце цитирования - тогда достаточно указать номер литературного источника из списка использованной литературы с указанием конкретных страниц, откуда взята ссылка. *(Например, (7 (номер источника в списке использованной литературы), С. 67–89).* Номер литературного источника должен указываться после каждого нового отрывка текста из другого литературного источника.

Цитирование и ссылки не должны подменять позиции автора реферата. Излишняя высокопарность, злоупотребления терминологией, объемные отступления от темы, несоразмерная растянутость отдельных глав, разделов, параграфов рассматриваются в качестве недостатков основной части реферата.

Заключительная часть предполагает последовательное, логически стройное изложение обобщенных выводов по рассматриваемой теме. Заключение не должно превышать объем 2 страниц и не должно слово в слово повторять уже имеющийся текст, но должно отражать собственные выводы о проделанной работе, а может быть, и о перспективах дальнейшего исследования темы. В заключении целесообразно сформулировать итоги выполненной работы, кратко и четко изложить выводы, представить анализ степени выполнения поставленных во введении задач и указать то новое, что лично для себя студент вынес из работы над рефератом.

Список использованной литературы составляет одну из частей работы, отражающую самостоятельную творческую работу автора, и позволяет судить о степени фундаментальности данного реферата. В список

использованной литературы необходимо внести все источники, которые были изучены студентами в процессе написания реферата.

В работах используются следующие способы построения библиографических списков: по алфавиту фамилий авторов или заглавий; по тематике; по видам изданий; по характеру содержания; списки смешанного построения. Литература в списке указывается в алфавитном порядке (более распространенный вариант – фамилии авторов в алфавитном порядке), после указания фамилии и инициалов автора указывается название литературного источника без кавычек, место издания и название издательства – при городах Москва и Санкт-Петербург как место издания обозначаются сокращенно – М.; СПб., название других городов пишется полностью. (М.: Академия), год издания, страницы – общее количество или конкретные.

Список использованной литературы, приводится в следующей последовательности: 1) законодательные акты (в хронологическом порядке); 2) статистические материалы и нормативные документы (в хронологическом порядке); 3) литературные источники (в алфавитном порядке) – книги, монографии, учебники и учебные пособия, периодические издания, зарубежные источники, Интернет-источники.

Для работ из журналов и газетных статей необходимо указать фамилию и инициалы автора, название статьи, а затем наименование источника со всеми элементами титульного листа, после чего указать номер страницы начала и конца статьи.

1. Петренко К.В. Демографические характеристики трудового потенциала нефтегазодобывающих регионов Севера России// Научное обозрение. Серия 2. Гуманитарные науки. – М., 2012. – № 5. – С. 85 – 89.

2. Артемьев З. Мигрантам дадут на работу три года// Вечерняя Москва. 2011. № 184

Для Интернет-источников необходимо указать название работы, источник работы и сайт. *Например:*

1. О мерах по созданию и развитию малых предприятий [Электронный ресурс]: постановление Совета министров СССР от 8 авг. 1990 г. № 790. – Режим доступа: [14.05.2012]// <http://www.consultant.ru>. – Загл. с экрана.
2. Информационные ресурсы справочно-поисковой системы Рамблер - // <http://www.rambler.ru>

После списка использованной литературы могут быть помещены различные приложения (таблицы, графики, диаграммы, иллюстрации и пр.). В приложение рекомендуется выносить информацию, которая загромождает текст реферата и мешает его логическому восприятию. В содержательной части работы эта часть материала должна быть обобщена и представлена в сжатом виде. На все приложения в тексте реферата должны быть ссылки. Каждое приложение нумеруется и оформляется с новой страницы.

Требования к оформлению реферата

Работа выполняется на компьютере (гарнитура Times New Roman, шрифт 14) через 1,5 интервала с полями: верхнее, нижнее – 2; левое – 3; правое – 1,5. Отступ первой строки абзаца – 1,25. Сноски – постраничные (шрифт 12), их нумерация должна быть сквозной по всему тексту реферата.

Нумерация страниц должна быть сквозной (номер не ставится на титульном листе, но в общем количестве страниц учитывается).

Таблицы и рисунки встраиваются в текст работы, их нумерация должна быть сквозной по всему реферату. Они все должны иметь название и в самом тексте реферата на них должна быть ссылка. *(Например: Как следует из таблицы 1 общая численность безработных в первое десятилетие XXI века в разрезе ряда европейских стран резко увеличивалась)*. После названия таблицы и рисунка точка не ставится.

Таблица 1.**Зависимость плотности вещества от температуры**

№	вещество	Температура, К			
		200	290	350	400

Общее количество страниц в реферате, без учета приложений, не должно превышать 15 страниц. Значительное превышение установленного объема является недостатком работы и указывает на то, что студент не сумел отобрать и переработать необходимый материал.

В приложении помещают вспомогательные или дополнительные материалы, которые загромождают текст основной части работы (таблицы, рисунки, карты, графики, неопубликованные документы, переписка и т.д.).

