

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**В.З Куцова, Т.В. Котова, Т.А. Аюпова**

**НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

у двох частинах

Затверджено на засіданні Вченої ради академії  
як навчальний посібник

**Дніпропетровськ НМетАУ 2013**

УДК 620.3-03

Куцова В.З., Котова Т.В., Аюпова Т.А. Наноматеріали та нанотехнології. Навч. посібник. У двох частинах. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2013. – 103 с.

В першій частині систематизовано дані про наноструктурні матеріали, розглянуто особливості їх фізичних, хімічних, механічних властивостей. Наведено відомості про структуру наноматеріалів, описано основні технологічні прийоми отримання наноструктурних матеріалів.

В другій частині представлено аналіз застосування наноматеріалів, а також досліджень структурних характеристик і властивостей вуглецевих матеріалів.

Призначений для студентів спеціальності 7.05040301; 8.05040301 – прикладне матеріалознавство.

Іл. 41. Табл. 13. Бібліогр.: 4 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальна за випуск Куцова В.З., д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: Р.П. Дідик, д-р техн. наук, проф. (НГУ)

В.С. Вахрушева, д-р техн. наук, проф. (ПДАБА)

© В.З. Куцова, 2013

© Т.В. Котова, 2013

© Т.А. Аюпова, 2013

## ЗМІСТ

Введення в нанотехнологію	5
Частина 1	
1 Особливості наноструктури	9
1.1. Зерна, шари, включення і пори в консолідованих матеріалах	12
1.2. Дефекти, поверхні розділу, пограничні сегрегації	15
1.3. Структура полімерних і біологічних наноматеріалів. Нанополімерні, супрамолекулярні, нанобіологічні і нанопористі структури	19
1.4. Вуглецеві наноматеріали	
1.5. Тубулярні і луковичні структури	24
2 Властивості наноматеріалів. Розмірні ефекти	27
2.1. Електронна будова	27
2.2. Фазові рівноваги і термодинаміка	30
2.3. Механічні властивості	35
3 Основи технології наноматеріалів	45
3.1. Технологія консолідованих матеріалів. Порошкові технології	45
3.2. Конденсаційний метод	45
3.3. Високоенергетичне подрібнення. Механохімічний синтез	49
3.4. Плазмохімічний синтез	49
3.5. Електричний вибух дротиків	49
3.6. Методи консолідації	49
3.7. Інтенсивна пластична деформація	50
3.8. Кристалізація із аморфного стану, що контролюється	51

## Частина 2

4	Застосування наноматеріалів	52
	4.1. Конструкційні, інструментальні і триботехнічні матеріали	53
	4.2. Електричні і оптичні властивості наноматеріалів	55
	4.3. Магнітні характеристики	59
	4.4. Стабільність. Зростання зерен. Дифузія	61
	4.5. Реакційна здатність. Каталіз	64
	4.6. Пористі матеріали і матеріали зі спеціальними фізико-хімічними властивостями	69
	4.7. Матеріали зі спеціальними фізичними властивостями	70
	4.8. Магнітні матеріали	71
	4.9. Електропровідні матеріали та ізолятори	71
	4.10. Напівпровідники	73
	4.11. Еміттери, транзистори, вимикачі	73
	4.12. Ядерні матеріали	74
	4.13. Медичні та біологічні матеріали	75
	4.14. Мікро- і наноелектромеханічні системи	76
5	Фулерени	78
	5.1. Властивості фулеренів	78
	5.2. Структури на основі фулерену. Потенційні галузі застосування	80
	5.3. Невуглецеві фулерени	84
6	Вуглецеві нанотрубки	81
	6.1. Структура і види вуглецевих нанотрубок	85
	6.2. Топологічні і метричні характеристики нанотрубок	87
	6.3. Властивості вуглецевих нанотрубок і перспективи їх отримання	88
	Тлумачний словник термінів	
	Література	97

## ВВЕДЕННЯ В НАНОТЕХНОЛОГІЮ

Нанотехнологія як наука сформувалась в останні 15-20 років та вивчає об'єкти, розмір яких складає приблизно 0,1-100 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ), це так звані малорозмірні об'єкти. Наноструктурними (нанокристалічними, нанокомпозитними, нанофазними, нановолокнистими) матеріалами прийнято вважати матеріали, основні структурні елементи яких (кристаліти, волокна, шари, пори) не перевищують 100 нм хоча б в одному напрямку.

Завдяки своїм унікальним властивостям наноструктурні матеріали займають провідне місце в сучасному матеріалознавстві.

Термін «нанотехнологія» вперше використаний японським вченим К. Танігучи у 1974 році при обговоренні проблем обробки крихких матеріалів. Принципове значення малорозмірних об'єктів підкреслено нобелівським лауреатом Р. Фейнманом у 1959 році. Р. Фейнман звертав увагу на важливість робіт в області стискування інформації, утворення мініатюрних комп'ютерів, дизайну матеріалів і пристроїв методами молекулярної архітектури. Деякі ідеї Р. Фейнмана розвинуті Е. Дрекслером (Масачусетський технологічний інститут, США).

Концепції наноматеріалів розвивав Г. Глейтер (1989 р.). Він ввів термін «нанокристалічні» матеріали, потім «наноструктурні», «нанофазні», «нанокомпозитні» матеріали.

Головна роль в цих матеріалах відведена поверхням розділу (границям зерен), які дозволяють суттєво змінити властивості твердих тіл шляхом змінення структури та електронної будови, а також за рахунок легування хімічними елементами не залежно від розмірів цих атомів і типу хімічного зв'язку. Глейтером запропонований метод отримання наноматеріалів, який полягає у поєднанні виготовлення ультрадисперсних порошків шляхом випарювання-конденсації з їх наступною *insitu* вакуумною консолідацією при

високому тиску. Це забезпечило отримання дископодібних зразків діаметром до 10-20 мкм і товщиною до 0,1-0,5 мм.

Метод Г. Глейтера використаний у багатьох країнах. В колишньому СРСР одна з перших робіт з'явилась у 1983 році, тобто практично одночасно з роботами Г. Глейтера. Використовуючи метод високого тиску для консолідації ультрадисперсних порошоків нікелю при помірних температурах отримали нанокристалічні зразки, твердість яких більш ніж у два рази перевищувала твердість звичайного полікристалічного нікелю.

Широкий інтерес, який проявляється до наноматеріалів в останній час, обумовлений трьома обставинами.

1. Методи нанотехнології дозволяють отримувати принципово нові пристрої та матеріали з характеристиками, які значно перевершують їх сучасний рівень, що важливо для інтенсивного розвитку багатьох областей техніки, біотехнології, медицини, охорони довкілля, оборони.

2. Нанотехнологія є широким міждисциплінарним напрямом, що об'єднує спеціалістів в області фізики, хімії, матеріалознавства, біології, медицини, технології, наук про Землю, комп'ютерної техніки, економіки, соціології та ін.

3. Вирішування проблем нанотехнології виявило багато «білих плям» як у фундаментальних, так і в технологічних знаннях, що, у свою чергу, сприяло концентрації зусиль науково-інженерної спільноти в цьому напрямку.

У багатьох країнах (США, Росія, Об'єднана Європа, Японія, Китай, а зараз вже і Україна) прийняті національні програми, які передбачають інтенсивний розвиток нанотехнологічних досліджень і розробок.

Пріоритетними напрямками нанотехнологій, які розробляють нові перспективні методи, матеріали, пристрої є:

- молекулярний дизайн матеріалів і речовин із заданими властивостями, який значно перевершує властивості сучасних аналогів;

- нанопроцесори з низьким рівнем енергокористування і суттєво більш високою продуктивністю;
- невеликі за розміром пристрої, що запам'ятовують, з величезним (мультитерабітним) об'ємом пам'яті;
- нові лікарські препарати і методи їх введення (проблеми зверх малих доз та їх адресної доставки);
- нові методи моніторингу довкілля та організму людини з використанням наносенсорів.

За прогнозами аналітиків у 2012-2017 р.р., щорічний ринок продукції нанотехнології складе біля 1 трлн. дол. США, включаючи 340 млрд. дол. у сфері нових матеріалів, які не можуть бути отримані традиційними методами, 300 млрд. дол. в області напівпровідникової промисловості; 180 млрд. дол. в області фармацевтики; 100 млрд. дол. для каталізаторів в нафтохімічній промисловості; 100 млрд. дол. в області охорони довкілля та збереження енергетичних ресурсів; 70 млрд. дол. в області транспорту.

Серед наноматеріалів можна виділити декілька основних різновидів:

- консолідовані наноматеріали;
- нано напівпровідники;
- нанополімери;
- нанобіоматеріали;
- фулерени і тубулярні наноструктури;
- каталізатори;
- нанопористі матеріали і супрамолекулярні структури.

Цей розподіл умовний, оскільки існують, наприклад, гібридні металополімерні чи біополімерні нанокомпозити. В клас наноматеріалів входять як нові (наприклад, нанотрубчаті матеріали, яким дещо більше 20 років), так і старі об'єкти (наприклад, каталізатори і нанопористі матеріали).

1. До консолідованих наноматеріалів відносять компактні, плівки і покриття із металів, сплавів і сполук, які отримують методами порошкової металургії, інтенсивної пластичної деформації, кристалізації із аморфного

стану, що контролюється, і різноманітними способами нанесення плівок і покриттів.

Нанозерна (нанокристаліти) цих матеріалів знаходяться не в ізольованому (у вигляді окремих утворень) чи слабозв'язаному (наночастки з захисними полімерними оболонками) вигляді, а в консолідованому стані. Міцність міжзеренних прошарків в консолідованих матеріалах досить висока.

2. Нанонапівпровідники, нанополімери і нанобіоматеріали можуть бути як в ізольованому, так і частково в консолідованому стані, утворюючи гібридні (змішані) матеріали.

3. Фулерени і тубулярні наноструктури є предметом багаточисленних досліджень, починаючи з 1985 року, коли була ідентифікована алотропічна форма вуглецю – кластери  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , що названі фулеренами (роботи нобелівських лауреатів Н. Крото, Р. Керлу і Р. Смоллі). А в 1991 році японський вчений С. Ішіма виявив вуглецеві нанотрубки в продуктах електродугового випарювання графіту.

4. Нанопористі матеріали характеризуються розміром пор менше 100 нм. У вітчизняній та закордонній літературі для цих матеріалів зустрічаються і інші назви: мікропористі (розмір пор менше 2 нм), мезопористі (розмір пор 2-5 нм) і макропористі (пори більше 5 мкм).

5. Каталізатори – об'єкти, що давно досліджені і широко використовуються.

6. Супрамолекулярні структури – це наноструктури, які отримують в результаті так званого нековалентного синтезу з утворенням слабких (ван-дер-ваальсових, водневих та ін.) зв'язків між молекулами та їх ансамблями.

Зазначені види наноматеріалів відрізняються як за технологією виготовлення, так і за функціональними ознаками, їх об'єднує тільки характерний малий розмір часток, зерен, трубок, пор, що визначає структуру і властивості. Мінімальний розмір структурних елементів складає  $(0,1-1,0) \times 10^{-9}$  нм, тобто відповідає розмірам окремих атомів і молекул, максимальний розмір – 100 нм – встановлений умовно.



Існує думка, що верхня межа (чи максимальний розмір елементів) нанокристалічного стану повинен бути зв'язаним з будь-яким характерним фізичним параметром – довжиною вільного пробігу носію, діаметром петлі Франка-Ріда для ковзання дислокацій, розміром домена чи доменної стінки, довжиною хвилі електрона де Бройля. Однак, для різних речовин ці параметри різні, відповідно, і верхня межа може бути різною.

Велике розповсюдження отримали терміни з приставкою «нано»: нанотехнологія, наноелектроніка, нанохімія.

Поняття «нанотехнологія» прийнято визначати як вміння цілеспрямовано утворювати і використовувати матеріали, пристрої і системи, структурні елементи яких мають розмір приблизно 1-100 нм. Наука про малорозмірні об'єкти (nanoscience) – це сукупність знань про властивості речовин та явищ в нанометровому масштабі.

Наночастки чи нанопорошки – це малорозмірні тверді речовини, геометричний розмір яких змінюється від десятих долей до 100 нм. Поняття «наночастки» і «нанопорошки» перекриваються. Але «наночастки» – це ізольовані частки, а «нанопорошки» – сукупність твердих наночасток (від 0,001 мкм до  $10^3$  мкм, які знаходяться у зіткненні). Із зменшенням розміру наночастки переходять в кластери, які містять від 10 до декількох тисяч атомів (до 2000-10000 атомів). До наночасток відносять і напівпровідникові квантові точки.

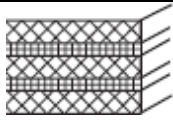
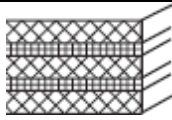
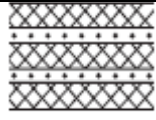
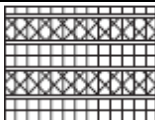


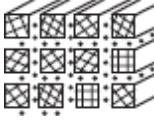




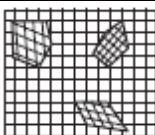
# 1. ОСОБЛИВОСТІ НАНОСТРУКТУРИ

Властивості наноматеріалів, їх експлуатаційні характеристики визначаються їх структурою, вивчення якої є однією з важливіших задач наноструктурного матеріалознавства.

Класифікація основних типів структур неpolімерних наноматеріалів запропонована Г. Глейтером (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація консолідованих наноматеріалів за складом, розподілом та формою структурних складових

Форма	Одно- фазний склад	Багатофазний склад		
		Статистичний розподіл		Матричний розподіл
		Ідентичні границі	Неідентичні границі	
Пластинчаста				
Стовбчаста				
Рівновісна				

За хімічним складом та розподілом фаз можна виділити чотири типи структури: однофазні, статистично багатофазні з ідентичними та неідентичними поверхнями розділу, та матричні багатофазні.

Також виділяють три типи структури за формою: пластинчаста, стовбчаста, та структура, яка містить рівновісні включення. Ця класифікація враховує можливість сегрегацій на міжкристалічних границях (ідентичні та неідентичні поверхні розділу). Реальне різноманіття структурних типів може

бути і більш широким за рахунок змішаних варіантів, наявності пористості, трубчатих і луковичних структур, полімерних складових. Найбільш розповсюдженими є одно- і багатофазні матричні та статистичні об'єкти, стовбчасті і багат шарові структури, які характерні у більшості випадків для плівок (рис. 1.1; 1.2).

Для структури наноматеріалів характерна велика кількість поверхонь розділу (міжзеренних границь і потрійних стиків – ліній зустрічі трьох зерен) (рис. 1.3).

Із рис. 1.3 виходить, що суттєва доля ( $V_{\text{П.Р.}}$ ) поверхонь розділу (декілька процентів) відповідає розміру зерна  $L < 10$  нм; при  $L \leq 10$  нм доля  $V_{\text{П.Р.}}$  складає вже декілька десятків процентів, причому в цьому інтервалі значень  $L$  доля потрійних стиків значно зростає. Доля поверхонь розділу в загальному об'ємі матеріалу приблизно дорівнює  $3 S/L$ , де при  $S \approx 1$  нм доля  $V_{\text{П.Р.}} = 50\%$  досягається при  $L = 6$  нм. Зростання долі поверхонь розділу зі зменшенням розміру зерен – один із факторів, які визначають нерівноважний стан наноматеріалів за рахунок збільшення надлишкової вільної поверхневої енергії. Значення міжфазної і граничної поверхневої енергії наноматеріалів можуть відрізнитися від значень для звичайних крупнокристалічних матеріалів. Однак, експериментальні дані про енергетичні характеристики поверхонь розділу в наноматеріалах практично відсутні. Основні методи отримання консолідованих наноматеріалів представлені в табл. 1.2.

### 1.1. Зерна, шари, включення і пори в консолідованих матеріалах

Основний елемент структури консолідованих наноматеріалів – зерно чи кристаліт. Це області когерентного розсіювання рентгенівських променів чи нейтронів. Звичайно для однофазних систем зерно має розміри до 2-3 нм.

