

**CHEMICAL ASSEMBLING
OF THE SURFACE
OF SOLIDS
BY THE MOLECULAR
LAYERING**

A. A. MALYGIN

The molecular layering method is based on the realization of chemical reactions between the functional groups on the surface of solids and reagents transported to them. The main principles of the method are considered as well as its application for synthesis of silica – phosphorous (titanium, chromium) oxide mono- and polylayers on the surface of silica del.

Рассмотрены основные принципы метода молекулярного наслаивания, основанного на реализации химических реакций между функциональными группами на поверхности твердого тела и подводимыми к ним реагентами. На примере синтеза оксидных моно- и полислоев кремния, фосфора, титана, хрома на поверхности силикагеля проиллюстрированы возможности указанного метода.

**ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО
НАСЛАИВАНИЯ**

А. А. МАЛЫГИН

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

ВВЕДЕНИЕ

Получение принципиально новых характеристик материалов и изделий, особенно при создании искусственных структур, основанных на квантовых эффектах [1–6], невозможно в перспективе без создания новых прецизионных синтетических процессов. Последние в значительной степени связаны с использованием физико-химических приемов формирования поверхности заданного химического состава и строения с атомно-молекулярной точностью.

Одним из перспективных среди химических подходов в области получения низкоразмерных систем является метод молекулярного наслаивания (МН).

**ПРИНЦИПЫ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ
ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО
НАСЛАИВАНИЯ**

Основная идея метода МН, используемого для прецизионного синтеза твердых тел регулярного строения, состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава на поверхности твердофазной матрицы [7–12]. Таким образом, метод МН относится к так называемому матричному синтезу. Для осуществления указанного процесса необходимо соблюдение принципов, основными из которых являются следующие.

1. Синтез основывается на протекании необратимых в условиях эксперимента химических реакций между функциональными группами на поверхности твердого тела и молекулами подводимого извне реагента. При этом используемые реагенты и продукты реакции не должны вступать в химические взаимодействия между собой.

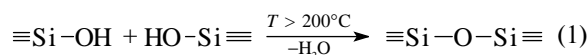
2. Для постепенного наращивания слоя нового вещества необходимо проводить многократную и попеременную (в заданной последовательности) обработку последнего парами соответствующих соединений. При этом каждый вновь образующийся монослой новых функциональных групп должен содержать активные атомы или группы атомов, способные реагировать с новой порцией того же или иного реагента.

3. Для осуществления реакций в процессе МН необходимо некоторое структурное соответствие между поверхностью исходной твердофазной матрицы и данным соединением. Но главное – это наличие на поверхности как исходной, так и образующейся в ходе синтеза достаточного количества функциональных групп (ФГ) и с таким взаимным расположением, которое обуславливает возможность возникновения поперечных связей между присоединившимися атомами для образования трехмерной решетки синтезируемого твердого вещества.

На рис. 1 представлена схема процесса химической сборки поверхности твердого тела методом МН, иллюстрирующая его синтетические возможности исходя из изложенных принципов. Анализ представленных на рис. 1 схем и полученные в настоящее время экспериментальные данные показывают, что методом МН возможно осуществлять поэтапную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Рассмотрим некоторые экспериментальные данные на примере синтеза методом МН оксидных структур на поверхности пористого диоксида кремния – силикагеля.

СИНТЕЗ МОНОСЛОЯ, ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО С ПОВЕРХНОСТЬЮ СИЛИКАГЕЛЯ

Как известно, силикагель содержит на поверхности в качестве основных реакционноспособных центров гидроксильные группы. Хотя в определенных условиях могут вступать в реакцию и так называемые силоксановые мостики Si–O–Si, а также физически сорбированные молекулы воды. После прогрева при 200°C можно удалить физически сорбированную воду и получить полностью гидроксильрованную поверхность, то есть в этом случае к каждому атому кремния на поверхности присоединены одна или две гидроксильные группы. Будем в дальнейшем изображать в реакциях такую поверхность, как $n(\equiv\text{Si}-\text{OH})$. Если прогревать силикагель выше 200°C, то происходит дегидроксилирование поверхности за счет конденсации OH-групп у соседних атомов кремния по схеме



Таким образом, первой и наиболее важной стадией МН является подготовка поверхности подложки путем, например, прогрева при заданной температуре (T_0) с целью получения ФГ с требуемыми концентрацией и взаимным расположением. Учитывая химические свойства OH-групп, в качестве реагента, способного активно взаимодействовать

