

Этот учебник посвящен большому ученому,
активно продвигавшему в материаловедении
инновационные научные идеи и прогрессивные технологии,
интеллектуалу, замечательному, доброжелательному
и мудрому человеку, заслуженному деятелю науки,
лауреату Государственной премии,
доктору технических наук, профессору
Юрию Порфириевичу Солнцеву

ВВЕДЕНИЕ

Научные исследования и технологические разработки, относящиеся к области нанонауки и нанотехнологий, известны с середины XX в., хотя некоторые исследователи относят к нанотехнологиям и гораздо более ранние технологические практики, которым несколько сотен и даже тысяч лет. Историю нанотехнологий часто начинают отсчитывать от знаменитой речи нобелевского лауреата Р. Фейнмана с аллегорическим названием «Там, внизу, полно места!» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom!»), произнесенной им на ежегодной встрече Американского физического общества в 1959 г. в Калифорнийском технологическом институте. Р. Фейнман отметил, что «научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и обнаружим совершенно неожиданные эффекты... Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы...»

Ричард Фейнман предположил, что возможно механически перемещать одиночные атомы при помощи манипулятора соответствующего размера, по крайней мере такой процесс не противоречил бы известным на сегодняшний день физическим законам.

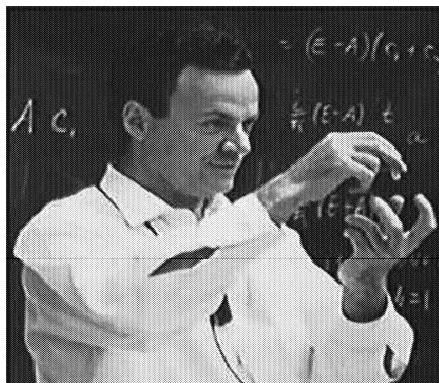


Рис. В.1

*Лауреат Нобелевской премии Ричард Фейнман —
пророк нанотехнологической революции:
«Там, внизу, полно места!»*

Этот манипулятор он предложил делать следующим образом. Необходимо построить механизм, создававший бы свою копию, только на порядок

меньшую. Созданный механизм должен опять создать свою копию, опять на порядок меньшую, и так до тех пор, пока размеры механизма не будут соизмеримы с размерами порядка одного атома. При этом необходимо будет делать изменения в устройстве этого механизма, так как силы гравитации, действующие в макромире, будут оказывать все меньшее влияние, а силы межмолекулярных взаимодействий и вандерваальсовы силы будут все больше влиять на работу механизма. Последний этап — полученный механизм соберет свою копию из отдельных атомов. Принционально число таких копий неограниченно, можно будет за короткое время создать любое число таких машин. Эти машины смогут таким же способом (поатомной сборкой) собирать макровещи. Это позволит сделать вещи на порядок дешевле — таким роботам (нанороботам) нужно будет дать только необходимое количество молекул и энергию и написать программу для сборки необходимых предметов. До сих пор никто не смог опровергнуть эту возможность, но и никому пока не удалось создать такие механизмы. Принципиальный недостаток такого робота — невозможность создания механизма из одного атома.

Термин «нанотехнологии» ввел в научный оборот Норио Танигучи (Norio Taniguchi) в 1974 г. В то время автор предложил писать термин в два слова и в кавычках — «*Nano-Technology*».

В мировой литературе различают нанонауку (*nanoscience*) и нанотехнологии (*nanotechnology*). Для нанонауки используется также термин *nanoscale science* (наноразмерная наука).

Скорость перехода от первых экспериментов до практической реализации нанотехнологий не имеет прецедентов в области научных открытий. До 1998 г. возможности использования нанотехнологий еще относили к области фантастики, а возможные сроки их реализации предполагались не ранее 30 лет. Однако уже через 4 года появились нанокомпозиты, синтезированные на базе нанотехнологий.