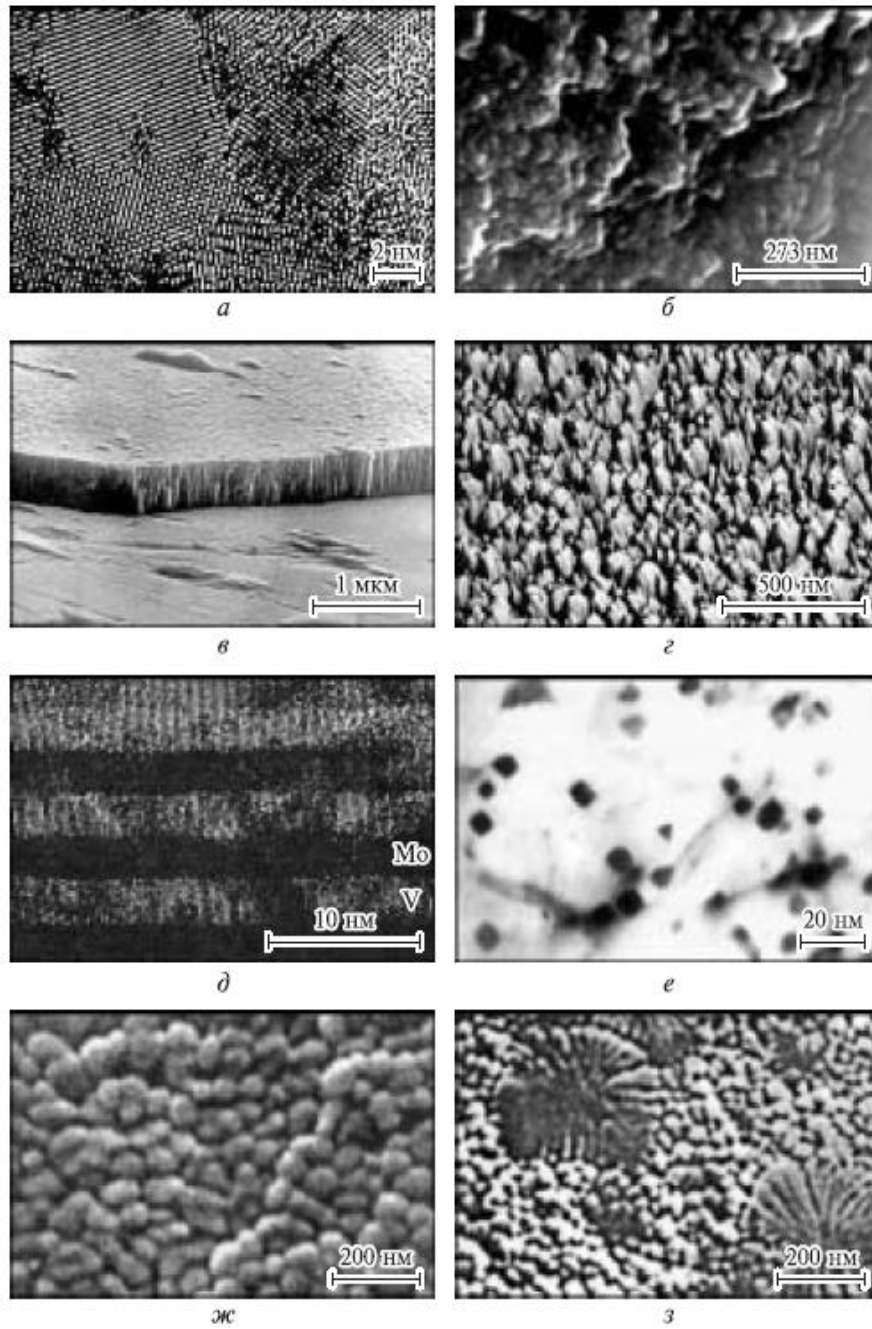


Рис. 1.1. Мікрофотографії наноструктур:

а – компакт Pd; б – компакт TiN; в – злам плівки TiN; г – поверхня плівки TiN; д – багатошарова плівка (надрешітка) Mo-V; е – загартований із рідкого стану сплав Al-Pb (10%); ж, з – відповідно коміркова та дендритно-коміркова структура сплаву Fe-Si, загартованого із рідкого стану

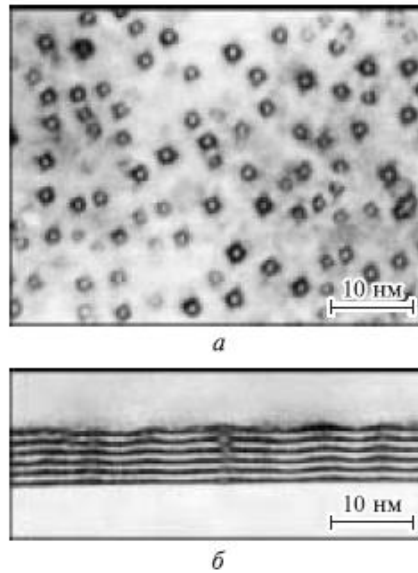


Рис. 1.2. Електронно-мікроскопічне зображення квантових точок InGaAs (а), сформованих на поверхні епітаксціальних шарів GaAs(б)

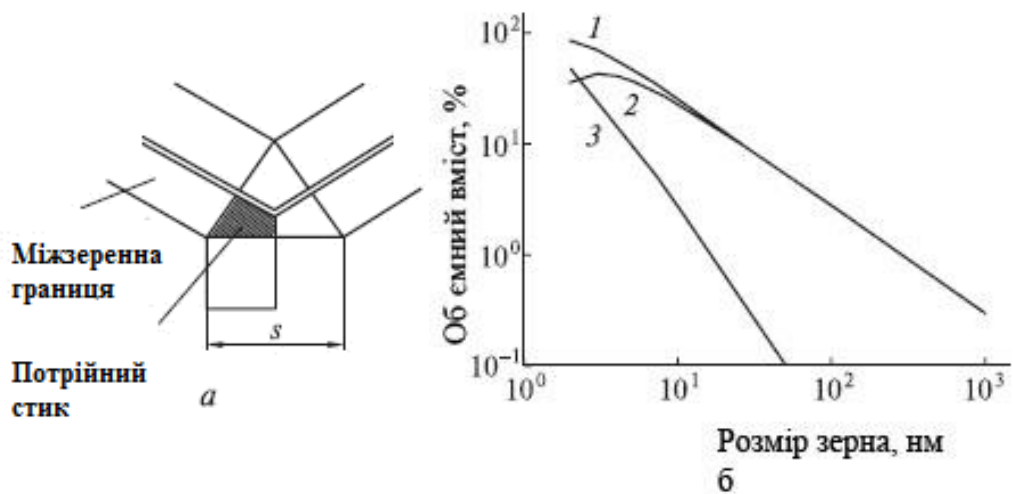


Рис. 1.3. Схема потрійного стику (а) і вплив розміру зерна (б) на загальну долю поверхонь розділу (1), долю міжзеренних границь (2) і потрійних стиків (3) при  $s = 1$  нм

Для різних кристалографічних напрямів розмір зерен може бути неоднаковим, що відображає роль текстури, тобто переважно орієнтованого розташування зерен. Це особливо часто спостерігається при інтенсивній пластичній деформації, а також при отриманні плівок. Для дослідження текстури наноструктурних об'єктів використовують рентгеноструктурний аналіз (РСА). Окрім РСА, важливу інформацію про форму і розмір зерен можна отримати за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень.

Висока роздільна здатність ПЕМ виявляє типову смугасту структуру (так званий «муаровий узор» із атомних площин), яка характерна для кристалічного стану, хоч окремі ділянки з розмитим зображенням і порушенням смугастості можна віднести до аморфних областей (рис. 1.1, а).

Таблиця 1.2.

Основні методи отримання консолідованих наноматеріалів

Метод	Варіант методу	Об'єкти
Порошкова технологія	Газофазне осадження і компактування (метод Глейтера) Звичайне пресування і спікання Електророзрядне спікання. Гаряча обробка тиском (гаряче пресування, ковка, екструзія)	Метали, сплави, сполуки
Інтенсивна пластична деформація	Деформація крученням при високому тиску Рівноканальне кутове пресування Обробка тиском багат шарових композитів Фазовий наклеп	Метали і сплави
Кристалізація із аморфного стану, яка контролюється	Кристалізація при звичайному тиску Кристалізація при підвищеному тиску	Аморфні речовини
Технологія плівок та покриттів	Хімічне осадження із газової фази Фізичне осадження із газової фази Електроосадження Золь-гель технологія	Метали, сплави, сполуки

Враховуючи малий розмір зерен в цих плівках (декілька нанометрів) і звертаючи увагу на вплив розміру зерна, параметра структури, на загальну долю поверхонь розділу, долю міжзеренних границь і потрійних стиків, встановлено, що доля поверхні розділу, де атоми знаходяться у впорядкованому стані (близькому до аморфного), може бути значною, і наявність аморфних складових закономірна. Зерна розміром менше 1-2 нм повинні ізольовано розташовуватись в аморфній матриці. В кристаліті розміром 1 нм розміщені всього  $8(2^3)$  елементарних комірок, тобто їх можна розглядати як своєрідні кластерні консолідовані матеріали.

В багат шарових наноструктурних плівках (їх також називають надрешітками, які характеризуються кроком  $\lambda$ -сумою товщин індивідуальних шарів) спостерігають монокристалічні шари у випадку гарного (когерентного) спряження параметрів кристалічних решіток (рис. 1.1, д). Це так зване пошарове зростання плівок за механізмом Франка-Ван дер Мерве. Морфологічні особливості островкового механізму зростання плівок при відсутності когерентності між плівкою та підложкою (механізм зростання плівок за Фольмером-Вебером) чітко простежується при дослідженні зламів за допомогою скануючого електронного мікроскопу (рис. 1.1, в) і поверхні з використанням атомно-силового мікроскопу (рис. 1.1, г). Комбінований механізм зростання плівок, виявлений мікроскопом високої роздільної здатності ПЕМ на напівпровідникових гетероструктурах In-GaS. Чотириохкутові включення – це «квантові точки» (атомні островки, в межах яких природа носіїв залишається сталою), що розташовані між шарами арсеніду галію (рис. 1.2.).

Розмір часток і їх розподіл за розмірами приведено на рис. 1.4 і отримано методом електронної мікроскопії і РСА (рис. 1.5). Метод РСА дозволяє отримати більш усереднену картину. Спостерігаються випадки бімодального розподілу часток за розмірами: на графіку розподілу спостерігається не один, а два максимуми. Вивчення розподілу зерен за розмірами важливо для уточнення характеру співвідношень властивість – параметри структури.

Кількість крупних зерен в структурі може бути малим, а їх об'ємна доля може бути значною, і це необхідно враховувати при аналізі властивостей наноматеріалів. Розподіл зерен за розмірами відображає технологічні особливості отримання наноматеріалів і визначає їх термічну стабільність. Якщо для ультрадисперсного порошку, який отриманий методом випарювання-конденсації, спостерігається нормальний розподіл часток за розмірами, то це свідчить про зростання часток шляхом приєднання одиночних атомів (конденсаційний механізм), а при логарифмічному нормальному розподілі превалює коалесційний механізм, коли зростання часток здійснюється за рахунок їх об'єднання. Наявність широкого розподілу зерен за розмірами в наноматеріалах – передумова для інтенсивного збільшення розміру зерен при нагріванні, оскільки великі зерна в структурі є як би зародками для аномального зростання за рахунок поглинання ними дрібних зерен.

Методи ПЕМ і РСА – основні методи вивчення структури наноматеріалів. Але використовують і інші фізичні методи: рамановську спектроскопію (визначення діаметра графітових нанотрубок), мессбауеровську спектроскопію (вимірювання кластерів заліза за інтенсивністю ліній спектра), рентгенівську абсорбційну спектроскопію, малокутове розсіяння рентгенівських променів і нейтронів (для оцінки розподілу наночасток і нанопор за розмірами).

Для вивчення топографії поверхні плівок і зламів використовують скануючий електронний мікроскоп та атомно-силовий мікроскоп.

Для отримання достовірних результатів про розміри кристалітів необхідно використовувати декілька (принаймні два) незалежних метода.

## 1.2. Дефекти, поверхні розділу, пограничні сегрегації

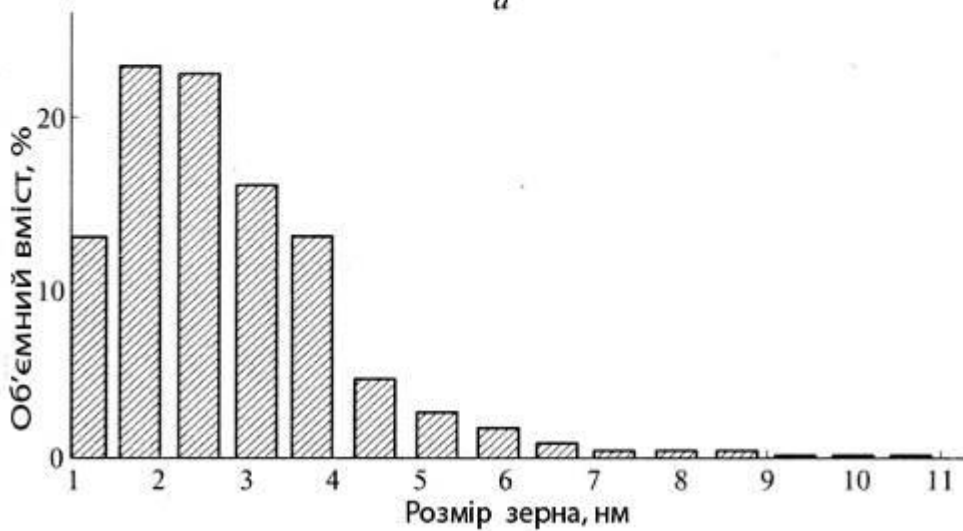
Як і у випадку звичайних дефектів в твердих тілах, для наноматеріалів розрізняють нульмірні, одномірні, двомірні і трьохмірні дефекти (відповідно вакансії і міжвузлові атоми, дислокації, поверхні розділу, порожнини та



нанопори). В квантових малорозмірних структурах аналізують відповідно квантові точки, ями, проволоки, стінки та інші дефекти.