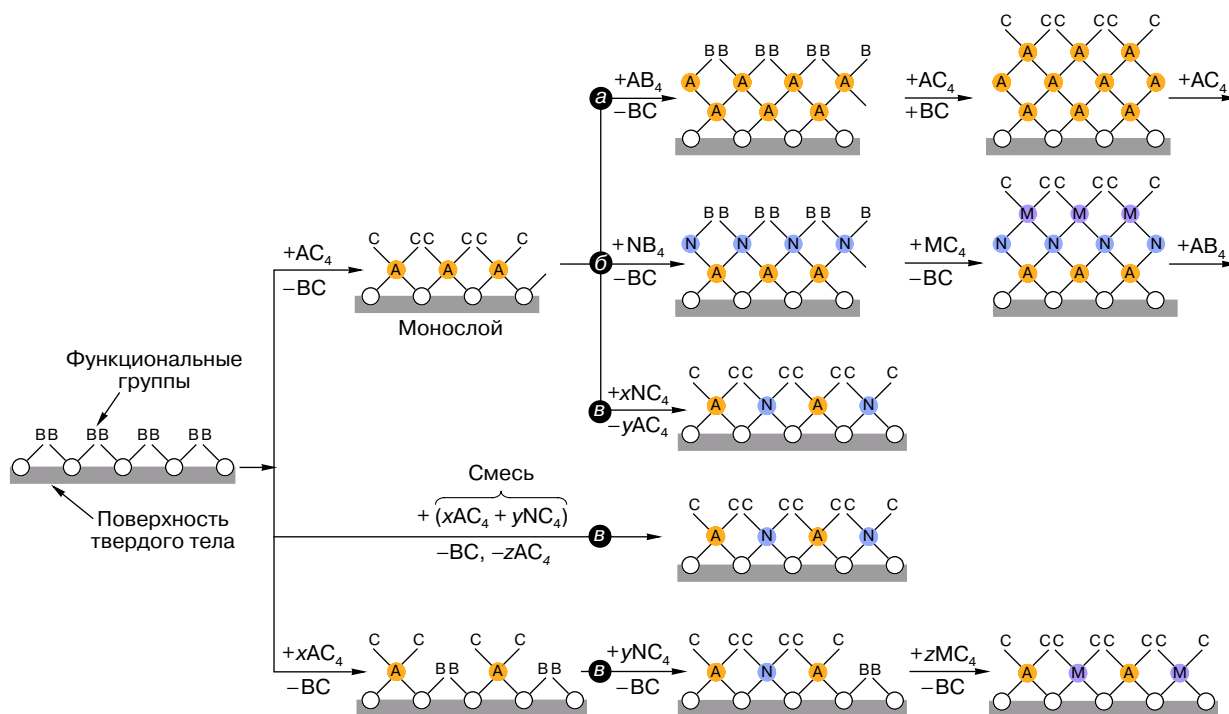
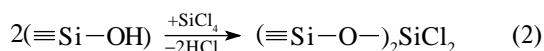
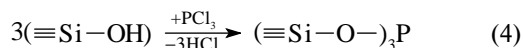
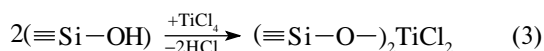


Рис. 1. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания: *a* – слой заданной толщины, *b* – слой с заданным расположением монослоев различной химической природы, *v* – многокомпонентные монослои заданного состава

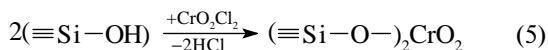
с ними, можно использовать легкогидролизующиеся вещества. К таким можно отнести, например, летучие галогениды многих элементов. Чтобы доставить пары реагента к поверхности твердой матрицы, используют газ-носитель, который не должен содержать примесей, способных вступать в химические взаимодействия с поверхностными ФГ, транспортируемым веществом, а также с продуктами реакции. Наиболее часто в качестве газа-носителя применяют азот, аргон, гелий или воздух. Основной нежелательной примесью являются пары воды. Поэтому газ-носитель тщательно осушают, пропуская через адсорберы, заполненные силикагелем и цеолитом, а синтез осуществляют в обогреваемом реакторе, внутренний объем которого изолирован от внешней среды. Процесс проводят в цилиндрическом вертикальном обогреваемом реакторе, куда загружают силикагель, прогревают его в потоке осушенного газа при 200°C (для удаления физически сорбированной воды), а затем через слой продувают азот, насыщенный парами галогенида, например SiCl₄. На поверхности протекает реакция с образованием монослоя кремнийоксохлоридных групп по схеме