В настоящее время большинство ведущих развитых стран имеют собственные национальные инициативы по развитию нанотехнологий. Существует мнение, что нанотехнологии в РФ стали развиваться только после Послания Президента РФ Федеральному собранию 26 апреля 2007 г. Однако термин «нанотехнологии» входит в федеральные нормативные документы уже с марта 2002 г. («Перечень критических технологий Российской Федерации», утвержденный Президентом РФ 30.03.2002). В практике российского законодательства и нормативных документов термин «нанотехнологии» объединяет «нанонауку», «нанотехнологии» и иногда даже «наноиндустрию» (направления бизнеса и производства, где используются нанотехнологии).

Похоже, настал момент, когда не знать возможности нанотехнологий также невыгодно и опасно, как перестать пользоваться компьютерами.

По прогнозам, в ближайшей перспективе развития нанотехнологий и создания новых наноматериалов можно ожидать:

– расширения памяти ЭВМ до многотерабайтного объема, что повысит возможность хранения информации в памяти на единицу объема в тысячи раз;

- обработки материалов с нанометрической точностью, что приведет к новым возможностям создания прецизионных систем, защиты от подделок ценных бумаг, изготовления уникальных оптико-технических элементов;
- разработки технологии и организации производства композитных порошковых сталей и сплавов сnanoструктурой для высокопрочных износостойких деталей машин и механизмов;
- создания новых легких композитных материалов с nanoструктурой значительно прочнее стали для изготовления всех видов наземных, воздушных и космических систем;
- очистки от загрязнителей высочайшей дисперсности для создания ультрачистых помещений в условиях производственных систем и с целью защиты окружающей среды;
- увеличения энергетической эффективности солнечных батарей в несколько раз.

Перечень возможных областей применения наноматериалов охватывает практически все отрасли современной науки и технологии.

Использование наноматериалов является современной промышленной революцией. Поэтому подготовка специалистов в этой перспективной области знаний необходима в системе инженерного образования.

Прогресс в области теоретического материаловедения опирается на соответствующие разделы химии, физики твердого тела и механики материалов. Однако следует отметить, что наука о материалах и рациональных областях их применения в основном развивается экспериментальным путем. Поэтому развитие современного материаловедения в значительной степени обусловлено разработкой новых методов исследования строения и физико-механических свойств материалов.

При уменьшении размеров зерен или частиц существенно увеличивается доля атомов, находящихся на их границах. Как следствие, поведение ультрадисперсных материалов определяется процессами, происходящими не только в теле, но и на границах зерен.

Уменьшение размеров зерен с 10 мкм до 10 нм дает многократное повышение прочности при сохранении или даже повышении пластичности. Наноструктурная композитная керамика может деформироваться, что противоречит хрупкому поведению обычной керамики.

Синтезированы нанокристаллические наполнители, применение которых в резинотехнических изделиях позволяет увеличить их износостойкость в десятки раз, срок безотказной службы по всему комплексу свойств — в 5–7 раз.

Особую роль играет применение композитных наноматериалов в военных технологиях, разработках брони и средств защиты от поражения.

По американским данным, основными видами аварий гражданских самолетов являются отказы по причине повреждений металлических деталей, вызванными усталостью и коррозией. Учитывая, что в конструкции «Боинга» имеется около 3 млн отверстий и около 0,5 млн болтов, упрочнение в области концентрации напряжений — одна из самых актуальных задач авиационного материаловедения.

Технология нанокомпозитов может предложить ряд перспективных решений: объемное и поверхностное упрочнение за счет перевода традиционных материалов вnanoструктурное состояние, разработка новых нанокомпозиционных материалов и покрытий. Введение нанотрубок в количестве 5% от массовой доли увеличивает прочность некоторых алюминиевых сплавов вдвое, а специальные коррозионно-стойкие и износостойкие покрытия и смазочные средства — сопротивляемость коррозии и износа в несколько раз.

Следует также заметить, что, несмотря на огромное значение металлов и сплавов для современной цивилизации (особенно сталей), их роль и доля в производстве материалов постепенно падает, а доля полимерных, композиционных, керамических материалов возрастает. Это приводит к снижению производства черных металлов при некотором росте производства цветных, особенно алюминиевых, сплавов на фоне увеличения совокупного мирового рынка композиционных наноматериалов.