*a*



*б*

Рис. 1.4. Темнопольне зображення плівки Ti (B, N) (а), отриманої магнетронним розпиленням, і розподіл зерен за розмірами (б). Зображення отримано за допомогою мікроскопу високої роздільної здатності

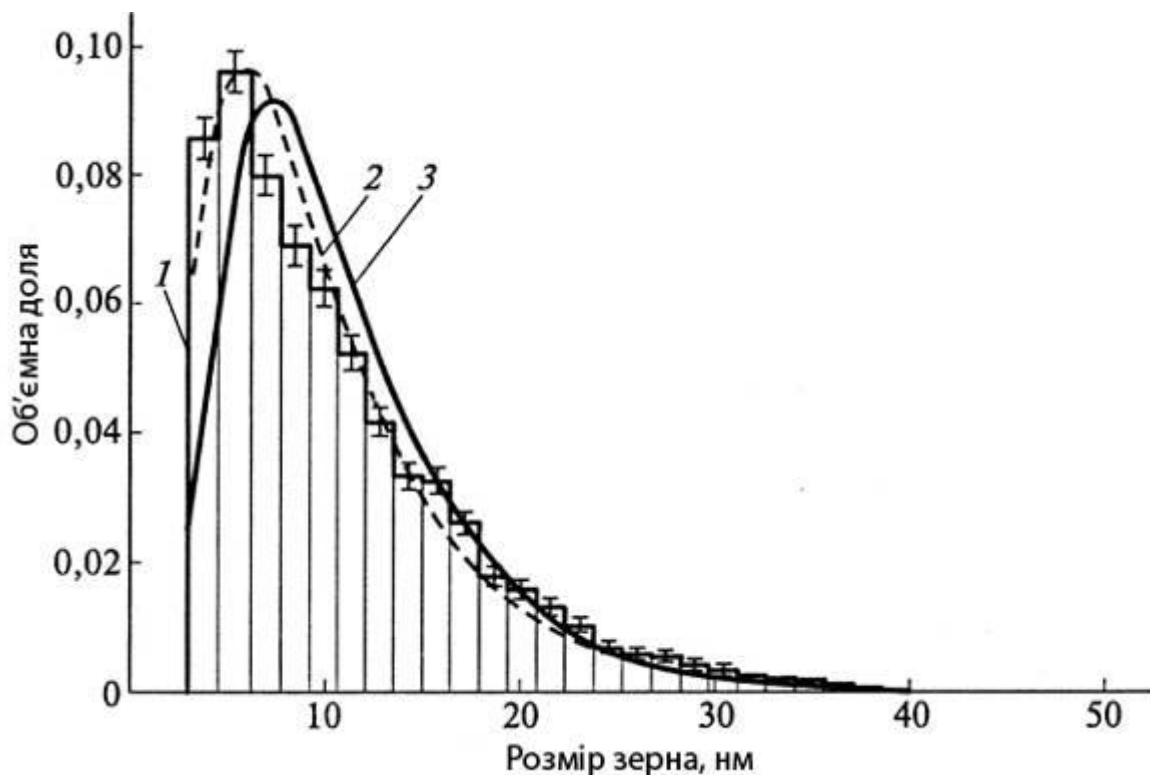


Рис. 1.5. Щільність розподілу зерен наноструктурного зразку паладію за розмірами: 1 – дані, отримані за допомогою ПЕМ; 2 – логарифмічно-нормальний розподіл даних, отриманих за допомогою ПЕМ; 3 – логарифмічно-нормальний розподіл результатів рентгеноструктурного аналізу

Багато малорозмірних об'єктів (кластери, нитковидні кристали – «вуси») практично бездефектні, що підтверджується високими показниками міцності «вусів», які порівнюються з теоретичними оцінками. Концентрація теплових (рівновісних) вакансій на один атом для більшості металів при температурі плавлення складає приблизно  $10^{-4}$ , тобто один незаповнений вузол на 10000 атомів.

Для міді, енергія утворення вакансій якої складає 110 кДж на один атом, концентрація вакансій на один атом при кімнатній температурі зникаюче мала ( $\sim 10^{-20}$ , тобто одна вакансія на  $1 \text{ мм}^3$ ). Таким чином, для наноб'єктів, які складаються із декількох тисяч атомів, навіть при температурі плавлення, не

кажучи вже про кімнатну температуру, рівноважні точкові дефекти практично відсутні.

Специфічна і поведінка дислокацій в малорозмірних об'єктах. З однієї сторони, розмір кристалітів часто є меншим, ніж характерний розмір петлі Франка-Ріда:

$$l_{\text{ФР}} = Gb / \tau_{\text{КР}},$$

де  $G$  – модуль зсуву;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\tau_{\text{КР}}$  – критична напруга зсуву.

При звичайних значеннях  $G / \tau_{\text{КР}} \approx 10^2 - 10^4$  і  $b \approx 0,2$  нм розмір  $l_{\text{ФР}} \sim 20 \div 2000$  нм і розмноження дислокацій за допомогою цих джерел не відбувається. З іншої сторони, дислокації в малих зернах і частках знаходяться під дією конфігураційних сил (сил зображення), які обумовлені наявністю границь розділу і вільних поверхонь. Сили зображення як би видавлюють дислокації із об'єму нанокристала, чому перешкоджають сили тертя в кристалічних ґратах ( $\tau_{\text{ПН}}$  – сила Пайерлса-Набарро). Із врахуванням дії конфігураційних сил і сил тертя ґрат характерний масштаб стійкості дислокацій  $L$  в нанокристаллах може бути представлений у вигляді наступного співвідношення:

$$L^* = aGb / (2\tau_{\text{ПН}}),$$

де  $a = (0,1-1,0)$  – коефіцієнт, який залежить від геометрії дислокацій.

При розмірі кристалітів менше  $L^*$  ймовірність існування в них дислокацій мала. Для крайових дислокацій в міді, алюмінії, нікелі, залізі, нітриді титану TiN параметр  $L^*$  складає 25, 10, 5, 2, 1 нм відповідно.

Дислокації всередині зерен наноматеріалів зустрічаються не часто; в основному наведені вище оцінки  $L^*$  підтверджуються експериментально. Більш часто дислокації спостерігаються на поверхнях розділу. Це так звані дислокації невідповідності і зернограничні дислокації. Особливо велика щільність дислокацій в наноматеріалах, що отримані методом інтенсивної пластичної деформації, розмір кристалітів в останніх не нижче 70-100 нм, тобто заздалегідь

вище  $L^*$ . Щільність дислокацій в першому приближенні може бути оцінена по уширенню рентгенівських піків, яке відображає не тільки вплив розміру кристалітів, але і наявність в структурі мікрвикривлень. Ці дефекти кристалічної будови, у тому числі і дислокації, виникають в процесі отримання матеріалів в результаті зміщення атомів із вузлів кристалічних ґрат. Для хаотично розподілених дислокацій їх щільність  $\gamma_d$  пов'язана з розміром мікрвикривлень  $\varepsilon$  наступним співвідношенням:

$$\gamma_d = 3,5(\varepsilon^2)^{1/2} / (Lb).$$

Наприклад, при інтенсивній пластичній деформації крученням щільність дислокацій в міді може складати біля  $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Для багатьох наноматеріалів відмічено суттєве підвищення значення  $(\varepsilon^2)^{1/2}$  зі зменшенням розміру кристалітів.

Мікрвикривлення, які спостерігаються в структурі нанокристалітів, можуть чинити вплив на фізичні властивості наноматеріалів. В табл. 1.3 наведені фізичні властивості плівок міді, які виготовлені методом магнітного розпилення.

Аналіз даних табл. 1.3 свідчить, що зі збільшенням величини нанозерна зменшуються мікронапруги  $(\varepsilon^2)^{1/2}$ , коефіцієнт термічного розширення  $\alpha_1 \times 10^6$ ,  $\text{K}^{-1}$ , а значення дебаєвської характеристичної температури  $\theta_D$  зростають.

Період решітки наноматеріалів часто відрізняється від такого ж для звичайних полі- і монокристалічних матеріалів. Змінення періодів ґрат нанооб'єктів наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.3.

Фізичні властивості плівок міді товщиною 4 мкм, які виготовлені методом магнетронного розпилення

Умови відпалу	L, нм		$(\varepsilon^2)^{1/2}$ , %	$\alpha_1 \times 10^6$ , $K^{-1}$	$\theta_D$ , К
	РСА	ПЕМ			
Вихідний зразок	$10 \pm 5$	14	$0,242 \pm 0,006$	$0,1656 \pm 0,25$	$279 \pm 3$
T = 373 К t = 10 мин	$10 \pm 4$	14	$0,206 \pm 0,007$	$0,1599 \pm 0,20$	$282 \pm 2$
T = 373 К t = 30 мин	$10 \pm 3$	15	$0,163 \pm 0,005$	$0,1540 \pm 0,18$	$286 \pm 2$
T = 383 К t = 30 мин	$12 \pm 4$	16	$0,141 \pm 0,006$	$0,1496 \pm 0,24$	$307 \pm 3$
T = 773 К t = 40 мин	Крупнозерниста структура		0	$0,1414 \pm 0,15$	$324 \pm 3$

Дані табл. 1.4 свідчать, що для всіх речовин, окрім Pd, спостерігається зростання періоду a і зменшення періоду c, а також значне зростання статистичної складової фактора Дебая-Уоллера ( $\Delta B_s$ , %), яка відображає зміщення від положення рівноваги, тобто дефектність в цілому. За даними табл. 1.4, об'єм кристалічної комірки зростає зі зменшенням розміру кристалітів. Однак, існують і протилежні дані: зменшення періоду ґрат і відповідно об'єму елементарної комірки зі зниженням розміру кристалітів (наприклад, ультра- і дисперсний порошок Ti-N).

Відносно природи міжкристалічних границь в наноматеріалах існують різні думки. Так, Г. Глейтер по відношенню до об'єктів, в яких об'ємна доля поверхонь розділу достатньо велика ( $L < 7-8$  нм), висунув ідею про газоподібні границі, тобто повністю знепорядковані границі. Це положення ґрунтувалось на визначенні координаційного числа (тобто числа найближчих сусідів) для нанокристалічного Pd за даними різних методів (дифузне розсіяння

рентгенівських променів, мессбауеровська спектроскопія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія). Однак, багато дослідників, спираючись на дані ПЕМ, вважають, що структура міжкристалітних границь в наноматеріалах і структура звичайних полікристалічних об'єктів практично не відрізняються. Тобто зустрічаються як малокутові границі (розорієнтація менше  $10^\circ$ ), так і великокутові границі різних типів.

Таблиця 1.4.

Змінення періодів ґрат нанооб'єктів

Об'єкт	Структура	Метод отримання	Розмір зерна, нм	$\Delta a, \%$	$\Delta c, \%$	$\Delta V_s, \%$
Сг	ОЦК	Метод Глейтера	11	+0,04	-	230
Fe	ОЦК	Подрібнення	8	+0,09	-	110
Су	ГЦК	ШД	85	$\sim 0$	-	100
Су	ГЦК	Подрібнення	11	+0,06	-	-
Су	ГЦК	Електроосадження	27	+0,06	-	-
Рd	ГЦК	Метод Глейтера	8	-0,04	-	220
Si	А	Подрібнення	8	+0,2	-	-
Ge	А	Подрібнення	4	+0,2	-	-
Se	Т	КАС	13	+0,15	-0,12	900
Se	Т	Подрібнення	14	+0,15	-0,01	-
Ni <sub>3</sub> P	ОЦТ	КАС	7	+0,21	-0,13	-
Fe <sub>2</sub> В	ОЦТ	КАС	23	+0,20	-0,23	-

*Примітка:* ОЦК – об’ємноцентрована кубічна; ГЦК – гранецентрована кубічна; А – алмазоподібна; Т – тригональна; ОЦТ – об’ємноцентрована тетрагональна; ПД – інтенсивна пластична деформація; КАС – кристалізація із аморфного стану.

Інтенсивна пластична деформація (особливо у варіанті кручення) приводить до переважного утворення великокутових границь, тобто суттєво розорієнтованих і нерівноважних поверхней розділу.

До особливостей структури наноматеріалів слід віднести наявність вільного об’єму. В нанокристалічних зразках нікелю і золота зафіксований вільний об’єм чи пористість, що дорівнює 1,5-7,0%. Складовими вільного об’єму є несучільності на поверхнях розділу. На рис. 1.6 приведені аморфні прошарки на границях розділу в наноматеріалах на основі нітрида і карбіда кремнію.

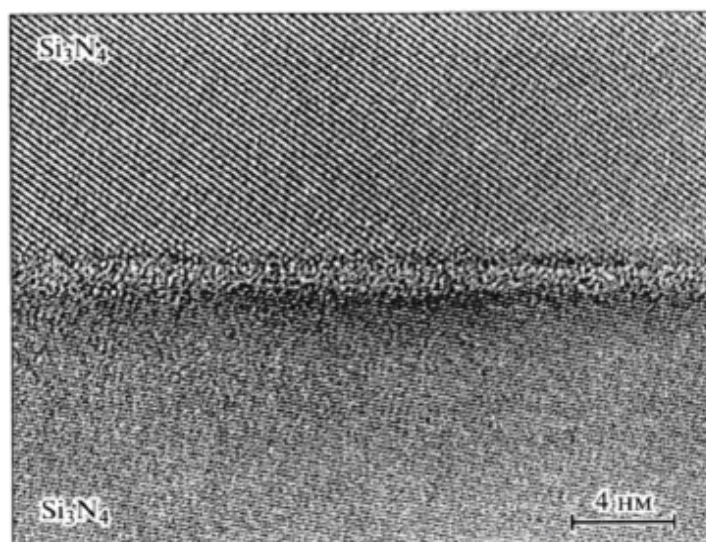
### 1.3. Структура полімерних і біологічних наноматеріалів. Нанополімерні, супрамолекулярні нанобіологічні і нанопористі структури

В структурі полімерів, які кристалізуються із розплавів чи розчинів, спостерігаються ламелі – гнучкі макромолекули, що складаються подібно до гармошки і розділяються шарами аморфного полімера, який не кристалізувався.

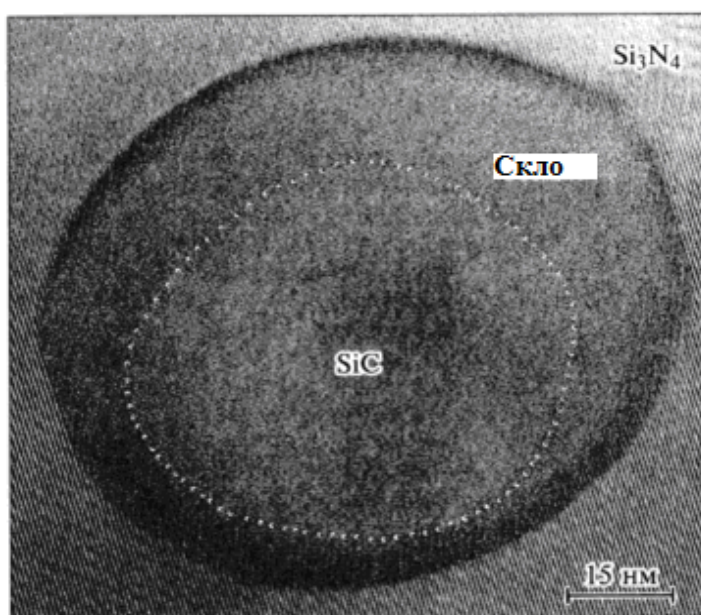
Товщина ламелей складає приблизно 10-20 нм, а довжина доходить до декількох сотен нанометрів. В залежності від умов кристалізації можуть утворюватись «пачки» ламельних структур (наприклад, в поліетилені), голчасті утворення (наприклад, в полібутені). В багатокомпонентних полімерних системах кристали складових компонентів розташовані відповідним чином в аморфній матриці чи утворюють роздільні сферолітні структури. На рис. 1.7 показана еволюція структур в так званих блок-сополімерах в системах полістирол-полібутадиєн, полістирол-поліметилметакрилат при змінненні складу.

Макромолекули блок-сополімерів складаються із монополімерних блоків, що чергуються та відрізняються за складом чи будовою. Таким чином, надмолекулярна структура багатьох полімерів, які частково закристалізувались, є нанокристалічною. Структура нанополімерних наносистем може являти собою полімерну матрицю з металічними наночастками. Існують різні типи полімерних макромолекул: лінійні, розгалужені, зшиті, дендримірні. У випадку дендримірів ( $d = 4-15$  нм), які характеризуються древоподібною розгалуженою структурою, що виходить із одного центра, металічні наночастки можуть бути розташовані всередині, де існують порожнини – своєрідні «молекулярні контейнери». Саме таким чином формуються наноккомпозити на основі поліамідаміна і наночасток міді.