Чтобы обеспечить 100%-ное замещение доступных ОН-групп в реакции (2) согласно принципам МН, обработку проводят в условиях максимального удаления от равновесия. Экспериментально это достигается проведением процесса в не менее чем трехкратном избытке SiCl₄ по сравнению с количеством хемосорбированного по схеме (2) и удалением из зоны реакции газообразного продукта взаимодействия (HCl), способного при накоплении в реакционной зоне разрушать связи Si—O—Э (Э = Ti, Cr, P, V, Si). Следующая операция — продувка сухим азотом для удаления избытка SiCl₄, HCl. Если использовать хлориды других элементов, то можно получить структуры, содержащие атомы, отличные от имеющихся в матрице, например:



(эту реакцию впервые изучила А.Н. Волкова)



Число связей с поверхностью, концентрация привитых ФГ в монослое зависят от количества и расположения ОН-групп на исходной поверхности, химической природы реагента и будут уменьшаться с увеличением T₀ по причинам, изложенным выше (см. реакцию (1)).

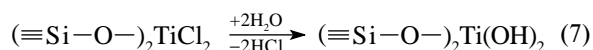
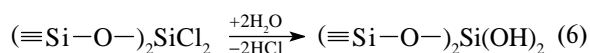
Отметим важнейшую закономерность метода МН: после замещения протона в составе всех доступных гидроксидов, сколько бы времени ни подавать тот же реагент в камеру, не удастся получить

(при соблюдении принципов МН) более одного монослоя новых ФГ. Это принципиальный вывод, так как во всех известных процессах получения покрытий (пропитка, химическое осаждение, вакуумное напыление) с увеличением времени подачи реагентов возрастает и толщина слоя. Существенный момент — проведение процесса в условиях максимального удаления от равновесия. Нарушение этого основополагающего принципа МН приводит к невоспроизводимости продуктов синтеза как по концентрации, так и по структуре привитых группировок. В специально поставленных экспериментах показано, что, во-первых, снижение концентрации хлорида в газовой фазе ниже определенного порогового значения приводит к неполному использованию ОН-групп в реакции, а во-вторых, превышение определенных пороговых значений отношения молярных концентраций хлороводорода и хлорида в газовой фазе также может приводить к аналогичным результатам и разрушению Si—O—Э-связей.

СИНТЕЗ ОКСИДНОГО СЛОЯ ЗАДАННОЙ ТОЛЩИНЫ

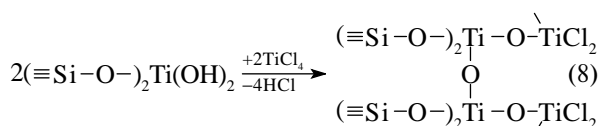
При нанесении слоя заданной толщины нужно строго соблюдать принципы, о которых упоминалось выше, а также учитывать свойства поверхности с вновь привитыми ФГ при выборе режимов и реагентов для нанесения второго и последующих монослоев. Необходимо составить программу синтеза в зависимости от состава и структуры целевого продукта, которая должна включать технологические режимы (температура, концентрация реагентов, время), набор реагентов и последовательность обработки ими.

Рассмотрим возможную программу и пути ее реализации при синтезе методом МН оксидного слоя заданной толщины. С учетом состава привитых ФГ (см. реакции (2)–(5)) и их химических свойств возможны несколько путей вторичных превращений на поверхности. При составе групп $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{SiCl}_2$, $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{TiCl}_2$ требуется подобрать такой реагент, который, во-первых, был бы способен заместить хлор-ионы в них и создать новые активные центры, а во-вторых, доставить на место хлора кислород, так как стоит задача получить на поверхности оксидный слой. Вполне логичным представляется использовать на стадии замещения хлор-ионов в качестве реагента пары воды (донора кислорода) и активного хлорзамещающего реагента. При обработке парами воды на поверхности протекают реакции по схемам



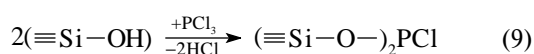
Как и при синтезе элементоксохлоридного монослоя, процесс проводят до полного замещения Cl на ОН с последующим удалением избытка физически

сорбированной воды и хлороводорода – газообразного продукта реакций (6, 7), то есть вновь получаем гидроксильную поверхность, но OH-группы уже связаны не с атомами исходной матрицы, а с атомами в составе привитых ФГ. Гидроксильную поверхность вновь обрабатывают парами соответствующего хлорида, и образуется второй элементоксхлоридный монослой, например, по схеме



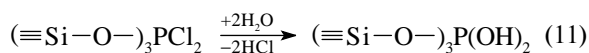
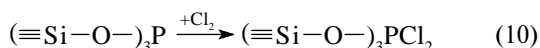
Затем вновь продукт реакции (8) может быть подвергнут обработке парами воды и т.д. (Реакции (3), (6)–(8) впервые были изучены С.И. Кольцовым.)