Каждое приложение должно начинаться с новой страницы с указанием в правом верхнем углу слова «Приложение», иметь номер и тематический заголовок. При наличии в работе более одного приложения они нумеруются арабскими цифрами (без знака «№»), например, «Приложение 1». Нумерация страниц, на которых даются приложения, должна быть сквозной и продолжать общую нумерацию страниц основного текста. Связь основного текста с приложениями осуществляется через ссылки, которые употребляются со словом «смотри», которое обычно сокращается и заключается вместе с шифром в круглые скобки – например, (см. прил. 1).

3.2. Подготовка творческого домашнего задания

Творческие домашние задания – одна из форм самостоятельной работы студентов, способствующая углублению знаний, выработке устойчивых навыков самостоятельной работы. Творческое задание – задание, которое содержит большой или меньший элемент неизвестности и имеет, как правило, несколько подходов.

В качестве главных признаков творческих домашних работ студентов выделяют: высокую степень самостоятельности; умение логически обрабатывать материал; умение самостоятельно сравнивать, сопоставлять и обобщать материал; умение классифицировать материал по тем или иным признакам; умение высказывать свое отношение к описываемым явлениям и событиям; умение давать собственную оценку какой-либо работы и др.

Выделяют следующие виды домашних творческих заданий:

I. Задания когнитивного типа

1. Научная проблема – решить реальную проблему, которая существует в науке.
2. Структура – нахождение, определение принципов построения различных структур.
3. Опыт – проведение опыта, эксперимента.
4. Общее в разном – вычленение общего и отличного в разных системах.
5. Разно-научное познание – одновременная работа с разными способами исследования одного и того же объекта.

II. Задания креативного типа

1. Составление – составить словарь, кроссворд, игру, викторину и т.д.
2. Изготовление – изготовить поделку, модель, макет, газету, журнал, видеофильм.
3. Учебное пособие – разработать свои учебные пособия.

III. Задания организационно-деятельностного типа

1. План – разработать план домашней или творческой работы, составить индивидуальную программу занятий по дисциплине.
2. Выступление – составить показательное выступление, соревнование, концерт, викторину, кроссворд, занятие.
3. Рефлексия – осознать свою деятельность (речь, письмо, чтение, вычисления, размышления) на протяжении определенного отрезка времени. Вывести правила и закономерности этой деятельности.
4. Оценка – написать рецензию на текст, фильм, работу другого студента, подготовить самооценку (качественную характеристику) своей работы по определенной теме за определенный период.

Примерный список тем домашнего творческого задания представлен в программе дисциплины. Студенту целесообразно выделить в рамках выбранной темы проблемную зону, постараться самостоятельно ее изучить и творчески подойти к результатам представления полученных результатов. При этом творческое домашнее задание по дисциплине «Экономическая социология» должно содержать анализ социо-экономической ситуации по выбранной проблеме. Вычленить «рациональное зерно» помогут статистические, справочные и специализированные источники информации (данные социологических исследований).

Требования к написанию и оформлению творческого домашнего задания:

Работа выполняется на компьютере (гарнитура Times New Roman, шрифт 14) через 1,5 интервала с полями: верхнее, нижнее – 2; правое – 3; левое – 1,5. Отступ первой строки абзаца – 1,25. Сноски – постраничные. Должна быть нумерация страниц. Таблицы и рисунки встраиваются в текст работы. Объем работы, без учета приложений, не более 10 страниц. Значительное превышение установленного объема является недостатком работы и указывает на то, что студент не сумел отобрать и переработать необходимый материал.

Оформление творческого задания

1. Титульный лист.
2. Форма задания.
3. Пояснительная записка.
4. Содержательная часть творческого домашнего задания.
5. Выводы.
6. Список использованной литературы.

Титульный лист является первой страницей и заполняется по строго определенным правилам. Ниже представлен образец оформления титульного листа творческого домашнего задания.

В пояснительной записке дается обоснование представленного задания, отражаются принципы и условия построения, цели и задачи. Указывается объект рассмотрения, приводится характеристика источников для написания работы и краткий обзор имеющейся по данной теме литературы. Проводится оценка своевременности и значимости выбранной темы.

Содержательная часть домашнего творческого задания должна точно соответствовать теме работы и полностью ее раскрывать. Материал должен представляться сжато, логично и аргументировано.

Заключительная часть предполагает последовательное, логически стройное изложение обобщенных выводов по рассматриваемой теме.

Список использованной литературы составляет одну из частей работы, отражающей самостоятельную творческую работу автора, позволяет судить о степени фундаментальности данной работы. Общее оформление списка использованной литературы для творческого домашнего задания аналогично оформлению списка использованной литературы для реферата (см. Требования к студентам при подготовке реферата). В список должны быть включены только те источники, которые автор действительно изучил.

3.3. Подготовка научной статьи

Научная статья - законченная и логически цельная работа, посвященная конкретному вопросу, входящему в круг решаемых проблемы (задач). Научная статья раскрывает наиболее значимые полученные результаты и должна включать, как правило, следующие элементы:

Дополнительно, в соответствии с требованиями редакций научных изданий, в структуру статьи могут быть также включены: индекс УДК; перечень принятых обозначений и сокращений; аннотация на английском языке; основные понятия и др.