*a*



*б*

Рис. 1.6. Аморфні прошарки на границях розділу в наноматеріалах на основі нітрида і карбіда кремнію: а – міжкристалічна границя в матричній фазі (активуюча спікання добавка  $Y_2O_3$  (6%) –  $Al_2O_3$  (2%)); б – міжфазна границя в композиті  $Si_3N_4$ –  $SiC$  (активуюча добавка  $Y_2O_3$  (9%))

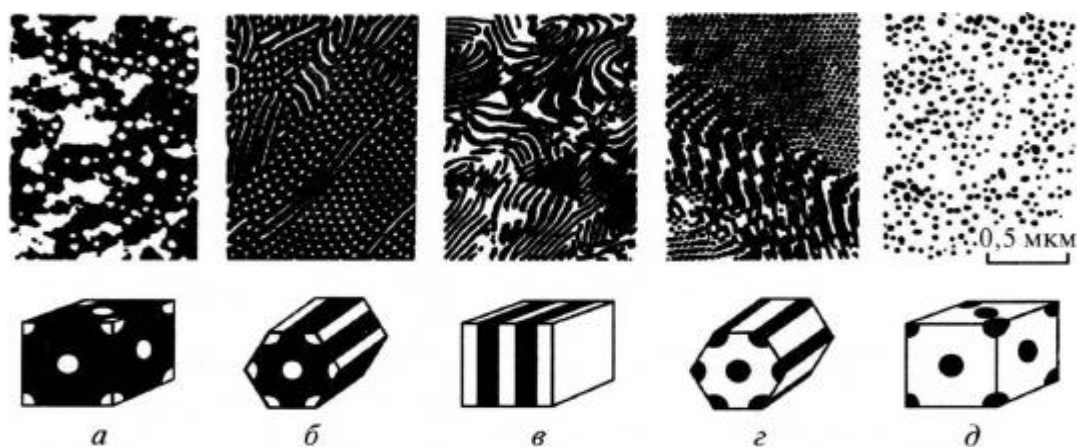


Рис. 1.7. Електронні мікрофотографії зразків сополімерів, які складаються із блоків полістирола і полібутадієна, при вмісті полістирола менше 15% (а), 15-35% (б), 35-65% (в), 65-85% (г), більше 85 % (д). Схематично показано розподіл компонентів в просторових ґратах

Топографія поверхні багатьох блок-сополімерів характеризується правильною періодичністю, що використовується для підготовки шаблонів, які призначені для отримання напівпровідникових і металічних дротів. Наприклад, температурна обробка наночасток золота розміром 3 нм, що напилений на поверхню полімерного шаблону, призводить до їх спікання з утворенням протяжних нанодротів.

До полімерних нанокомпозитів тісно примикають супрамолекулярні структури, в яких основну роль відіграють вже не молекули, а їх ансамблі, які пов'язані через ван-дер-ваальсові і електростатичні сили, а також водневі зв'язки.

Виявлені супрамолекулярні структури з різною архітектурою: жорсткі стрижні, двомірні, трьохмірні фрагменти, лінійні полімерні супермолекули, дендримери, що самозбираються, арбороли та споріднені їм структури, супермолекулярна кросс-полімерізація.

В супрамолекулярних матеріалах металічні іони зв'язуються і направляються за рахунок органічних лігандів. Обидва компоненти надають структурам різноманітні фотохімічні, електрохімічні та інші властивості.

Самозбиранням можливо отримувати трьохмірні структури типу рамок, решіток, сходів (рис. 1.8).

Нанотехнологія взагалі і супрамолекулярний синтез зокрема ввели в обіг нові поняття, які мають відношення до наноструктури:

- рецептори і субстрати – компоненти супрамолекулярних ансамблів;
- з'єднання типу гість - господар - об'єкти нанокомпозитів;
- шаблонування – генерирування архітектури часток чи пор для наступного самозбирання.
- самозбирання – спонтанна асоціація декількох чи багатьох компонентів, яка приводить до виникнення ансамблів у вигляді шарів, плівок, мембран та ін.;
- самоорганізація – впорядкована самоасоціація (колективна поведінка), яка приводить до виникнення далекого порядку в розташуванні асоціатів.

Природно, що варіанти структур гібридних наноматеріалів, тобто композитів, які складаються із пари (чи більше) неорганічних, органічних і біологічних (білки, ДНК (дезоксирибонуклеїнова кислота)) компонентів дуже різноманітні. ДНК являє собою особливий інтерес: молекула ДНК – це довга дволанцюгова спіраль, яка складається із антипаралельних ниток, зв'язаних водневими зв'язками. У складі ДНК чотири будівельних блока: аденін, цитрин, гуанін і тимін. Взаємодія блоків різних ланцюгів здійснюється через водневі зв'язки. Вільні кінці ДНК в генній інженерії називаються «липкими кінцями», вони забезпечують можливість подальшого нарощування розгалужених структур шляхом самозбирання. На рис. 1.9 приведена розгалужена молекула ДНК і утворення двомірної решітки із хрестоподібних структур, з'єднаних «липкими кінцями». Гостями в утворених порожнинах можуть бути як макромолекули, так і металічні наночастки чи нанодроти.

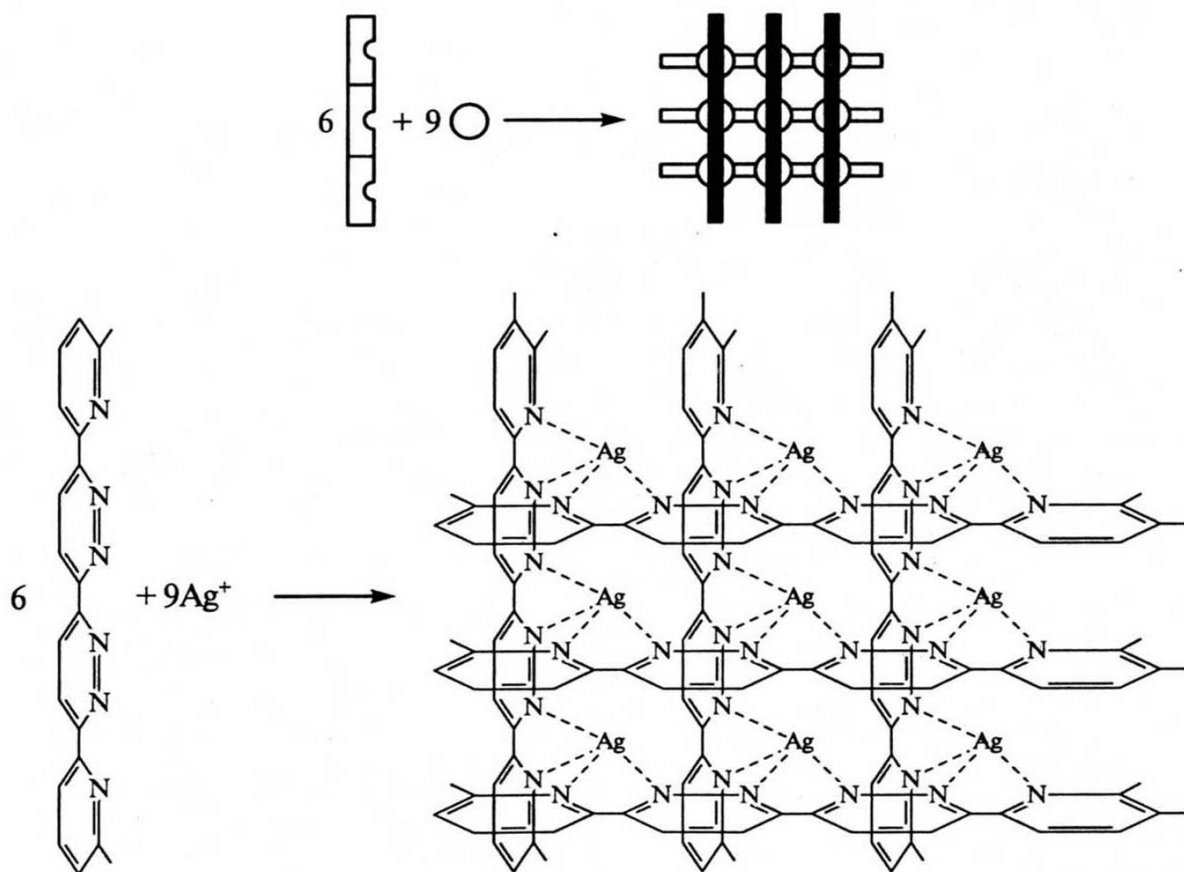


Рис. 1.8. Схема самозбирання ґрат із шести лінійних молекул і дев'яти іонів срібла

В якості основи (субстрата, «господаря») часто використовують природні і штучні нанопористі структури (у тому числі і шаруваті) на основі силікатів, глини, полімерів та інших матеріалів, у порожнинах яких можуть бути розташовані металічні і неметалічні наночастки, а також молекулярні ансамблі. Наприклад, на рис. 1.10 показані електронні мікрофотографії матеріалу МСМ-41 з порами різного діаметру (2-10 нм).

#### 1.4. Вуглецеві наноматеріали

Вуглецевими наноструктурами вважають вуглецеві наноматеріали, у яких хоч один із розмірів менше 100 нм.

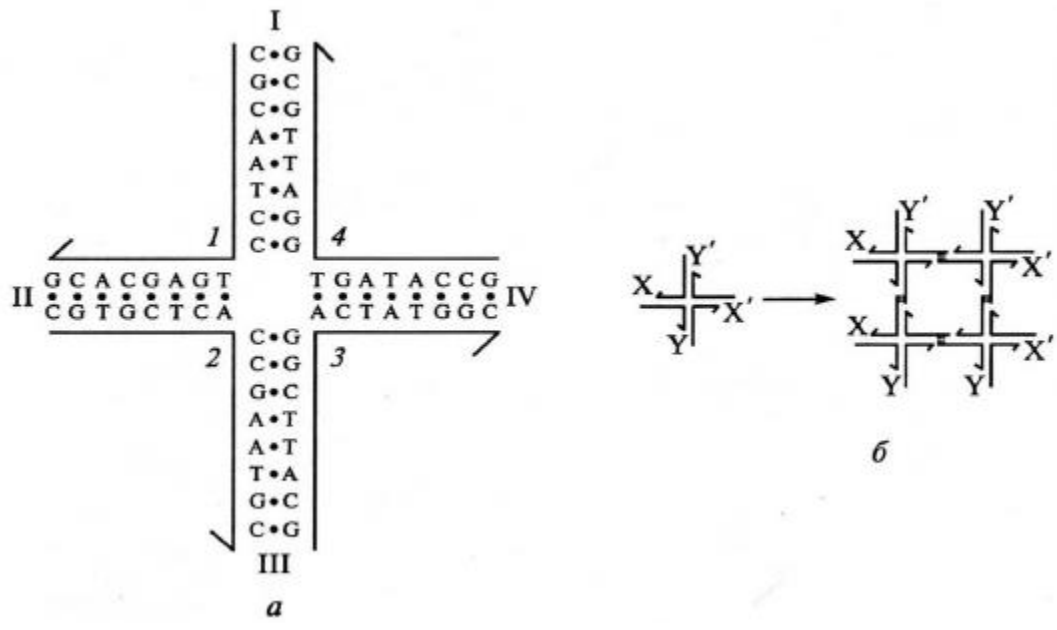


Рис. 1.9. Розгалужена молекула ДНК (а) і утворення двомірних ґрат (б) із хрестоподібних структур, з'єднаних «липкими кінцями»  $X$  і  $Y$  ( $X'$ ,  $Y'$  – комплементарні кінці. Азотисті підстави: А – аденін, С – цитозин, G – гуанін, Т – тимін. Комбінації чотирьох ниток ДНК (1-4) утворюють чотири відгалуження (I-IV). Полярність ниток вказана стрілками

Нанорозмірні вуглецеві матеріали охоплюють весь спектр розмірностей: нуль мірні (фулерени, алмазні кластери), одномірні (нанотрубки), двомірні (графітні листи, алмазні нанопластинки) і трьохмірні структури (нанокристалічні алмазні плівки, фулерити). Таке різноманіття вуглецевих наноструктур можливо через здатність вуглецю до різних типів гібридизації.

Розміри кристалітів і пор, а також структури класичних вуглецевих наноматеріалів формуються переважно природою, але тільки деякі серед них є нанорозмірними.

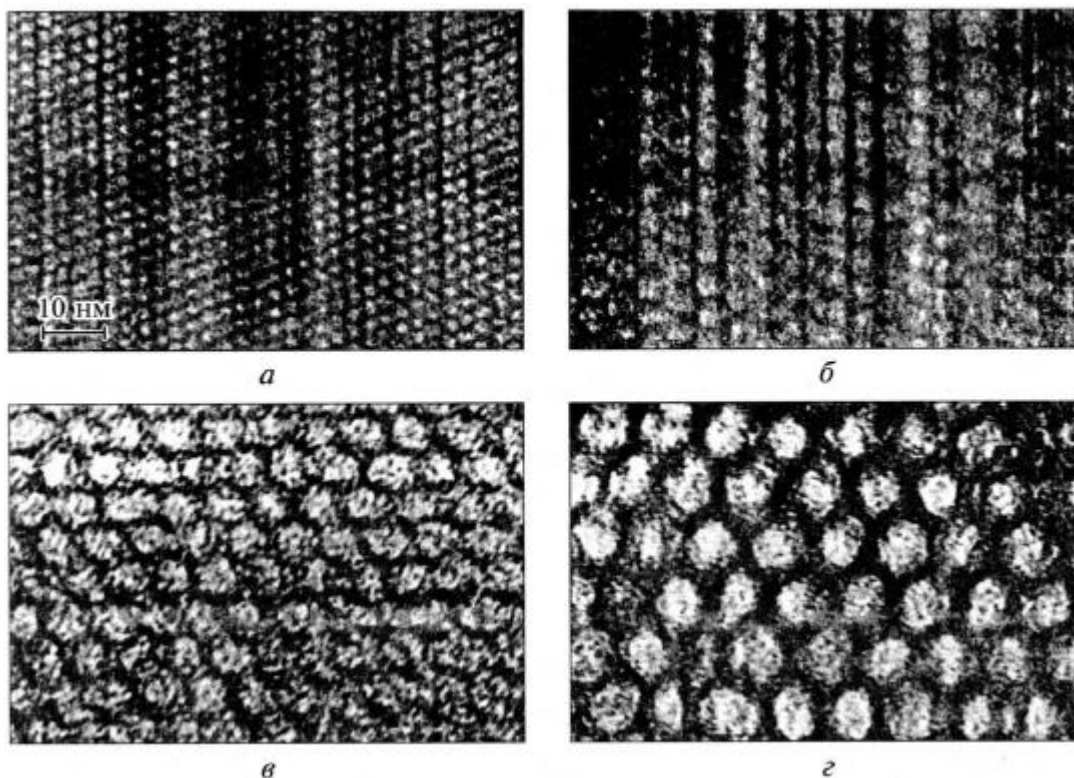


Рис. 1.10. Електронні мікрофотографії матеріалу МСМ-41 з порами діаметром 2 (а), 4 (б), 6,5 (в), 10 (г) нм

### 1.5. Тубулярні і луковичні структури

В теперішній час відомі не тільки вуглецеві нанотрубки і нанолуковиці, але і аналогічні структури для інших сполук (BN, MoS<sub>2</sub> та ін.) і декількох металів. На рис. 1.11 показані схеми трубок, які утворюються в результаті згортання смуг атомних сіток графіту (графенів) в безшовні циліндри. Важлива структурна характеристика нанотрубок – спіралеvidність (англо-мовн. хіральність), яка визначається взаємною орієнтацією гексагональної графітової сітки, по відношенню до подовжньої осі нанотрубки. Для одношарових трубок розрізняють три можливих варіанта згортання:

– гофр (чи крісло) – дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно осі трубки;

– зиг-заг – дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі трубки;

– спіралевидний (хіральний) – кожна пара сторін шестикутників орієнтована до осі трубки під кутом, відмінним від 0 до 90°.

Трубки можуть бути і багат шаровими, тобто можуть складатись із декількох коаксіальних циліндрів (рис. 1.11). Внутрішній діаметр трубок змінюється від декількох часток нанометра до декількох нанометрів. Відстань між сусідніми шарами вуглецю в графені дорівнює 0,34 нм, а відстань між атомами вуглецю – 0,142 нм; теоретично мінімальний діаметр вуглецевої нанотрубки повинен складати близько 0,7 нм. Довжина нанотрубок може досягати декількох мікрометрів і більше. Кінці трубок після синтезу закриті напівсферичними чи конічними «шапочками», в структурі яких окрім шестикутових конфігурацій містяться також п'ятикутові. Багат шарові утворення можуть також мати округлу форму (оніони), що в перетині нагадують луковицю (рис. 1.12).

Внутрішні порожнини нанотрубок та їх зростків можуть бути заповнені різними речовинами, що значно розширює можливості реалізації різних властивостей в системах типу «гість-господар».