Таким образом, многократно и попеременно обрабатывая силикагель парами четыреххлористого титана и воды с соблюдением принципов МН удастся сформировать на поверхности титанооксидный слой, толщина которого определяется числом циклов МН (один цикл в данном примере включает реакции (3), (7)). Но как поступить в случае, когда атомов хлора нет в составе привитых ФГ (см. схемы (4), (5))? Один путь – создать хлорсодержащие группы, осуществляя реакции с частично дегидроксильрованной поверхностью, например, по схеме



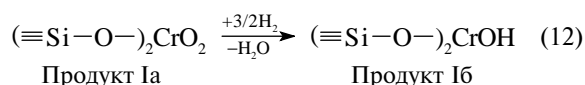
А далее по изложенной выше программе, используя в качестве второго реагента пары H_2O .

Но возможен и другой путь, связанный с окислительно-восстановительными свойствами трехвалентного фосфора и шестивалентного хрома в составе привитого монослоя. Так, А.Н. Волкова и С.И. Кольцов синтезировали оксидный слой пятивалентного фосфора на силикагеле по следующим реакциям:



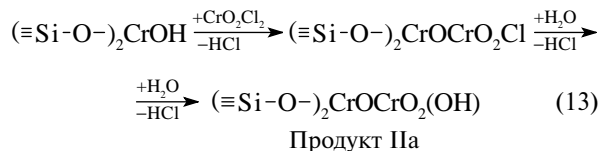
и затем вновь обрабатывали продукт (11) парами PCl_3 . Многократно чередуя реакции (4), (10), (11) можно сформировать на поверхности фосфоркислородный слой заданной толщины.

Используя окислительные свойства хрома в составе групп $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{CrO}_2$, для получения на поверхности гидроксильных групп, способных вступить в дальнейшем в реакции с оксохлоридом хрома (6), продукт реакции (5) обрабатывали восстановителем – молекулярным водородом. При этом на поверхности при 200°C протекала реакция по схеме

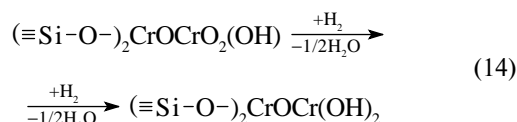


с образованием трехвалентного хрома в составе ФГ.

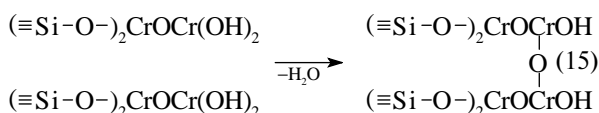
Присоединение второго монослоя осуществляли по реакции продукта Ib с оксохлоридом хрома



Восстановление шестивалентного хрома в полученном продукте IIa водородом по схеме



приводит к увеличению концентрации гидроксильных групп на поверхности, что вызывает конденсацию их у соседних атомов хрома по реакции (продукт IIб)



В дальнейшем процесс МН осуществляют путем многократного чередования реакций, аналогичных (13)–(15). На рис. 2 представлена предполагаемая схема продукта (VIб) после шести циклов МН. При этом наблюдается прямолинейная зависимость уменьшения удельной поверхности образцов с увеличением как концентрации хрома в образцах, так и числа циклов МН (рис. 3). Предложенные схемы реакций (5), (12)–(15) хорошо согласуются с геометрическими соотношениями в образующихся продуктах, связанными с изменением межатомных расстояний на поверхности в процессе МН.

О ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ ХРОМОКСИДНОГО СЛОЯ

Как известно, в зависимости от ориентации кремнекислородных тетраэдров и вследствие их подвижности угол Si–O–Si в силикагеле может изменяться от 180° (тридимит) до 150° (кварц) и даже 130° (в природных силикатах), а расстояние между OH-группами на полностью гидроксильной поверхности составляет 0,3–0,45 нм. При этом гидроксильные группы могут принадлежать двум тетраэдрам, либо имеющим общую вершину (рис. 4, а), либо не имеющим ее (рис. 4, б). Однако такое различие не имеет существенного значения для величины угла Si–O–Si, который близок к 150° (кварц), если принять расстояние между гидроксильными группами $d_{\text{OH-OH}} = 0,3$ нм, а $d_{\text{O-O}} = 0,162$ нм (кварц). Тетраэдрическая молекула CrO_2Cl_2 , в которой расстояние $d_{\text{Cl-Cl}} = 0,354$ нм, взаимодействует с двумя гидроксильными группами силикагеля, среднее расстояние между которыми в исходной матрице составляет 0,30–0,36 нм. Примем

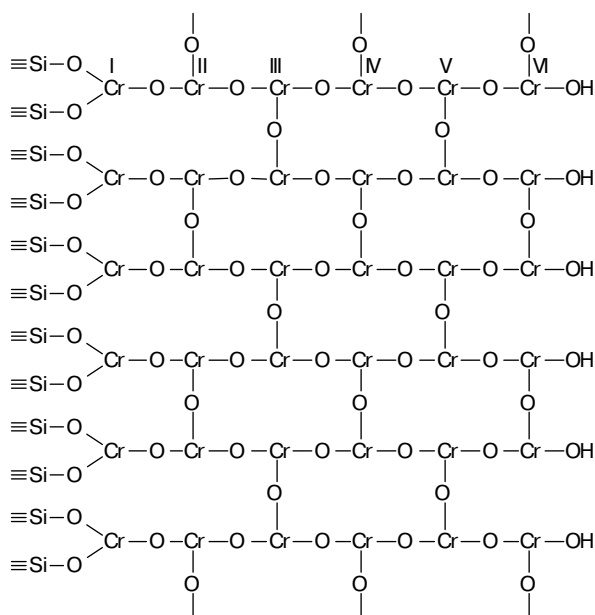


Рис. 2. Химическая сборка продукта шестикратной попеременной обработки силикагеля парами хлористого хрома, воды и водородом (продукт VIб)

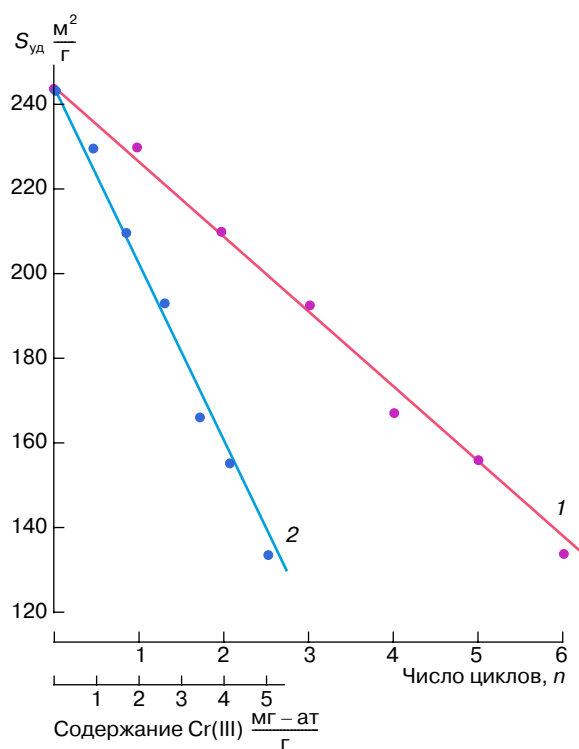


Рис. 3. Изменение удельной поверхности продуктов молекулярного наслаивания хромосидного слоя на силикагеле в зависимости от числа циклов МН (1) и концентрации Cr(III) (2)

расстояние между атомом хрома и кислорода при образовании Si–O–Cr-связи $d_{Cr-O} = 0,175$ нм (расстояние между атомом хрома и мостиковым кислородом O_M в CrO_3). При значении угла O_M-Cr-O_M в группах $(\equiv Si-O-)_2CrO_2$ (рис. 4, в) 113° (равен углу $Cl-Cr-Cl$ в тетраэдре CrO_2Cl_2) $d_{OH-OH} = 0,175 \times 2 \times \sin 56,5^\circ = 0,293$ нм, что близко к величине расстояния на поверхности силикагеля между OH-группами, связанными водородными связями (рис. 4, а, б), то есть происходит незначительное смещение тетраэдров $[SiO_4]$.