Приставка «нано» (от греч. *nannos* — карлик) означает одну миллиардную долю метра — 1 нанометр (нм) = 10^{-9} м. К объектам нанотехнологии относятся материалы с размерами зерен от долей нанометра до 100 нм. Верхний предел этого интервала — до 100 нм — условен, а нижний определяется близостью к размерам атомов или молекул. Характерные размеры некоторых общезвестных объектов приведены в таблице В.1 и на рисунках В.2, В.3.

Сравнительные размеры некоторых объектов

Таблица В.1

Объекты	Размеры*
Атомное ядро	1–7 фм
Атом кремния (в кристаллической решетке)	0,24 нм
Молекула воды (наибольший диаметр)	0,37 нм
Углеродная нанотрубка (диаметр)	0,7–3 нм
Ширина молекулы ДНК	2 нм
Белки (диаметр молекулы гемоглобина)	6 нм
Транзистор в современной интегральной схеме	100 нм
Биологическая клетка животного (диаметр)	2–20 мкм
Человеческий волос (диаметр)	50–100 мкм

Примечание. * 1 мкм = 10^{-6} м = 1000 нм; 1 нм = 10^{-9} м; 1 пикометр (пм) = 10^{-12} м = 0,001 нм; 1 фемтометр (фм) = 10^{-15} м = 0,000001 нм.

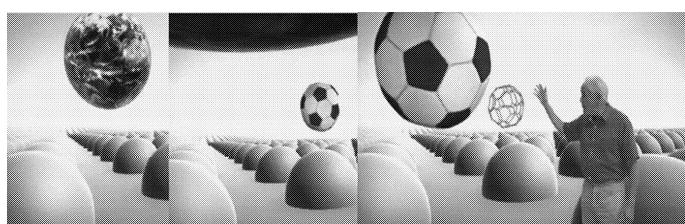


Рис. В.2

Гарольд Крото в научно-популярном фильме «*NanoInLife*» рассказывает о нанотехнологиях, показывая для сравнения размер земного шара, футбольного мяча и фуллерена («*Buckyball*»)

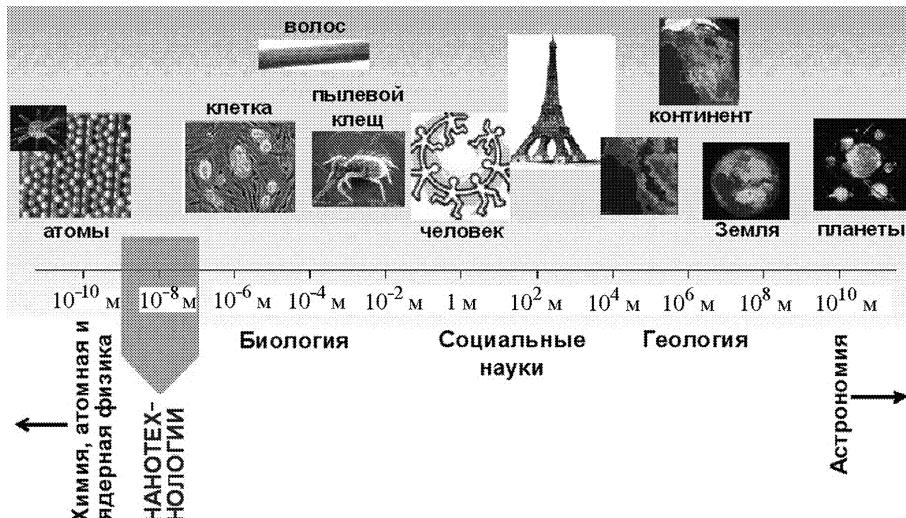


Рис. В.3

*Место нанотехнологий среди остальных отраслей знаний
на логарифмической шкале размеров*

Ниже приведены базовые термины с приставкой *нано-*, отражающие их функционально-системные свойства.