Рис. 1.11. Будова багат шарових трубок:

а – «російська матрьошка»; б – рулон; в – пап'є-маше

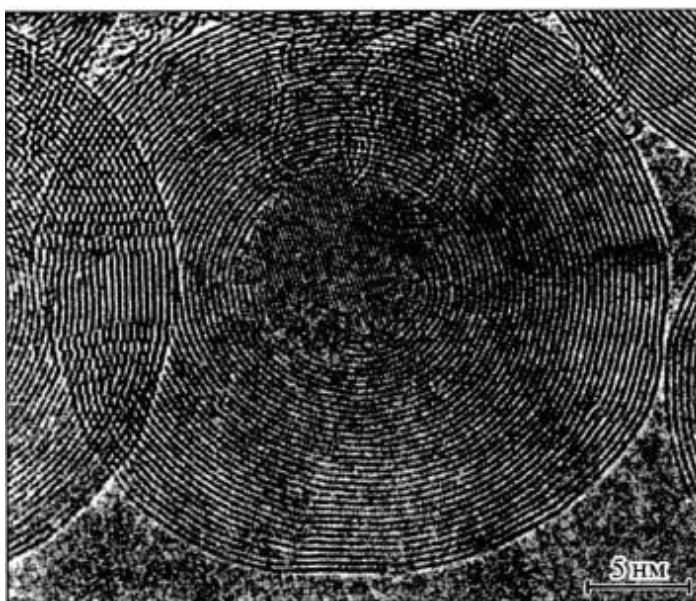


Рис. 1.12. Електронна мікрофотографія фулеренової луковиці, яка містить в центрі нанокристаліт алмазу



## 2. ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ. РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ

Властивості матеріалів суттєво залежать від розмірів їх структурних елементів.

Основні особливості проявлення розмірних ефектів в наноматеріалах можуть бути сформульовані наступним чином:

- зі зменшенням розміру зерна значно зростає роль поверхонь розділу;
- властивості поверхонь розділу в нанометровому інтервалі і для звичайних крупнокристалічних матеріалів можуть відрізнятися; різноманіття поверхонь розділу в нанокомпозитах, які об'єднують неорганічні та органічні компоненти, може бути дуже значним;
- зменшення розміру кристалітів може бути співставлено з характерними розмірами деяких фізичних явищ (наприклад, з довжиною вільного пробігу носіїв в процесі переносу);
- розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантовий характер, тобто розмір зерна співставлений з довжиною хвилі де Бройля.

Окрім розміру кристалітів, значний вплив чинить склад і розподіл основних компонентів і домішок, вміст дефектів і наявність залишкових напруг, наявність нерівновісних і аморфних фаз.

### 2.1. Електронна будова

Квантові розмірні ефекти починають чинити вплив на електронні властивості наноматеріалів у випадку, коли розмір області локалізації вільних носіїв заряду співставлений з довжиною хвилі де Бройля  $\lambda_B$ :

$$\lambda_B \sim \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}, \text{ де}$$

$m^*$  – ефективна маса електронів,  $E$  – енергія носіїв,  $h$  – стала Планка.

Для металів довжина хвилі де Бройля складає 0,1-1,0 нм, тобто вплив розміру зерна нанометалів на їх електронні властивості може проявлятися тільки для дуже малих кристалітів чи в дуже тонких плівках. Для напівметалів (Bi) і напівпровідників (ZnSb), які відрізняються малим значенням як ефективної маси ( $m \sim 1,01 m_0$ ), так і енергії носіїв ( $E \sim 0,1$  eV), значення  $\lambda_B$  складає біля 10 нм, тобто виявлення квантових ефектів для цього типу наноматеріалів значне.

Квантові ефекти спостерігаються і при досягненні розмірів, співставлених з радіусом інших квазічастинок, що може проявлятися в оптичних і магнітних властивостях речовини.

На відміну від металів і напівпровідників, в яких енергія міжатомної взаємодії велика і макроскопічні кристали розглядаються як окремі молекули, для молекулярних і ван-дер-ваальсових кристалів, енергія зв'язку і взаємодія між ближчими сусідами яких невеликі, електронні властивості слабо залежать від розміру часток.

Для макроскопічних кристалів характерна квадратична залежність щільності електронних станів  $N(E)$  від енергії. Зменшення областей локалізації електронів ажно розміру  $\lambda_B$  в одному, двох або трьох напрямках супроводжується зміненням характеру залежностей щільності електронних станів від енергії  $N(E) = f(E)$  (рис. 2.1) для трьохмірних, двомірних, одномірних і нульмірних структур.

Дво-, одно- і нульмірні структури називаються квантовими ямами (quantumwells), квантовими дротами (quantumwires) і квантовими точками (quantumdots). У межах дво-, однорозмірних структур вільний рух носіїв заряду є двомірним і одномірним. В «квантових точках» енергетичний спектр електронів «квантується» в трьох вимірюваннях і являє собою набір дискретних рівней, які розділені зонами заборонених станів. Напівпровідникові гетероструктури з квантовими точками завдяки унікальним фізичним властивостям відіграють важливішу роль в розвитку сучасної електроніки.

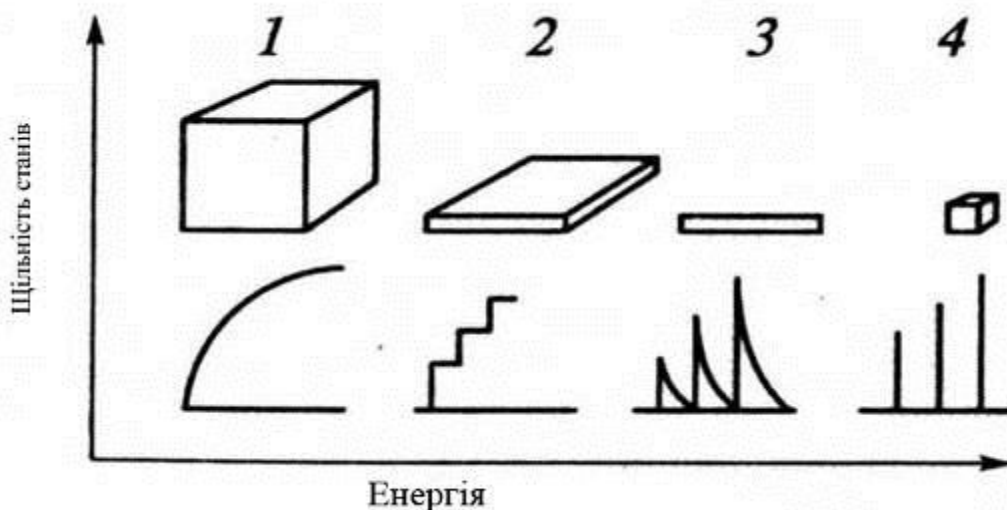


Рис.

2.1. Залежність щільності електронних станів від енергії для трьохмірних (1), двомірних (2), одномірних (3) і нульмірних (4) структур

Перехід від крупнокристалічних напівпровідників до наноструктур супроводжується збільшенням ширини забороненої зони: зростає нижній дозволений рівень енергії в зоні провідності, а верхній енергетичний рівень у валентній зоні знижується. Наприклад, для звичайного крупнозернистого селеніда кадмію (CdSe) ширина забороненої зони складає 1,8 eV, а для наночасток розміром 3,0-3,5 і 1,0-1,2 нм ширина забороненої зони збільшується відповідно до 2,3-3,0 eV, що приводить до змінення оптичних та інших властивостей. На рис. 2.2 показани спектри поглинання нанокристалів CdSe і залежність енергії максимуму смуги поглинання від радіуса нанокристалів. Зі зменшенням розміру кристала смуга поглинання зсувається в область великих енергій. Зменшення розміру кристалітів приводить до зсуву спектрів люмінесценції в короткохвильову область (ZnO, ZnS, CdS, CdSe). Особливістю проявлення квантових ефектів є немонотонна залежність електричних властивостей наноматеріалів від розмірів кристалітів.

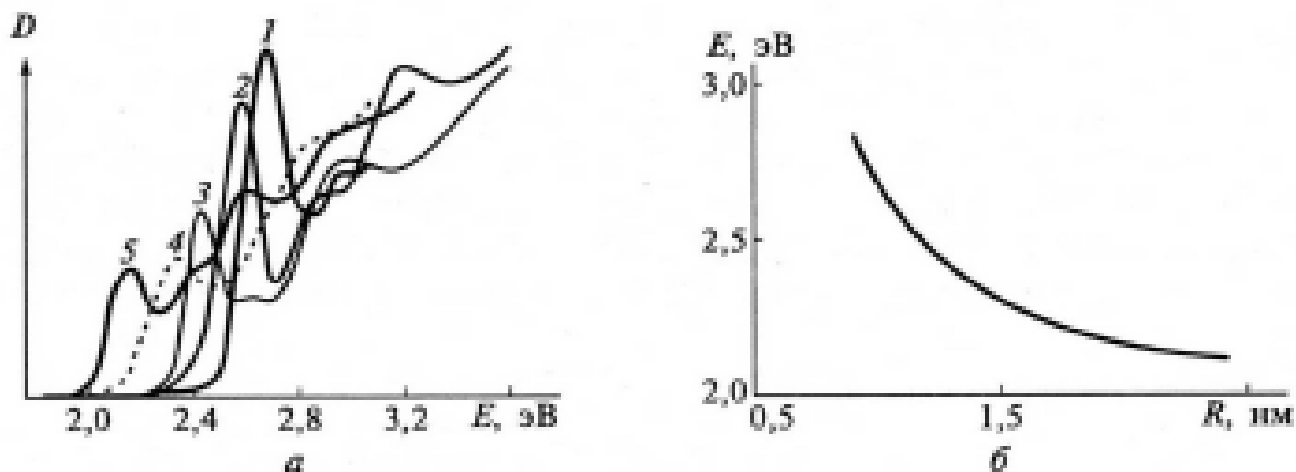


Рис. 2.2. Оптичні властивості нанокристалів CdSe: а – спектри поглинання кристалів радіусом  $R = 1,05$  (1),  $1,15$  (2),  $1,35$  (3),  $1,5$  (4),  $2,0$  (5) нм; б – залежність енергії максимуму смуги поглинання від радіусу нанокристалу

Таким чином, цілком ймовірноможливість змінення (модифікації) електронних властивостей наноматеріалів в зрівнянні з крупнокристалічними напівпровідниками.

Різноманітнівзаємозв'язки між особливостями структури і електронною будовою виявлені для вуглецевих та інших трубчатих структур. У випадку одношарових вуглецевих трубок зигзагоподібні трубки мають металеву провідність, а всі спіралеподібні (хіральні) трубки є напівпровідниками, для яких ширина забороненої зони корелює з радіусом трубок.

Наноконпозити можуть складатись із різно заряджених кристалітів (рис. 2.3).

За схемою а в структурі представлені р- і п- кристаліти (діркові і електронні напівпровідники). За схемою б характерна наявність фаз з різною енергією Фермі; схема в зумовлює наявність металів і напівпровідників. Змінення заряду поверхні розділу ( і відповідно змінення електронної будови) може бути здійснено накладенням зовнішнього електричного поля. При цьому з'являється надлишковий заряд, а також змінюється взаємна розчинність і фізико-хімічні властивості.

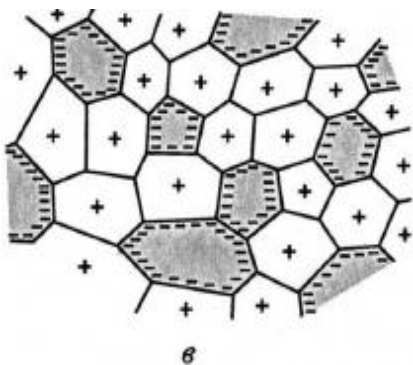
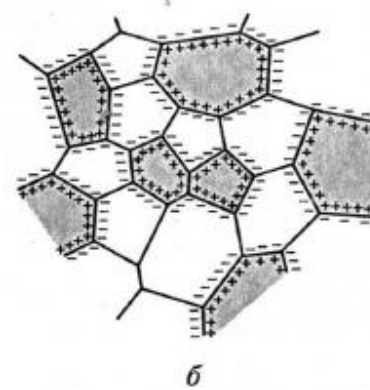
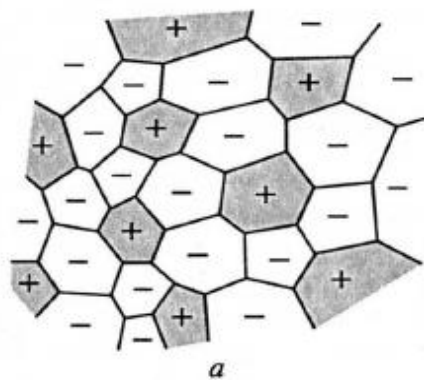


Рис. 2.3. Схеми структури нанокмпозитів, які містять фази різного заряду: а – напівпровідникові діркові (+) і електронні (-) кристаліти; б – металічні кристаліти з різною енергією Фермі; в – металічні (-) і напівпровідникові (+) кристаліти

## 2.2. Фазові рівноваги і термодинаміка

Переважаюча більшість наноматеріалів є нерівноважними.

Відхилення від рівноваги зумовлено наступними причинами:

- велика кількість поверхонь розділу, що обумовлює надлишкову вільну поверхневу енергію;
- наявність в структурі нерівноважних фаз, пересичених твердих розчинів, пограничних сегрегацій, пор і міжзеренних несучільностей;
- надлишкова концентрація дефектів кристалічної будови;
- наявність надлишкових напруг, пов'язаних з умовами отримання.

Спостерігається зміння термодинамічних властивостей наноматеріалів:

- поверхневий натяг на границях зерен  $\sigma_{sv}$  зрівнянні з крупнокристалічними матеріалами дещо знижується зі зменшенням розміру зерен, при цьому деформаційні викривлення також зменшуються (табл. 2.1).

– теплові ефекти ( $\Delta H$ , мДж) для наноматеріалів ( $L_0 = 5$  нм) в зрівнянні зі звичайними об'єктами ( $L_0 = 5$  мкм, 5 мм) значно зростають (табл. 2.2).

Теплові ефекти і твердість за Віккерсом порошка срібла, який отриманий пресуванням при високому тиску 2,8 ГПа ( $L \sim 60$  нм), в зрівнянні з крупнокристалічним сріблом значно зростають. Теплові ефекти наноматеріалів – ентальпія ( $\Delta H_0$ ) і ентропія ( $\Delta S_0$ ) – зростають за рахунок ентальпії поверхні розділу.

Надлишок вільної енергії в наноматеріалах зумовлює наявність в останніх метастабільних структур, що особливо характерно для об'єктів, що отримані плівковими технологіями. Утворення пересичених твердих розчинів і сполук зафіксовано в системах Fe-Cu, Fe-Ni, Fe-Ti, Fe-Al, Fe-Ag, W-Cu, Ni-Al, TiN-TiB<sub>2</sub>, TiN-AlN, NbN-AlN. Встановлено суттєве розчинення компонентів один у одному при розмірах кристалітів 2-50 нм.

Для багатьох нітридів, карбідів, боридів (TiN, TiB<sub>2</sub>) перехід в нанокристалічний стан супроводжується розширенням областей гомогенності.

Встановлено значні відмінності в поведінці водню в аморфних і нанокристалічних металах, сплавах і сполуках в зрівнянні зі звичайними полікристалічними об'єктами. Абсорбція водню інтерметалідом FeTi в аморфному, нано- і крупнокристалічному стані відбувається по-різному (рис. 2.4). Для наноб'єктів спостерігається збільшення розчинності водню в області твердого розчину, звуження двофазної області та змінення рівноважного тиску; для аморфних зразків – значне змінення фазових рівноваг.

Насичення нанокристалічного паладію воднем (рис. 2.5) приводить до розширення однофазних областей діаграми, звуження двофазної області і зниження критичної температури розпаду  $T_C$ . Для крупнокристалічного паладію  $T_C = 570$  К, для нанокристалічного ( $L = 8-10$  нм)  $T_C = 435$  К. Зниження розміру кристалітів приводить до зменшення енергії змішення в системі Pd-H<sub>2</sub> на 25 %.