Как известно, среднее расстояние d_{Cr-O} в соединениях трехвалентного хрома возрастает по сравнению с соединениями шестивалентного хрома на $0,03-0,04$ нм. Поэтому можно считать, что при восстановлении шестивалентного хрома в группах $(\equiv Si-O-)_2CrO_2$ до трехвалентного с образованием группировок $(\equiv Si-O-)_2CrOH$ расстояние между атомами хрома и кислорода должно увеличиваться до $d_{Cr-O} = 0,175 + 0,035 = 0,210$ нм (как в Cr_2O_3). Если предположить, что атом хрома в группе $(\equiv Si-O-)_2CrOH$ (рис. 4, з) находится в центре равностороннего треугольника с вершинами $[OH, O_M, O_M]$, то расстояние между вершинами кремнекислородных тетраэдров, связанных с хромом, будет равно $d_{OH-OH} = 0,21 \times 2 \times \sin 60^\circ = 0,364$ нм. Таким образом, в процессе восстановления групп $(\equiv Si-O-)_2CrO_2$ тетраэдры $[SiO_4]$ вновь незначительно смещаются.

При дальнейшем расчете геометрических соотношений в процессе наращивания оксидного слоя трехвалентного хрома исходили из предположения, подтвержденного экспериментальными данными, что приращение хрома после второго и последующих циклов МН осуществляется за счет взаимодействия оксохлорида хрома с OH-группами, связанными с атомами хрома предыдущего слоя. Исходя из предложенных допущений и учитывая прямолинейную зависимость между величиной удельной поверхности ($S_{уд}$) и содержанием хрома (C_3) (числом циклов МН) в продуктах (I–VI)б можно считать средние расстояния d_{Cr-Cr} , а также d_{OH-OH} в этих образцах до и после конденсации OH-групп у соседних атомов хрома (табл. 1) по формуле

$$d_{3-3} = \sqrt{\frac{S_{уд}}{\Delta C_3 \cdot N_A}},$$

где N_A – число Авогадро, а ΔC_3 – приращение концентрации хрома или содержание OH-групп в образце.

Как следует из данных табл. 1, в продукте Iб резко возрастают расстояния между соседними OH-группами ($0,633$ нм) по сравнению с исходным силикагелем. Конфигурация образующейся после восстановления $(\equiv Si-O-)_2CrO_2$ группировки (рис. 4, з) не допускает возможности конденсации гидроксидов у соседних атомов хрома. А расстояние $d_{OH-OH} = 0,633$ нм значительно больше, чем $d_{Cl-Cl} = 0,354$ нм в молекуле оксохлорида хрома. Иначе говоря,