Нанотехнологии — совокупность технологических методов и приемов, используемых при изучении, проектировании, производстве и применении структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их отдельных наномасштабных элементов (с характерными размерами порядка 100 нм и меньше), наличие которых определяет ключевые характеристики и свойства получаемых продуктов.

Объектами нанотехнологий могут быть как непосредственно объекты малых размеров — наноэлементы с характерными размерами (менее 100 нм) как минимум по одному измерению (наночастицы, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, нанопленки), так и макроскопические объекты (объемные материалы, отдельные элементы устройств и систем), структура которых контролируется с разрешением на уровне отдельных наноэлементов. При этом под устройствами или системами, изготовленными с использованием нанотехнологий, понимаются таковые, в которых как минимум один компонент является объектом нанотехнологий (т. е. существует как минимум одна стадия технологического процесса, результатом которой является объект нанотехнологий).

Наноматериалы — разновидность продукции наноиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Нанонаука — система знаний, основанная на описании, объяснении и предсказании свойств материальных объектов с нанометрическими характери-

стическими размерами или систем более высокого метрического уровня, упорядоченных или самоупорядоченных на основе наноразмерных элементов.

Наночастица — аморфная или полукристаллическая структура, имеющая хотя бы один характерный размер в диапазоне 1–100 нм.

Нанокомпозиты — системы гетерогенных материалов, состоящие из ряда химически разнородных, взаимно нерастворимых компонентов, содержащих материалы наноразмера.

Нанотехника — машины, механизмы, приборы, устройства, материалы, созданные с использованием новых свойств и функциональных возможностей систем при переходе к наномасштабам и обладающие ранее недостижимыми массогабаритными и энергетическими показателями, технико-экономическими параметрами и функциональными возможностями.

Наноиндустрия — интегрированный комплекс производственных, научных, образовательных и финансовых организаций различных форм собственности, осуществляющих целенаправленную деятельность по созданию интеллектуальной и промышленной конкурентоспособной продукции, относящейся к сфере нанотехнологий.

Продукция наноиндустрии — интеллектуальная и промышленная конкурентоспособная продукция с ранее недостижимыми технико-экономическими показателями, создаваемая с широким применением наноматериалов, процессов нанотехнологии и методов нанодиагностики, ориентированная на решение задач обеспечения обороноспособности, безопасности и технологической независимости государства, реализацию социально и экономически значимых национальных проектов, повышение качества и разнообразия современных товаров и услуг.

Нанотехнологии качественно отличаются от традиционных дисциплин, поскольку на таких масштабах привычные, макроскопические технологии обращения с материей часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на привычных масштабах, становятся намного значительнее: свойства и взаимодействия отдельных атомов и молекул или агрегатов молекул, квантовые эффекты.

Глава 1

СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ

1.1. Особенности структуры наноматериалов

Существует несколько подходов к определению понятия «наноматериал».

Самый простой подход связан с геометрическими параметрами, в соответствии с которыми материалы с характерным размером структурных элементов в диапазоне от 1 до 100 нм называют наноструктурными.

Нижняя граница диапазона обусловлена критическим размером существования нанокристаллического материала как структурного элемента, имеющего упорядоченное строение, т. е. кристаллическую решетку. Такой критический размер, в частности, для железа составляет около 0,5 нм. Верхняя граница диапазона обусловлена тем, что заметные и интересные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при размерах наноструктурных элементов существенно меньше 100 нм. Если свойства микроструктур в основном описываются законами макроскопической физики, то свойства наноматериалов фундаментально от них отличаются и преимущественно описываются законами квантовой физики.

Второй подход в описании наноматериалов связан со значительной ролью в формировании свойств наноматериалов многочисленных поверхностей раздела. При этом наибольшее изменение свойств происходит в случае, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет более 50%.

Наноструктурное состояние твердых тел принципиально отличается от кристаллического или аморфного. На их основе можно создавать материалы с новыми механическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами. Наноструктуры можно считать уникальным состоянием вещества, особенно перспективным для новых, потенциально очень полезных и востребованных материалов и изделий.