Таблиця 2.1.

Змінення поверхневого натягу на границях зерен деяких наноматеріалів

Об'єкт	Метод вивчення	L, нм	$\sigma_s$ , Дж / м <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub>	Рекристалізація	34-76	1,28-1,75
Pt	Рекристалізація	8-50	1,00-1,10
Cu	Рекристалізація	40-300	~ 0,72
Ni-P	Кристалізація	6,5-60	0,16-0,47
Se	Кристалізація	9-22	0,27-0,32

## Максимальні теплові ефекти при відпалі

$L_0$ , нм	Об'єм приграничних областей, %	Площа приграничних областей, $m^2$	$\Delta H$ , мДж	$\Delta H / \Delta t$ , мДж/с
5	50	3,39	339	3,39
$5 \times 10^3$	0,1	$6,8 \times 10^{-3}$	0,68	$6,8 \times 10^{-3}$
$5 \times 10^6$	$10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-6}$

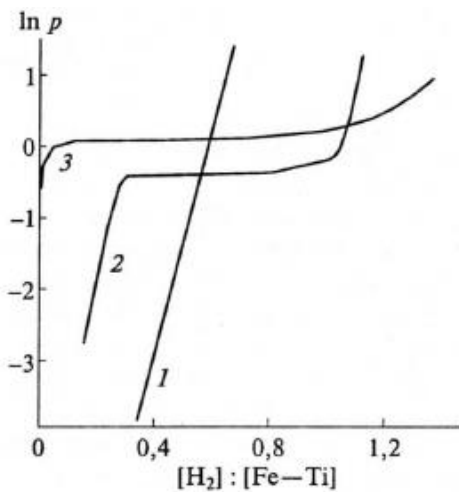


Рис. 2.4. Ізотерми абсорбції водню в системі FeTi–H<sub>2</sub> при температурі 20°C: 1 – аморфний зразок; 2 – нанозразок ( $L \sim 5$  нм); 3 – плавлений інтерметалід

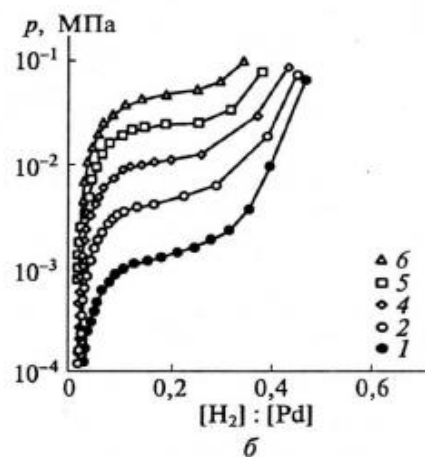
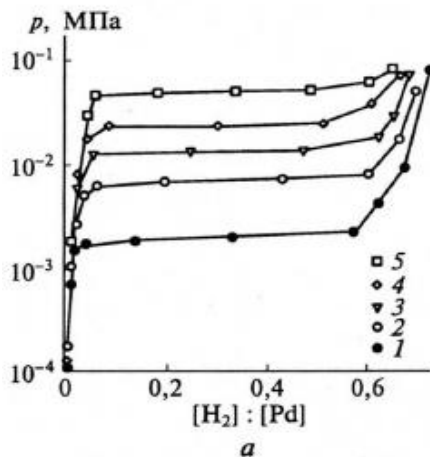


Рис. 2.5. Ізотерми абсорбції водню крупнокристалічним (а) і нанокристалічним (б) паладієм при температурі  $T = 298$  (1), 323 (2), 338 (3), 353 (4), 373 (5), 398 (6) К



Вказані ефекти пояснюються підвищенням розчинності водню, пов'язаним із збільшенням кількості можливих місць для розміщення водню в ґратах (включаючи дефекти), чи підвищеною абсорбцією водню в примежових областях, тобто підвищеною абсорбцією меж.

Розрахунковими методами визначена евтектична температура в простих системах (типу TiN-AlN) різної дисперсності (табл. 2.3, 2.4).

Зі зменшенням розміру часток евтектична температура суттєво знижується.

Зі зменшенням розміру часток бажано утворення фаз з меншою поверхневою енергією, тобто з більш щільною упаковкою. Отже, фазові переходи гексагональних і особливо об'ємноцентрованих структур в гранецентровані спостерігаються при зменшенні розміру часток. Подібні фазові переходи зафіксовані в тугоплавких металах з ОЦК структурою (Nb,Mo,W,Ta) і гексагональних щільноупакованих структурах рідкоземельних металів (Gd,Y,Tb,Dy).

Температури фазових перетворень модифікацій одна в іншу зростають зі зменшенням розміру часток (рис. 2.6).

Таким же чином зростають значення тиску, при яких відбуваються фазові переходи один в інший зі зменшенням розміру зерна.

Дослідження мартенситних перетворень в ряді сплавів Fe і Ti показало, що зменшення розміру кристалітів (15-25 мкм) супроводжується пригніченням мартенситних переходів. Зі зменшенням діаметра зерна розмір критичного зародку для мартенситного перетворення стає більшим, ніж розмір кристалітів.

Таблиця 2.3.

Значення евтектичної температури  $T_E$  для псевдобінарної евтектичної системи TiN-AlN в залежності від дисперсності компонентів\*

Дисперсний компонент	L, нм	$T_E$ , К
TiN	200	2660
	100	2610
	20	2160
AlN	200	2710
	100	2690
	20	2565
TiN, AlN	200	2650
	100	2590
	20	2110

\*– для крупнозернистих зразків  $T_E = 2715$  К.

Таблиця 2.4.

Значення евтектичної температури для псевдобінарних систем TiC-TiB<sub>2</sub>, TiN- TiB<sub>2</sub> при різній дисперсності одного із компонентів\*

L, нм	TiC (TiN)-TiB <sub>2</sub> (дисп.)	TiB <sub>2</sub> - TiC (TiN) (дисп.)
200	45	35
100	90	70
20	450	350
10	900	700

\*- для крупнозернистих зразків TiC-TiB<sub>2</sub> значення  $T_E = 2790$  К, для TiN -TiB<sub>2</sub> –  $T_E = 2870$  К

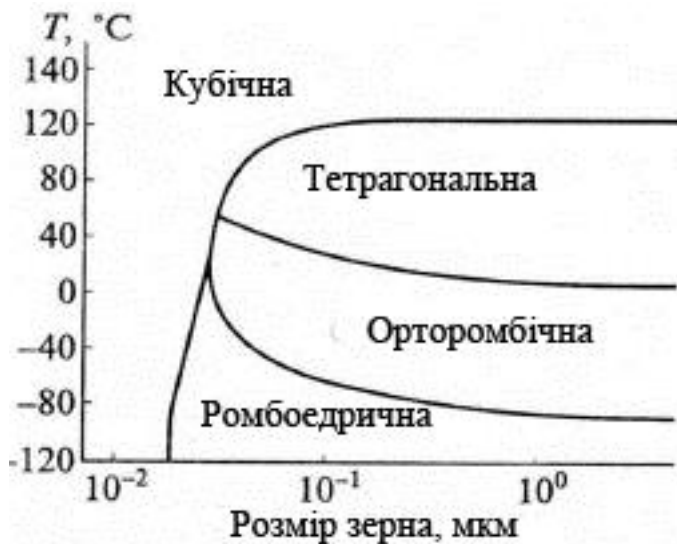


Рис. 2.6. Вплив розміру зерна на температуру переходу між модифікаціями BaTiO<sub>3</sub>

### 2.3. Механічні властивості

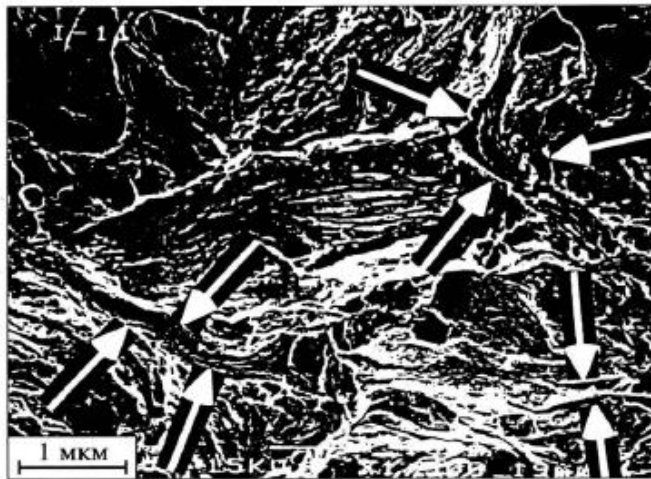
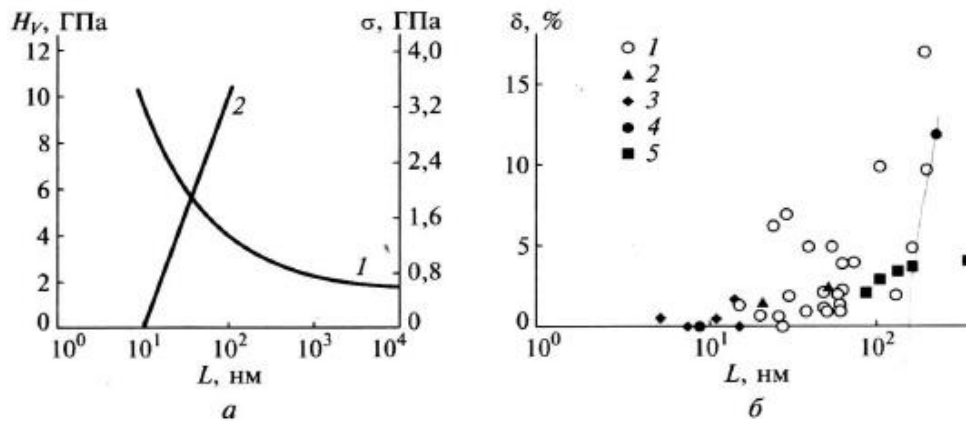
Твердість, міцність, пластичність, пружні характеристики наноматеріалів інтенсивно вивчаються при кімнатних, низьких і високих температурах. Незалежно від області застосування, будь-які матеріали повинні відповідати певним механічним характеристикам.

На рис. 2.7, а, б показаний вплив розміру зерен на твердість, міцність і відносне подовження зразків заліза, отриманих за методом гарячого пресування порошків, які піддавали інтенсивному подрібненню.

Твердість, як найменш структурно-чуттєва характеристика, закономірно зростає зі зменшенням розміру зерна, а міцність і пластичність суттєво знижуються.

Електронно-мікроскопічне дослідження зразків показує наявність в структурі несучільностей і пор з надрізами (рис. 2.7, в), які провокують зародження тріщин, що сприяють зниженню показників міцності і особливо пластичності, зменшуючи позитивний вплив наноструктури.

Наявність пор та інших дефектів, залишкові напруги, домішки в об'ємі зерен і на поверхні розділу, текстура – все це необхідно враховувати при розгляданні механічних властивостей наноматеріалів.



v

Рис. 2.7. Вплив розміру зерен на властивості наноматеріалів: а - залежність твердості (1) і міцності (2) залізного компакта від розміру зерен; б – залежність відносного подовження міді (1), срібла (2), паладію (3), сплаву алюмінію з цирконієм (4), алюмінія з титаном (5); в - мікрофотографія залізного компакта, що отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу (стрілками показані пори і розриви)

Вплив відносної щільності  $\tau$  ( $\tau = 1 - \Theta$ , де  $\Theta$  – шпаристість) на твердість і модуль пружності нанокристалічного TiN, показана на рис. 2.8. Залежність має лінійний характер: з підвищенням  $\tau$  (відносної щільності)  $H_V$  зростає. Причому, чим менше розмір зерна, тим вище твердість.

Що стосується модуля пружності  $E$ , ГПа, то розмір зерна практично не впливає на залежність  $E = f(\tau)$ .

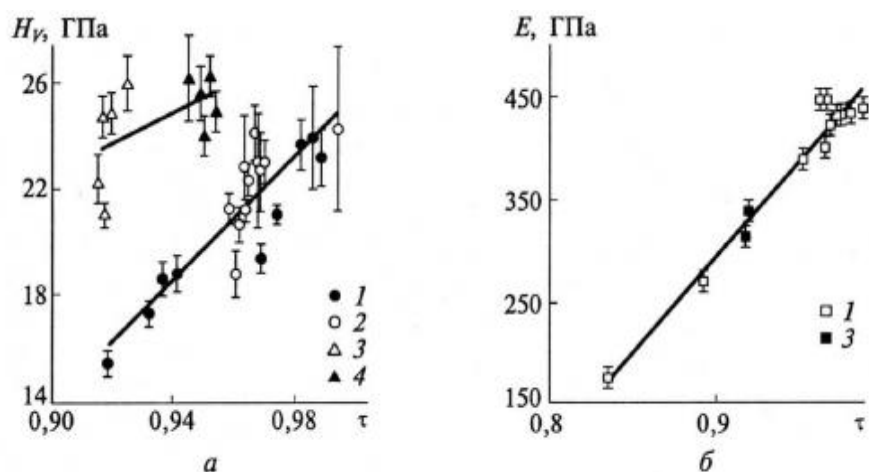


Рис. 2.8. Залежність мікротвердості  $H_V(a)$  і модуля Юнга  $E$  (б) від відносної щільності  $\tau$  нанокристалічних зразків TiN, отриманих при високих значеннях тиску і температури із ультрадисперсного порошку TiN з частками розміром 80 (1), 70 (2), 18 (3), 16 (4) нм

Збільшення твердості металічних наноматеріалів може складати 500-600%, для крихких матеріалів – до 200-300%. Твердість наноматеріалів наведена в табл. 2.5, 2.6.

Для металічних крупнозернистих матеріалів вплив розміру зерна на твердість (міцність) описується співвідношенням Холла-Петча

$$H_V(\sigma_\tau) = H_0(\sigma_0) + kL^{-1/2}, \text{ де}$$

$H_V$  – твердість,  $\sigma_\tau$  – межа текучості,  $H_0$  – твердість тіла зерна,  $\sigma_0$  – внутрішня напруга, яка перешкоджає розповсюдженню пластичного зсуву в тілі зерна,  $k$  – коефіцієнт пропорційності.

Закон Холла-Петча виконується і у випадку деяких наноматеріалів. Дані, які ілюструють вплив розміру зерна і товщини  $\delta$  індивідуальних шарів в багат шарових плівках на твердість, наведені на рис. 2.9. В багатьох випадках значення  $H_V$  збільшується зі зменшенням  $L$  і  $\delta$ , але для ряду об'єктів спостерігається немонотонна залежність і навіть зворотна (так званий «анти

Холл-Петч») TiN-CrN. Немонотонне змінення твердості у випадку багат шарових плівок, наприклад, TiN-CrN пов'язано з тим, що починаючи з деяких значень товщини ( $\delta = 20$  нм), двофазна система TiN-CrN за рахунок термічного впливу при напилюванні перетворюється в однофазний твердий розчин із зникненням поверхонь розділу, що супроводжується зниженням показників твердості. У випадку багат шарових плівок двофазна структура і поверхні розділу зберігаються до товщини 10 нм і твердість продовжує зростати, досягаючи значень, близьких до таких для алмазу, що свідчить про виключну роль поверхонь розділу як перешкод на шляху розповсюдження дислокацій і тріщин.