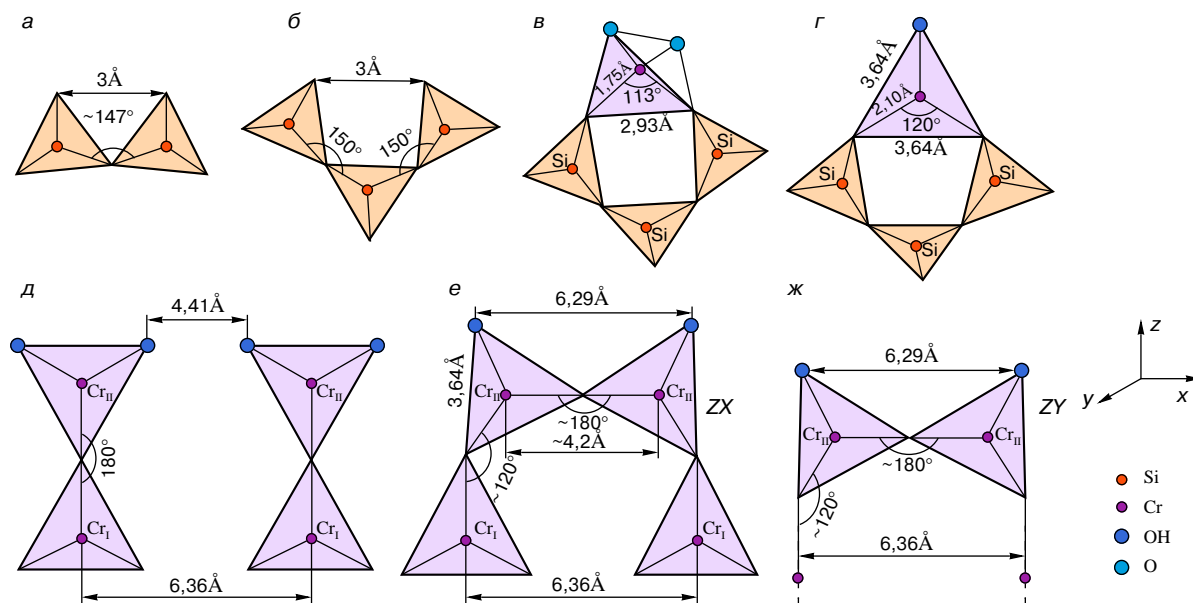


Рис. 4. Расстояния между атомами и функциональными группами в исходном (а, б) и Cr(III) содержащем (в–ж) образцах силикагеля: расположение тетраэдров [SiO₄], имеющих (а) и не имеющих (б) общих вершин; возможное строение групп в продуктах Ia (в) и Ib (г); схемы расположения хромосодержащих групп в продукте IIб до (д) и после конденсации OH-групп (е, ж)

присоединение CrO₂Cl₂ к группам =Cr–OH на поверхности образца Ib возможно лишь за счет одного атома хлора в молекуле оксохлорида.

С образованием продукта IIб на поверхности концентрация гидроксидов возрастает, так как образуются группы –Cr(OH)₂ (см. реакцию (15)). При этом среднее расстояние между соседними OH-группами уменьшается с 0,633 нм (для Ib) до 0,452 нм (для IIб) и далее остается практически постоянным, составляя в среднем 0,441 нм (табл. 1, рис. 4, д). В то же время, как показали экспериментальные данные,

Таблица 1. Расстояния между атомами хрома и гидроксильными группами в продуктах (I–VI)б

Образец	Приращение хрома, ΔСг ммоль/г	Содержание OH групп, ммоль/г	Удельная поверхность, м ² /г	d _{OH–OH} , нм	d _{Cr–Cr} , нм
Исходный		3,46	246	0,344	
Iб	0,95	0,95	229	0,633	0,633
IIб	0,85	1,70	209	0,452	0,640
IIIб	0,79	1,58	193	0,451	0,639
IVб	0,72	1,44	166	0,438	0,622
Vб	0,67	1,34	155	0,438	0,622
VIб	0,61	1,22	133	0,426	0,603

именно с продукта IIб начинается конденсация гидроксидов у соседних атомов хрома.

Рассмотрим возможность протекания этого процесса с точки зрения соответствия межатомных расстояний. На схеме (рис. 4, д, е) сторона равностороннего треугольника представляет собой расстояние d_{O–O} = 0,364 нм при d_{Cr–O} = 0,210 нм и угле OCrO = 120°. Величина d_{Cr–Cr} для Ib и IIб практически одинакова (0,636 нм). Конденсация гидроксидов, расположенных на расстоянии 0,441 нм (рис. 4, д), приводит к образованию группировки со связью Cr_{II}–O–Cr_{II} (рис. 4, е). Если считать, что конфигурация групп [Cr_{II}O_{1/2}(OH)₂] представляет собой плоский треугольник с атомом хрома в центре, то этот треугольник равновероятно может располагаться как в плоскости ZX (рис. 4, е) (в этой плоскости находится и треугольник [Cr_IO_{3/2}] предыдущего монослоя в продукте Ib), так и в плоскости ZY (рис. 4, ж).

Тогда при конденсации OH-групп у соседних атомов хрома происходит сближение треугольников с атомом Cr_{II} в центре в продукте IIб либо в плоскости ZX (рис. 4, е), либо в плоскости ZY (рис. 4, ж), а угол Cr_IOCr_{II} уменьшается со 180° (рис. 4, д) до 120° (рис. 4, е, ж). При этом d_{OH–OH} = 0,629 нм в продукте IIб, что примерно соответствует расстоянию d_{Cr–Cr} в продукте Ib, то есть OH-группы располагаются над атомами хрома предыдущего слоя. Из соображений симметрии при образовании продукта IIIб треугольник с вершинами [O_{1/2}(OH)₂] с атомом хрома Cr_{II} в центре будет, по-видимому, располагаться в плоскости, перпендикулярной той, в которой нахо-

дится группа $[Cr_{II}O_{3/2}]$ в образце Пб. Тогда после конденсации OH-групп строение продукта Пб в зависимости от расположения треугольников с вершинами $[O_{3/2}]$ в продуктах Иб и Пб можно представить в виде схем на рис. 5, а, б, где средние расстояния между OH-группами и атомами хрома, а также углы CrOCr близки к аналогичным значениям в образце Пб. Можно показать, что и в дальнейшем сохраняются одинаковыми средние значения указанных величин, а каждый треугольник с вершинами $[O_{3/2}]$ i -го слоя лежит в плоскости, перпендикулярной подобному треугольнику $(i - 1)$ -слоя, как это видно из рис. 5, в.