Доля атомов A , находящихся в тонком поверхностном слое, растет с уменьшением размера частиц R , поскольку $A = S/V \approx R^2/R^3$, где S — поверхность частиц, V — ее объем.

При уменьшении размера зерен или частиц до наноразмеров все большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя в один атом почти половина атомов будет находиться на поверхности. Так как доля поверхностных атомов в ультрадисперсных материалах составляет десятки процентов, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» в какой-то мере приобретает условный характер.

Кроме того, поверхностные атомы характеризуются свойствами, отличающимися от объемных, поскольку они связаны с соседями по-иному, нежели в объеме.

Структурная модель нанокристаллического материала, не содержащего примесей и состоящего из атомов одного вида, приведена на рисунке 1.1. Условно принято считать, что нанокристаллический материал содержит две структурные составляющие — упорядоченные зерна (кристаллиты) и межкристаллитные границы шириной до 1 нм. Все кристаллы имеют одну структуру и отличаются только ориентацией и размерами. Структура границ определяется типом межатомных связей (металлические, ковалентные, ионные) и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансационные агломераты (поры) и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов.

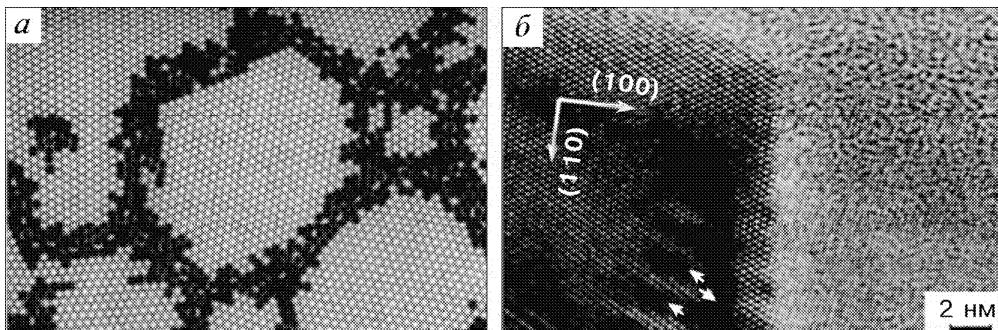


Рис. 1.1

Атомная модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограничной области, у которых смещение превышает 10% от межатомных расстояний) (а); границы зерна в наноструктурной меди (просвечивающая электронная микроскопия) (б)

Особенностью наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах. Экспериментальные исследования показали, что границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием высокой концентрации зернограничных дефектов (см. рис. 1.1). Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнодействующих упругих напряжений. В то же время границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограничные дефекты. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение искажений кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери упорядоченности. Результатом является значительное повышение микротвердости.

Важным фактором, действующим в наноматериалах, также является склонность к появлению кластеров (скоплений атомов, молекул). Облегчение миграции атомов (групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела, а также наличие сил притяжения между ними, часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур. Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур в оптике и электронике.

Р. Андреевский отмечает, что общая доля поверхностей раздела в консолидированных наноматериалах (V_s) может быть примерно оценена из простого соотношения $V_s = 3s/L$, где s — ширина приграничной области, а L — размер зерна (кристаллита). На рисунке 1.2 показано влияние размера зерна на V_s , а также на доли межзеренных границ и тройных стыков границ зерен. Заметен значительный рост количества последних при размере зерен менее 4–5 нм.