№	Элементы научной статьи	Требования
1	Аннотация	Аннотация (100 - 150 слов) должна ясно излагать содержание научной статьи.
2	Сведения об авторе(ах)	Сведения об авторе(ах) включают в себя: фамилию, имя и отчество студента полностью, название факультета, направления и программы подготовки, курс, номер группы.
3	Название	Название статьи должно отражать основную идею выполненного исследования, быть по возможности кратким, содержать ключевые слова, позволяющие индексировать данную статью.
4	Введение	Должен быть дан краткий обзор источников по проблеме, указаны нерешенные ранее вопросы, сформулирована актуальность, обоснована цель работы и, если необходимо, указана ее связь с важными научными и практическими направлениями. Во введении следует избегать специфических понятий и терминов. Содержание введения должно быть понятным также и неспециалистам в соответствующей области.
5	Основная часть	Основная часть статьи должна содержать

		описание методики, аппаратуры, объектов исследования и подробно освещать содержание исследований, проведенных автором (авторами). Полученные результаты должны быть обсуждены с точки зрения их научной новизны и сопоставлены с соответствующими известными данными. Основная часть статьи может делиться на подразделы (с разъяснительными заголовками) и содержать анализ последних публикаций, посвященных решению вопросов, относящихся к данным подразделам.
6	Заключение	Завершается четко сформулированными выводами
7	Библиография	Анализ источников, использованных при подготовке научной статьи, должен свидетельствовать о знании автором (авторами) статьи научных достижений в соответствующей области. В этой связи обязательными являются ссылки на работы других авторов. При этом должны присутствовать ссылки на научные публикации последних лет, включая зарубежные публикации в данной области.

Статья должна соответствовать научным требованиям, быть интересной достаточно широкому кругу российской научной общественности. Материал, предлагаемый для публикации, должен быть оригинальным, не опубликованным ранее в других печатных изданиях, написан в контексте современной научной литературы и содержать очевидный элемент создания нового знания. За точность воспроизведения имен, цитат, формул, цифр несет ответственность автор.

Требования к оформлению статьи

Объем научной статьи (включая список литературы, таблицы и надписи

к рисункам), учитываемой в качестве научных публикаций должен составлять, как правило, не менее 0,35 авторского листа (14 000 печатных знаков, включая пробелы между словами, знаки препинания, цифры и другие), что соответствует восьми страницам текста, напечатанного через 2 интервала между строками (5,5 страниц в случае печати через 1,5 интервала). Текст – в формате A4; наименование шрифта – Times New Roman; размер (кегель) шрифта – 14 пунктов; все поля должны быть 2 см, отступ (абзац) – 1 см, межстрочный 1,5 интервал. Текст статьи необходимо набирать без принудительных переносов, слова внутри абзаца разделять только одним пробелом, не использовать пробелы для выравнивания.

Следует избегать перегрузки статей большим количеством формул, дублирования одних и тех же результатов в таблицах и графиках. Границы таблиц и рисунков должны соответствовать параметрам полей текста. Математические уравнения и химические формулы должны набираться в редакторе формул Equation (MathType) или в Редакторе MS Word, одним объектом, а не состоять из частей, сами формулы должны быть 12 кегля. Формулы и уравнения печатаются с новой строки и нумеруются в круглых скобках в конце строки. Рисунки должны быть представлены в формате *.jpg или *.bmp. Подрисуночная подпись должна состоять из номера и названия (Рис. 1. ...). В тексте статьи обязательно должны быть ссылки на представленные рисунки. Графики, диаграммы и т.п. рекомендуется выполнять в программах MS Excel или MS Graph. Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера. В тексте статьи должны присутствовать ссылки на таблицы и рисунки. Список литературы оформляется согласно ГОСТ 7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка». Список литературы приводится в порядке цитирования работ в тексте в квадратных скобках [1, 2, 3].

Литература

1. Берн Э. Игры, в которые играют люди. Психология человеческих взаимоотношений. Люди, которые играют в игры. Психология человеческой судьбы. /Пер. с англ. - М.: Прогресс, 1988.
2. Зенкин. А.С. Самостоятельная работа студентов. Методические указания /сост. А.С. Зенкин, В.М. Кирдяев, Ф.П. Пильгаев, А.П. Лащ – Саранск.: Изд-во Морд. у-та, 2009. – 35 с.
3. Ковалевский И. Организация самостоятельной работы студента// Высшее образование в России. – 2000. – №1. – С.114–115.
4. Толковый словарь русского языка: В 4 т. /Под ред. Д.Н. Ушакова. (Переиздавался в 1947-1948 гг.) /Яндекс. Словари. [Электронный ресурс] Заглавие с экрана //http://slovari.yandex.ru
5. Фирсова И.А. Саморазвитие личности и современные технологии обучения /И.А. Фирсова, И.В. Непрокина //Личностно ориентированные технологии в обучении: Сб. науч.-метод работ. – Самара.: Самар. гос. пед. колледж, 2001. – С. 153 - 156.