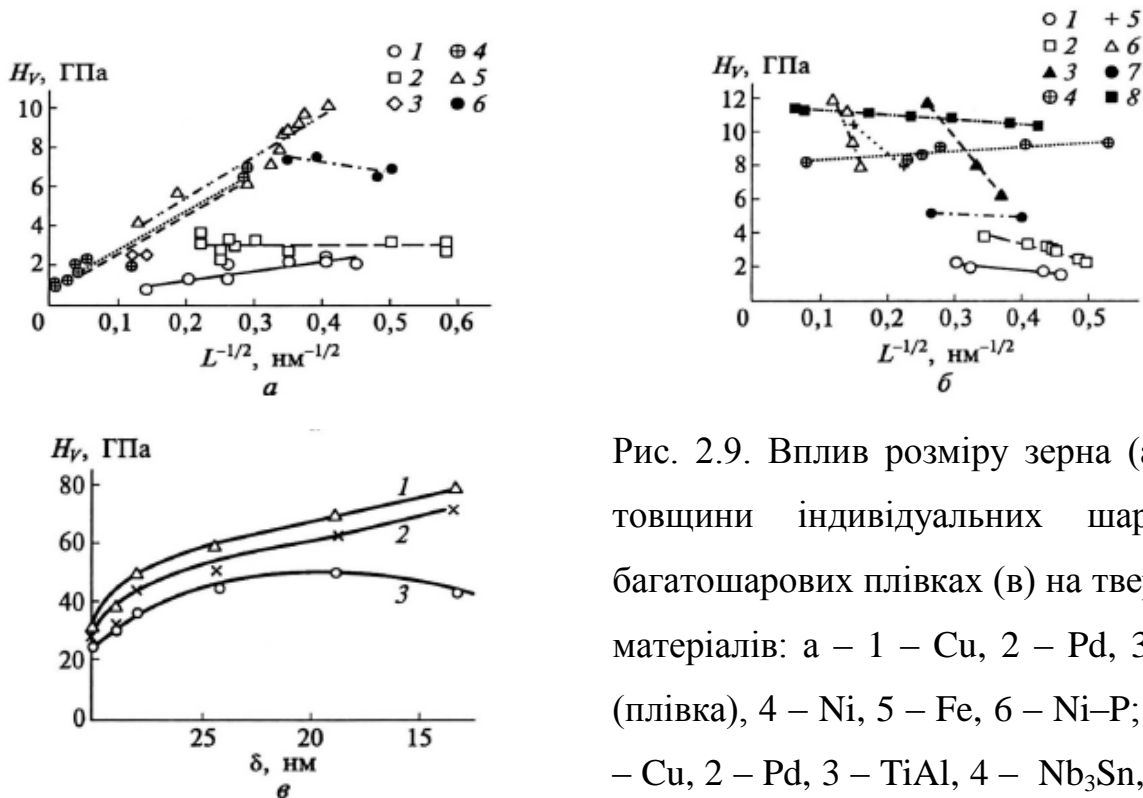


Рис. 2.9. Вплив розміру зерна (а, б) і товщини індивідуальних шарів в багат шарових плівках (в) на твердість матеріалів: а – 1 – Cu, 2 – Pd, 3 – Cu (плівка), 4 – Ni, 5 – Fe, 6 – Ni-P; б – 1 – Cu, 2 – Pd, 3 – TiAl, 4 – Nb<sub>3</sub>Sn, 5, 6 – Nb<sub>3</sub>Al, 7 – TiAlNb, 8 – Ni-P; в – 1 – TiN-NbN, 2 – TiN-ZrN, 3 – TiN-CrN

Один із методів отримання наноматеріалів – інтенсивна пластична деформація шляхом рівноканального кутового пресування. Вихідна

крупнозерниста мідь ( $L \sim 30$  мкм) характеризується низькими показниками міцності і високою пластичністю (рис. 2.10, кр. 1).

Таблиця 2.5.

Механічні властивості деяких наноматеріалів, отриманих за методами  
компактування

Склад	Метод виготовлення	Відносна щільність	Розмір зерна, мкм	Твердість за Віккерсом, ГПа
Fe	Тепле пресування	0,94	15	8,0
Fe- TiN (63%)	Динамічне пресування	0,92	12	13,5
Ni-TiNi (64%)	Те ж	0,97	10	13,0
Ag-MgO (76%)	Пресування	-	2-50	2,5
Nb <sub>3</sub> Al	Електророзрядне гаряче пресування	0,97	30	18-22
TiAl	Гаряче ізостатичне пресування	0,99	20	6,0
WC-Co (10%)	Рідкофазне спікання	1,0	200	24,0
TiN	Високий тиск і температури	0,98-0,99	30-50	29-31
TiN-TiB <sub>2</sub> (50%)	Те ж	0,98-0,99	-	34
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Те ж	0,99	-	38
SiC	Гаряче ізостатичне пресування	0,97	70	27
BN	Спікання в ударних хвилях	0,96	25	43-80
Алмаз	Динамічне пресування	0,91	-	63-68



Таблиця 2.6.

Механічні властивості деяких наноматеріалів, отриманих за методами технології плівок

Склад	Метод виготовлення	Відносна щільність	Загальна товщина плівки, мкм	Товщина і-го шару багатошарової плівки, нм	Розмір зерна, нм	Твердість за Віккерсом, ГПа
TiN	Магнетронне розпилення	1,0	1-2	5-30	5-30	35-50
TiB <sub>2</sub>	Те ж	1,0	1-4	-	2-8	50-70
Ti (B,C,N)	Те ж	1,0	5-12	-	1-5	60-70
TiN – Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> –TiSi <sub>2</sub>	Плазма CVD	-	3,5	-	3	~100
TiN/VN	Магнетронне розпилення	1,0	2,5	2-2,5	-	54
TiN/Nb N	Дугове розпилення	1,0	2	10	-	78
TiN/Zr N	Те ж	1,0	2	10	-	70

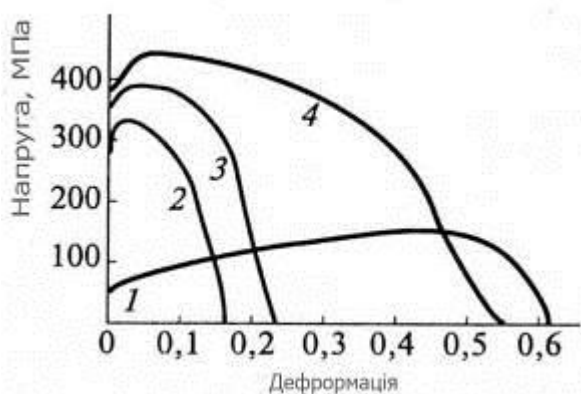


Рис. 2.10. Криві напруження-деформація, отримані при випробуванні мідних зразків: 1 – вихідна крупнозерниста мідь, 2 – те ж після холодної прокатки, 3, 4 – те ж після відповідно 2 і 16 проходів рівноканального кутового пресування

Звичайна прокатка з 60%-вим зменшенням товщини значно збільшує міцність, знижуючи при цьому пластичність (рис. 2.10, кр. 2). Після інтенсивної пластичної деформації ( $L \sim 100$  нм) збільшуються як міцність, так і пластичність.

Особливістю методу інтенсивної пластичної деформації є те, що на відміну від звичайних методів деформації, цей спосіб дозволяє утворити велику долю великокутових границь, що впливають на зростання міцності. Певний вплив в цьому плані чинять і багаточисленні деформаційні дефекти, які виникають при інтенсивній пластичній деформації.

Механічні властивості наноматеріалів пов'язані з особливостями дислокаційної структури в цих об'єктах. Наявність дислокацій в кристалітах наноматеріалів, починаючи з деяких розмірів, стає маловірогідним за рахунок виштовхуючих дій зі сторони сил зображення. У зв'язку з цим, пластична деформація в таких матеріалах маловірогідна і руйнування має крихкий характер, чому сприяє наявність пор.

В структурі наноматеріалів представлені поверхні розділу (міжзеренні границі), що обумовлює необхідність розглядання ролі ротаційних мод і прослизання на границях зерен. Поряд зі зсувними процесами (при розмірі зерен більше 70 нм) має місце розворот нанозерен, тобто проявляються ротаційні моди деформації, що є переважним при  $L \leq 30$  нм. Ротація зерен і відсутність дислокацій всередині кристалітів ( $L = 10$  нм) є основою для якісної моделі деформації наноматеріалів, коли зі зниженням розміру зерна виникають кооперативні ротаційні моди, тобто зерна, які розвертаються, підстроюються одне під інше у напрямку дії максимальних сколюючих напруг і виникає мезоскопічний зсув уздовж границь нанозерен близького орієнтування. Модель розвитку такого зсуву показана на рис. 2.11.

Розглянемо особливості механізму деформації наноматеріалів:

1. Початкова стадія деформації наноматеріалів пов'язана з прослизанням на границях зерен, яке супроводжується генерацією дислокацій від міжзеренних границь у середину зерен. Ця генерація припиняється при певних розмірах зерен.

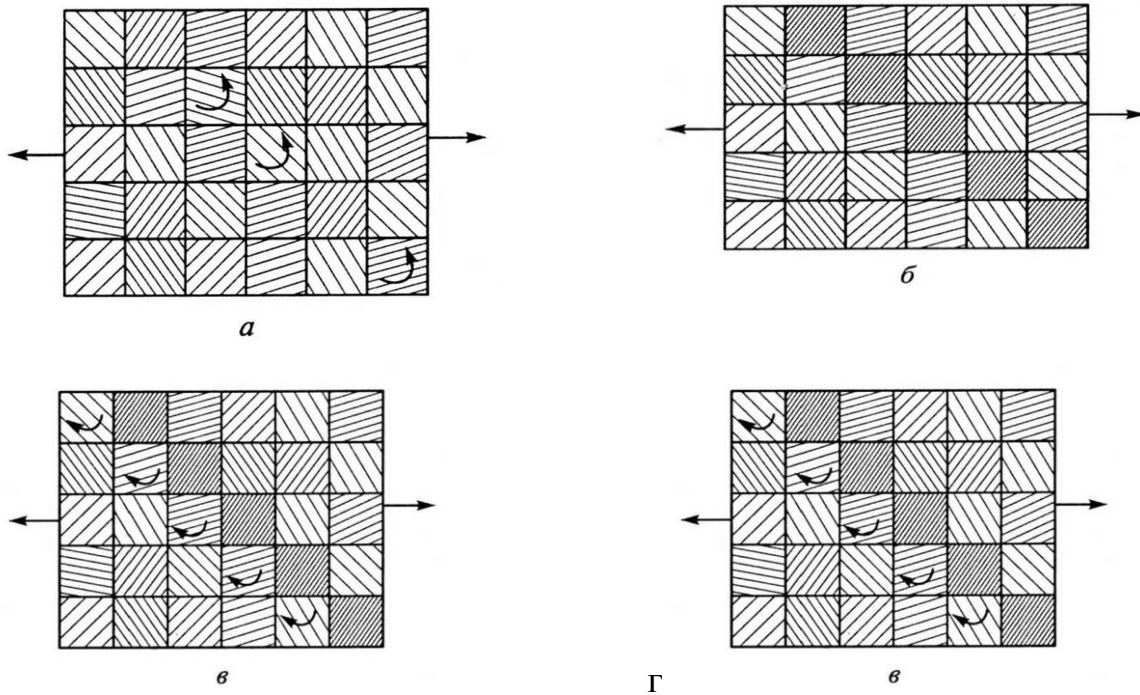


Рис. 2.11. Схема розвитку ротаційних мод деформації (а, б) і виникнення мезоскопічного зсуву (в, г). Квадрати з різною штриховкою відповідають нанозернам з різним орієнтуванням

2. Моделювання деформації наноматеріалів показало, що пластична деформація реалізується по границях зерен у вигляді великої кількості невеликих за розміром зсувів, коли невелика кількість атомів пересуваються один відносно іншого і залежність деформуючої напруги і межі текучості від розміру зерен має вигляд зворотного співвідношення Холла-Петча. На рис. 2.12 наведені комп'ютерні зображення нанокристалітної міді ( $L = 5,2$  нм) до і після деформації зі ступенем 10%. Помітно розширення міжзеренних границь; показані дві часткові дислокації, рух яких приводить до виникнення дефекту упаковки.

3. Аналіз ролі потрійних стиків показав, що зародження дислокацій може активно відбуватись в цих областях за рахунок розузгодження в результаті пластичних поворотів, окрім того, потрійні стики можуть сприяти пластичній деформації при відсутності помітної дифузійної рухливості.

Відзначимо деякі особливості механічних властивостей наноматеріалів:

1. Багаторівневий характер впливу на міцність і особливо на пластичність не тільки розміру зерна, але і пористості, наявності домішок, пограничних сегрегацій і включень, текстури, залишкових напруг, природи границь.

2. При аналізі розмірних залежностей використання такого поняття, як середній розмір кристалітів не завжди може дати вичерпну інформацію і в багатьох випадках слід приймати до уваги розподіл зерен за розмірами. Невеликі кількості великих зерен можуть бути досить значними за об'ємом і відповідно можуть впливати на ті чи інші властивості наноматеріалів.

3. В силу обмеженості числа зразків багато результатів вважаються недостатньо достовірними та потребують додаткової і незалежної перевірки, що свідчить про необхідність проведення додаткових робіт.

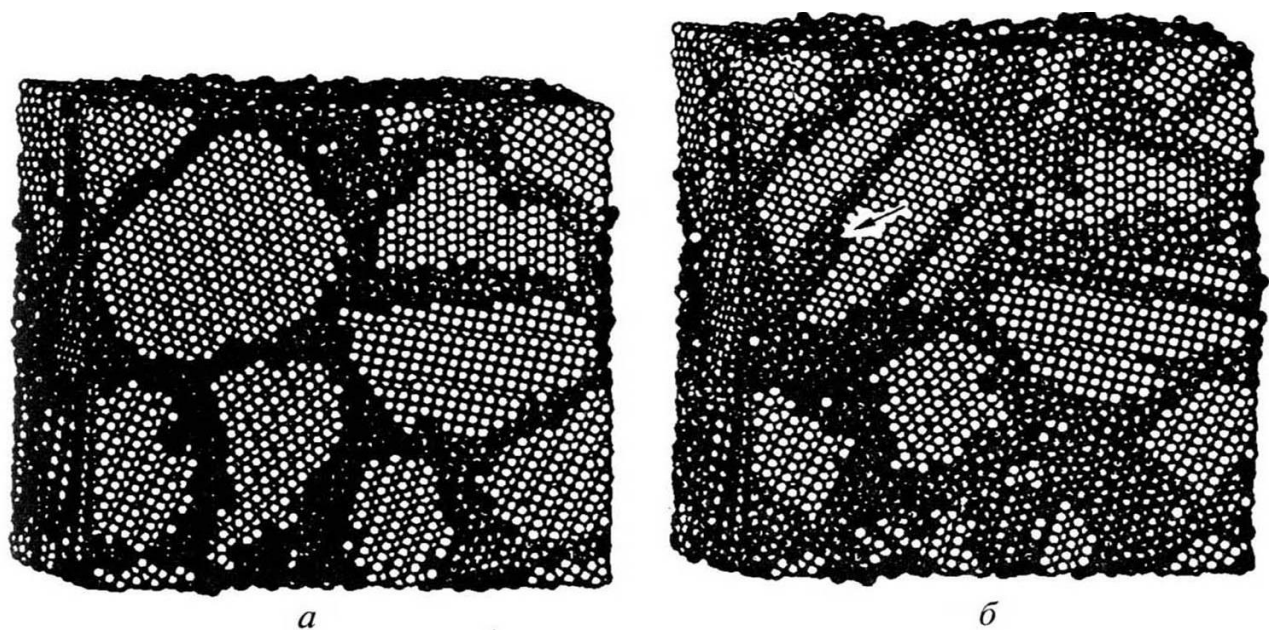
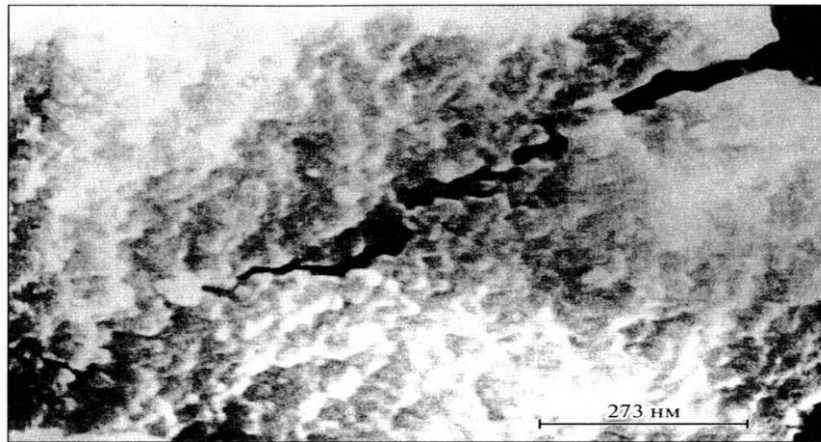


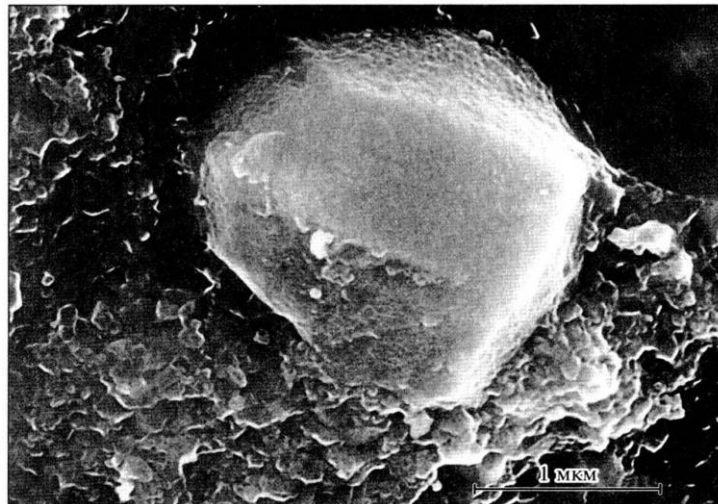
Рис. 2.12 – Розрахункова модель структури нанокристалічної міді до (а) та після (б) деформації

Фрактографічне дослідження деформації наноматеріалів виявило наявність суттєвого інтеркристалітного руйнування, тобто розповсюдження тріщин по границям зерен (рис. 2.13, а).