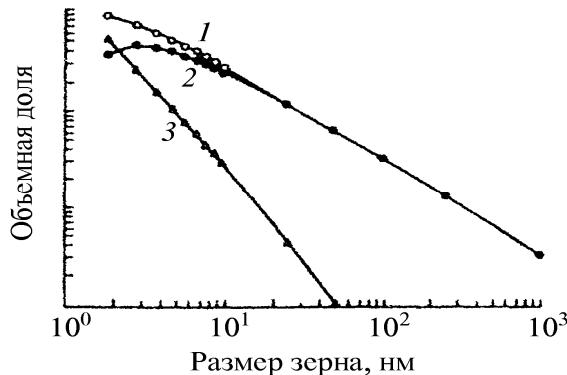


Рис. 1.2

Влияние размера зерен на общую долю поверхностей раздела (1), на доли межзеренных границ (2) и тройных стыков (3)

Процессы деформации наноматериалов связаны с поведением тройных стыков. Поверхностные атомы оказывают определяющее влияние на физико-химические свойства материала. Элементыnanoструктуры являются исключительно химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой. Чем ближе размер частицы к предельно возможному размеру, тем сильнее будут сказываться такие масштабные эффекты, как зависимость различных свойств от размеров частиц. В частности, элементы nanoструктуры становятся исключительно химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, изменяя как свои, так и ее свойства.

Поверхностные атомы вносят большой вклад в термодинамические характеристики и в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления. С этой точки зрения возможно рассмотрение nanoструктур в качестве особого фазового состояния вещества. Наноразмерные частицы характеризуются увеличенной способностью к адсорбции, ионному и атомному обмену, контактным взаимодействием структурных элементов и др.

Третий подход к объяснению свойств наноматериала основан на понятии характерного размера для определенного физического явления:

- для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла;
- для магнитных свойств — размер однодоменного кристалла;
- для электропроводности — длина свободного пробега электрона.

Обычно особенность свойств наноматериалов связывают с тем, что при процессах переноса (диффузия, электро- и теплопроводность и т. п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса L_e . При переходе к размерам меньше L_e скорость переноса начинает зависеть

от размеров и формы и, как правило, резко возрастает. В качестве L_e может выступать, например, длина свободного пробега электрона.

Для материалов с размерами кристаллитов в нижнем нанодиапазоне $D < 10$ нм появляется возможность проявления квантовых размерных эффектов. Такой размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебориевской волны для электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$ (m_e — эффективная масса электрона; E — энергия Ферми). Для металлов $\lambda_B \approx 0,1\text{--}1$ нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов $\lambda_B \approx 5\text{--}100$ нм. Для любой частицы с малой энергией (скорость частицы $v \ll$ скорости света c) длина волны де Броиля определяется как $\lambda_B = h/mv$, где m и v — масса и скорость частицы, а h — постоянная Планка. Квантовые эффекты будут выражаться, в частности, в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например проводимости или появления стационарных энергетических состояний электронов.

В силу особенностей своей структуры наносистемы, как правило, являются термодинамически неравновесными. Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что ему может соответствовать некоторое реально существующее равновесное состояние.

Особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния.

Условная схема классификации наноматериалов приведена на рисунке 1.3.



Рис. 1.3
Условная классификация наноматериалов

Первая категория включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одной, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нановолокна, нанопроволоки, очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т. п. Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки). В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий.

Вторая категория включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм — 1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалы с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья категория представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких миллиметров). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1–100 нм.

В свою очередь, третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.

В первый класс входят однофазные материалы, структура и (или) химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Они находятся в неравновесном состоянии. К таким материалам относятся, например, стекла.

Ко второму классу можно отнести многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

Четвертая категория включает композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов из первой и второй категорий.

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярныеnanoструктуры, катализаторы и нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры.

Это разделение весьма условно, поскольку существуют, например, гибридные металлополимерные или биополимерные нанокомпозиты, причем в класс наноматериалов входят как новые (например, нанотрубчатым материалам всего около 20 лет), так и довольно старые объекты (например, катализаторы и нанопористые материалы).

К консолидированным наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Нанозерна (нанокристаллиты) этих материалов находятся не в изолированном (т. е. в виде отдельных образований) или слабосвязанном (например, наночастицы с защитными полимерными оболочками) виде, а в консолидированном состоянии. Прочность межзеренных прослоек в консолидированных наноматериалах довольно высока.

Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

Фуллерены и тубулярные наноструктуры стали предметом многочисленных исследований начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода — кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Г. Крото, Р. Керла и Р. Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский ученый С. Ииджима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита.