Приведенные рассуждения и схемы на рис. 4, 5 позволяют полагать, что по мере наслаивания происходит образование связей Cr—O—Cr между соседними атомами хрома, находящимися как в одной плоскости, так и в параллельных плоскостях, то есть в процессе МН формируется трехмерная оксидная структура трехвалентного хрома, химическая проекция которой представлена на рис. 2. Для создания многокомпонентных монослоев, а также структур с чередующимися слоями заданной химической природы, как следует из рис. 1, б, в и анализа представленных экспериментальных данных, на разных стадиях МН необходимо использовать различные реагенты.

Рассмотренные в статье подходы для реализации метода МН на примере синтеза оксидных структур на поверхности силикагеля могут быть и были реализованы с использованием твердофазных матриц другой химической природы (оксиды алю-

миния, цинка, магния и т.д., карбид кремния, нитрид бора, кремний, арсенид галлия, металлы никель, железо, медь, стекла, полимерные материалы), различной геометрической формы (дисперсные частицы, волокна, пластины, заготовки и изделия сложной конфигурации). При этом были синтезированы не только оксидные, но и сульфидные, углеродные, нитридные, карбидные, металлические моно- и полислои элементов II–VII групп Периодической системы на поверхности различных твердофазных матриц [7–10, 12]. С достаточной степенью обоснованности можно утверждать о возможности создания на принципах метода МН универсальной технологии для получения материалов различного функционального назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц В.Г. Поверхностные фазы и выращивание микроэлектронных структур на кремнии // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 2. С. 107–115.
2. Трубецкой Д.И. Вакуумная микроэлектроника // Там же. № 4. С. 58–65.
3. Демиковский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки: Что это такое? // Там же. № 5. С. 80–86.
4. Шик А.Я. Квантовые нити // Там же. С. 87–92.
5. Белявский Ц.И. Экситоны в низкоразмерных системах // Там же. С. 93–99.
6. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника – основа информационных систем XXI века // Там же. С. 100–104.
7. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1996. 256 с.
8. Кольцов С.И. Химическое конструирование твердых веществ. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1990. 48 с.
9. Малыгин А.А. Химическая сборка материалов с заданными свойствами: Текст лекций. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. 51 с.
10. Алексин А.П. Физико-химические основы субмикронной технологии. М.: МИФИ, 1996. 178 с.
11. Малыгин А.А., Ежовский Ю.К. Оборудование процесса химической сборки материалов: Учеб. пособие. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 96 с.
12. Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 10. С. 1419–1426.

* * *

Анатолий Алексеевич Малыгин, доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии материалов и изделий электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Область научных интересов: химия и технология модифицирования поверхности твердых тел, химическая нанотехнология. Автор и соавтор более 300 научных публикаций, включая пять учебных пособий, монографию, более 60 авторских свидетельств и патентов России.

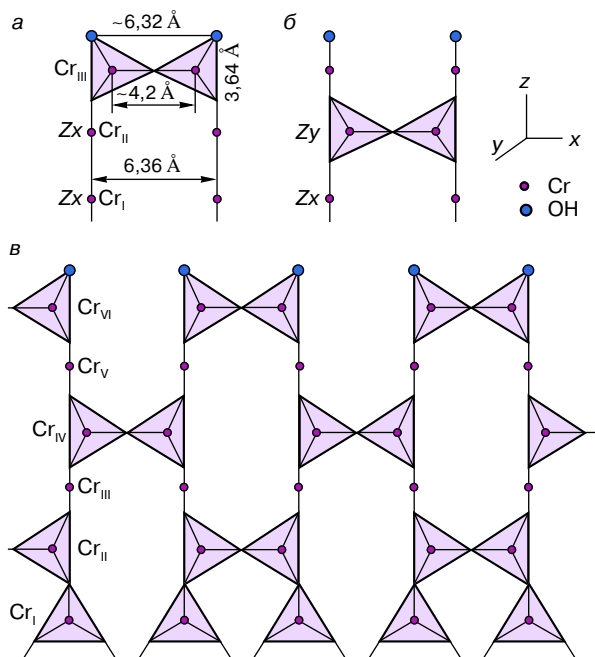


Рис. 5. Геометрические схемы строения поверхности продуктов IIIб (а, б) и VIб (в)