Нанопористые материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

Катализаторы — также один из примеров, давно исследуемых и широко применяемыхnanoобъектов.

Наконец, *супрамолекулярные* структуры — это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (вандерваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Таким образом, перечисленные виды наноматериалов весьма отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам, их объединяет только характерный малый размер частиц, зерен, трубок, пор, определяющий структуры и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет $(0,1\text{--}1,0) \cdot 10^{-9}$ м, т. е., по существу, отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер — 100 нм — установлен условно.

Наночастицы (нанопорошки) — это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются.

1.2. Основные разновидности углерода

До начала 1960-х гг. были известны две полиморфные модификации углерода — алмаз и графит. Но во второй половине прошлого столетия были теоретически предсказаны, а затем впервые синтезированы еще две модификации углерода — карбин (1967) и фуллерен (1985). Оказалось, что обе модификации могут существовать в природных условиях. Даже аморфный углерод долго причислялся к простым формам. Однако к настоящему времени установлено, что по своей структуре в саже, коксе, стеклообразном углероде и им подобных материалах он в разной степени приближается к графиту. Еще одной модификацией углерода являются наноразмерные углеродные трубки, экспе-

риментально обнаруженные в 1991 г. и близкие по механизму образования к фуллеренам.

Отличительная особенность углерода — способность его *s*- и *p*-валентных электронов образовывать гибридные (смешанные) электронные орбитали в различных пропорциях. Этим и объясняется многообразие его химических соединений. Внешний вид, физические и химические свойства аллотропных модификаций углерода резко различаются, несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое различие определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода.

Открытие и исследование структуры и свойств фуллеренов было отмечено Нобелевской премией по химии в 1996 г. (Г. Крото, Р. Керл, Р. Смолли). К этому времени было осознано, что фуллерены, их химические производные и родственные структуры (нанотрубки, нанолуковицы и др.) могут стать основой материалов XXI в. Начался настоящий бум в разработке методов получения фуллереноподобных структур в промышленных масштабах, их исследовании и поиске областей применения.

1.2.1. Алмаз, графит и аморфный углерод

Обычными формами существования углерода в свободном состоянии являются алмаз и графит. Основное отличие в строении алмаза и графита — кристаллическая решетка.

Алмаз — кристаллическое вещество, прозрачное, обладает высоким коэффициентом преломления света, высокой твердостью, низкой электро- и теплопроводностью, $\rho = 3,5 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{\text{пл}} = 3730^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 4830^\circ\text{C}$. В структуре алмаза электронные орбитали атомов углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода (рис. 1.4 a , 1.5 a). Атомы, расположенные в вершине тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, также окружены каждый еще четырьмя атомами и т. д. Координационное число углерода в решетке алмаза, следовательно, равно четырем. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии друг от друга (длина связи «углерод — углерод» в алмазе равна 0,154 нм). Каждый из них связан с другими атомами углерода неполярной ковалентной связью (т. е. имеет четыре прочных σ -связи с четырьмя такими же атомами углерода), и они образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу. Таким образом, высокая твердость и способность алмаза сильно преломлять свет — следствие его структуры.

Алмаз существует в виде кубической (классический алмаз) (рис. 1.4 a , b , 1.5 a) и гексагональной полиморфных модификаций (вторую называют лонсдейлитом) (рис. 1.4 c , e).

Лонсдейлит впервые был получен искусственно из графита при высоких давлениях и температуре около 900°C в 1996 г. и одновременно был обнаружен в метеоритном кратере (минерал лонсдейлит). Он имеет кристаллическую решетку, состоящую так же, как и у алмаза, из атомов углерода, электронные орбиты

ли которых находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Отличается от алмаза строением кристаллической решетки, а именно способом упаковки и числом атомов в элементарной ячейке. При соответствующей обработке лонсдейлит — самое твердое на Земле вещество (на 58% тверже алмаза).

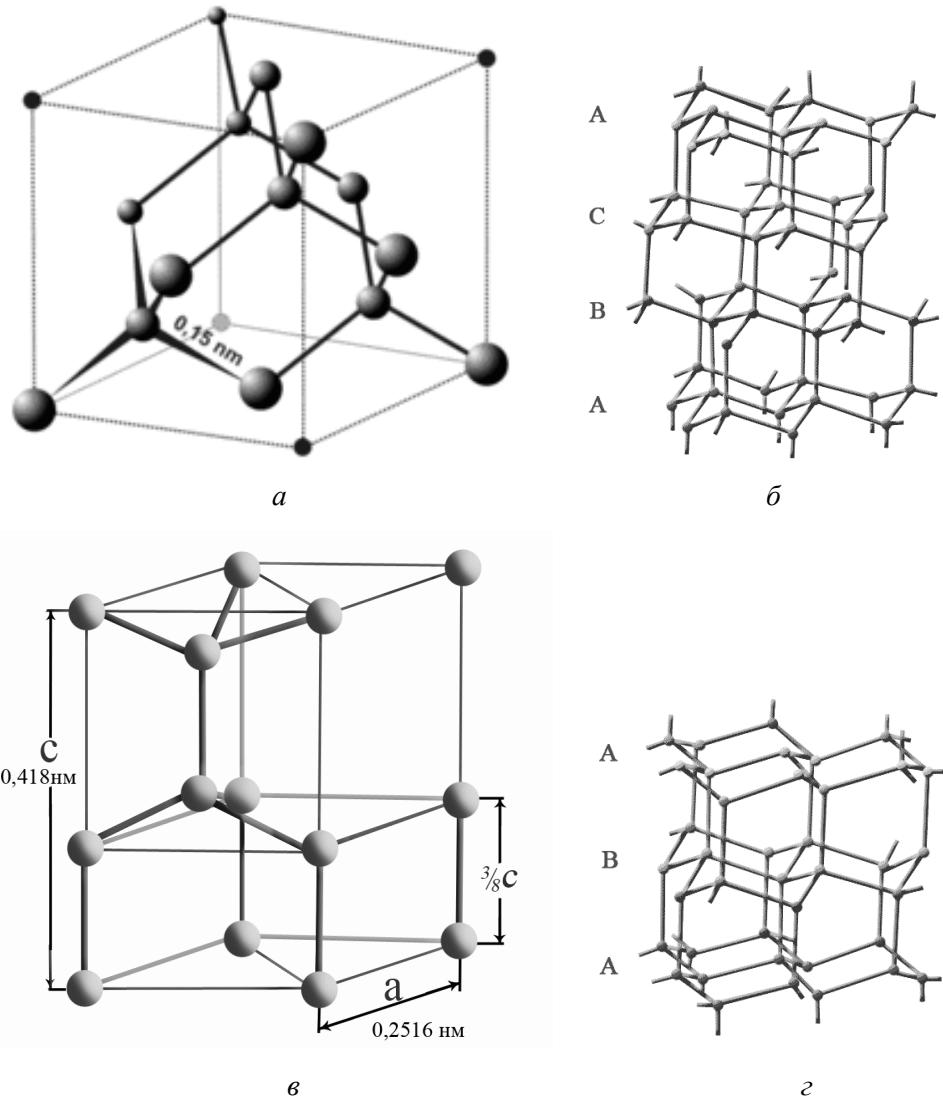


Рис. 1.4

Изображение кристаллической решетки алмаза и лонсдейлита:

а — элементарная ячейка алмаза; *б* — кристаллическая решетка алмаза; *в* — элементарная ячейка лонсдейлита; *г* — кристаллическая решетка лонсдейлита.

В 1980-е гг. в СССР было обнаружено, что в условиях динамической нагрузки углеродсодержащих материалов могут образовываться алмазоподобные структуры, получившие название ультрадисперсных алмазов (УДА). Сего-

Конец ознакомительного фрагмента.
Приобрести книгу можно
в интернет-магазине
«Электронный универс»
e-Univers.ru