Характерно також, що перехід від наноструктури до більш крупних зерен супроводжується транскристалітним руйнуванням (рис. 2.13, б).



*a*



*б*

Рис. 2.13. Злами зразків TiN, зпечених із ультрадисперсного порошку при температурі 1200°C і тиску 4 ГПа: а – вихідний порошок з частками розміром ~ 18 нм; б – вихідний порошок з частками розміром ~ 80 нм і окремими крупними частками > 1 мкм

### 3. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ НАНОМАТЕРІАЛІВ

#### 3.1. Технологія консолідованих матеріалів.

##### Порошкові технології

Стосовно виготовлення наноматеріалів в якості вихідної сировини використовують ультрадисперсні порошки (тобто частки розміром менше 100 нм), які отримані в умовах інтенсивного подрібнення, та складаються із дрібних кристалітів розміром менше 100 нм.

Наступні операції порошкової технології – пресування, спікання, гаряче пресування – направлені на забезпечення отримання виробу заданих форм і розмірів, з відповідною структурою і властивостями. Сукупність цих операцій називають консолідацією. Стосовно наноматеріалів, консолідація повинна забезпечити практично повне ущільнення (тобто відсутність в структурі макро- і мікропор), а з іншої сторони, зберегти наноструктуру, пов'язану з вихідними розмірами ультрадисперсного порошку (розмір зерен в зпечених матеріалах повинен бути менше 100 нм).

Методи отримання порошків досить різноманітні, їх умовно можна розділити на хімічні та фізичні.

Основні методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів наведені в табл. 3.1.

#### 3.2. Конденсаційний метод

Розрізняють гомогенне і гетерогенне зародження зародків (кластерів). Існують дві необхідні і достатні умови отримання ультрадисперсних порошків конденсаційними методами – велике пересищення і наявність в конденсованому парі молекул нейтрального газу.

Таблиця 3.1.

Основні методи отримання порошків для виготовлення  
наноматеріалів

Метод	Варіант методу	Матеріали
Фізичні методи		
Випарювання і конденсація	В вакуумі чи інертному газі	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC
	В реакційному газі	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
Високоенергетичне руйнування	Подрібнення	Fe-Cr, Be, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , NiAl, TiAl, AlN
	Детонаційна обробка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Електричний вибух	Al, Cd, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Хімічний метод		
Синтез	Плазмохімічний	TiC, TiN, Ti(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , VN, AlN, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Лазерний	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - SiC
	Термічний	Zn, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC-Co
	Високотемпературний синтез, що саморозповсюджується	SiC, MoSiO <sub>2</sub> , AlN, TaC
	Механохімічний	TiC, TiN, NiAl, TiB <sub>2</sub> , Fe-Cu, W-Cu
	Електрохімічний	WC, SeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , W B <sub>4</sub>
	Розчинний	Mo <sub>2</sub> C, TiB <sub>2</sub> , SiC
	Кріохімічний	Ag, Pb, Mg, Cd
Термічне розкладення	Конденсовані прекурсори	Fe, Ni, Co, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BN, AlN, ZrO <sub>2</sub> , NbN
	Газоподібні прекурсори	TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , TiN

Наночастки можуть бути виготовлені і шляхом кристалізації із емульсій. Недоліком «мокрих» методів синтезу є утворення крупних агрегатів в процесі отримання.

Конденсаційний метод використаний в пристрої Глейтера (рис. 3.1), де отримання ультрадисперсного порошку в атмосфері розрідженого інертного газу поєднується з вакуумним пресуванням. Наночастки, які конденсуються на поверхні циліндру, що охолоджується та обертається, знімають спеціальним скребком і збирають в прес-формі 2 попереднього пресування (тиск менше 1 ГПа), а потім в спеціальній прес-формі 1 проводиться компактування при більш високому (до 3-5 ГПа) тиску.

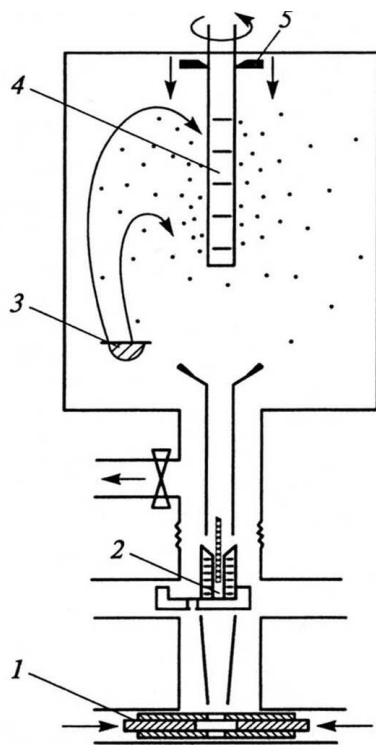


Рис. 3.1. Схема установки Глейтера: 1 – вузол компактування при високому тиску; 2 – вузол попереднього пресування; 3 – випарник; 4 – колектор, що обертається та охолоджується рідким азотом; 5 – скребок

Пристрої такого типу використовують в промисловому масштабі (американська фірма «NanophaseTechnologiesCorporation») для отримання ультрадисперсних порошоків  $Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CeO_2, Cr_2O_3, ZnO, Zn_2O_3, Y_2O_3$  і  $ZrO_2$  з продуктивністю приблизно до 20 г/год (рис. 3.2).

Конденсаційні методи забезпечують виготовлення ультрадисперсних порошоків з розміром часток до декількох нанометрів, але тривалість процесу



отримання таких об'єктів (ї вартість) досить велика. За бажанням споживача на поверхню порошку наносять тонкі полімерні покриття для запобігання агломерації і корозійного впливу.

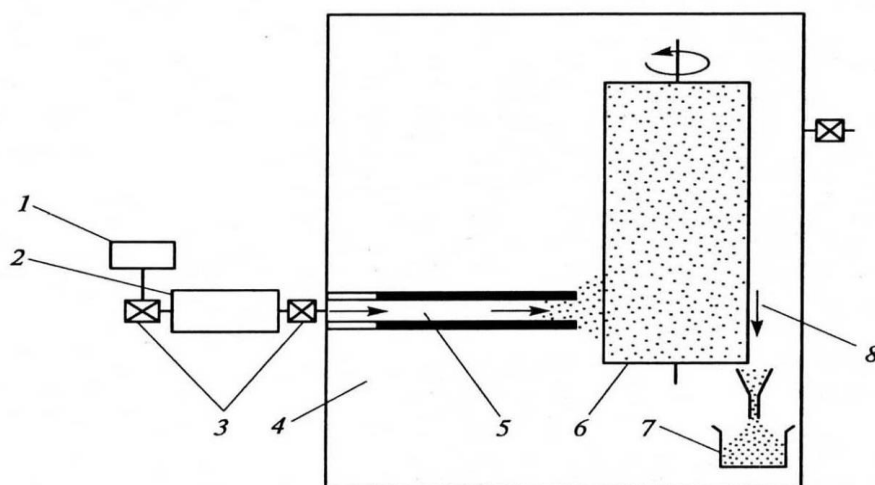


Рис. 3.2. Схема пристрою для отримання ультрадисперсних порошків оксидів: 1 – підвод газу-носія; 2 – джерело прекурсора; 3 – регулюючі клапани; 4 – робоча камера (тиск газу 1-50 Па); 5 – трубчастий реактор, що нагрівається; 6 – циліндр, що обертається та охолоджується; 7 – колектор; 8 – скребок

### 3.3. Високоенергетичне подрібнення. Механохімічний синтез

Подрібнення – типовий приклад технологій типу «зверху-вниз». Для прискорення руйнування подрібнення часто проводять в умовах низьких температур. На ефективність подрібнення чинить вплив співвідношення маси куль і суміші, що подрібнюється. Співвідношення звичайно додержується від 5:1 до 40:1. Механохімічний синтез – це високоенергетичне диспергування у поєднанні з утворенням сплавів і сполук в результаті хімічних реакцій. Хімічні реакції протікають або в результаті насичення із газової фази, а також при різних змішаних варіантах.

Методом механохімічного синтезу отримані ультрадисперсні порошки тугоплавких сполук ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{NbC}$  та ін.) і композиційних сплавів типу  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$  ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ), зафіксовано також утворення пересичених твердих розчинів в системах  $\text{Fe} - \text{Cu}$ ,  $\text{Fe} - \text{Ni}$ ,  $\text{Fe} - \text{Ti}$ ,  $\text{Fe} - \text{Al}$ ,  $\text{W} - \text{Cu}$ ,  $\text{Ni} - \text{Al}$ .

Високоенергетичне подрібнення і механохімічний синтез можуть забезпечити отримання ультрадисперсних порошків різного складу в широких масштабах, але чистота продуктів, що отримуються, не завжди буває високою і мінімальний розмір часток (кристалітів) також обмежений.

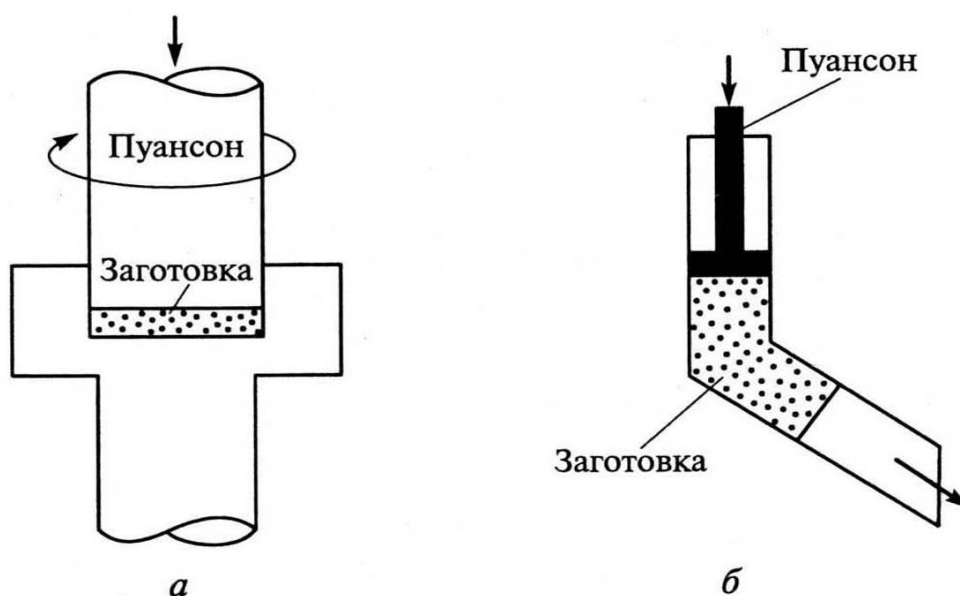


Рис. 3.3. Схеми інтенсивної пластичної деформації: а – кручення під високим тиском; б – рівноканальне кутове пресування

#### 3.4. Плазмохімічний синтез

Синтез в низькотемпературній плазмі здійснюють при високих температурах (6000-8000 К), що забезпечує високий рівень пересичення, більші швидкості реакцій і конденсаційних процесів. Використовують як дугові плазмотрони, так і високо- і надвисокочастотні (НВЧ) генератори

плазми. Дугові апарати більш продуктивні і доступні, НВЧ – пристрої забезпечують отримання більш тонких і більш чистих порошків. В якості вихідних продуктів для плазмохімічного синтезу використовуються хлориди металів, металічні порошки, кремній і металоорганічні сполуки. Плазмохімічна технологія забезпечує отримання ультрадисперсних порошків тугоплавких металів (W,Mo), сполук (TiN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ti (CN) та ін., а також композиційних об'єктів типу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+ SiC, TiB<sub>2</sub>+ TiN. В силу особливостей плазмохімічного синтезу розподіл часток, що отримуються, за розміром у більшості випадків достатньо широкий.

### 3.5. Електричний вибух дротиків

При пропусканні через тонкі дротики імпульсів струму щільністю  $10^4$  –  $10^5$  А/мм<sup>2</sup> відбувається вибухове випарювання металу з конденсацією його парів у вигляді часток різної дисперсності. Форма наночасток переважно сферична, розподіл часток за розмірами нормально-логарифмічний, але достатньо широкий. Наночастки таких металів, як Al, Cu, Fe, Ni мають розмір 50-100 нм.

### 3.6. Методи консолідації

Практично всі відомі в порошковій металургії методи: пресування, спікання, гаряче пресування, гаряче екструдювання застосовуються для отримання ультрадисперсних порошків.

### 3.7. Інтенсивна пластична деформація

Формування наноструктури масивних металічних зразків може бути здійснено за методом інтенсивної пластичної деформації. За рахунок великих деформацій, які досягаються крученням при квазігідростатичному

високому тиску, рівноканальним кутовим пресуванням і використанням інших способів, утворюється фрагментована і разорієнтована структура. Схеми інтенсивної пластичної деформації наведені на рис. 3.3.

При проведенні деформування крученням і рівноканальним кутовим пресуванням розмір зерен наноматеріалів складає біля 100 нм. За методом інтенсивної пластичної деформації отримують безпористі наноматеріали доволі значних розмірів. Наприклад, металічні багат шарові нанокompозити Cu– Nb, Cu –Ag та інші виготовляють багатоступеневою обробкою тиском (холодне волочіння з екструзією, гаряча прокатка з екструзією, екструзія з наступною холодною прокаткою). Товщина волокон чи шарів в нанокompозитах Cu– Nb може складати 10-100 нм.

### 3.8. Кристалізація із аморфного стану, що контролюється

Багато елементів, металічних сплавів і сполук (наприклад, Si, Se, Fe, Ni, Al, Zr та ін.) можуть знаходитися в аморфному стані, тобто характеризуються тільки ближнім порядком при відсутності дальнього порядку в розташуванні атомів.

Методи отримання аморфних матеріалів досить різноманітні: конденсація із газової фази, гартування із рідкого стану, іонна імплантація, високоенергетичне подрібнення.

Якщо аморфні матеріали піддавати рекристалізаційному відпалу, що контролюється, керуючи процесами зародження і зростання кристалітів, можна отримати наноматеріали з кристалітами невеликого розміру ( $\approx 10-20$  нм) і практично безпористі.

## 4. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

У 2002 році всесвітній ринок продуктів нанотехнології оцінювався в 300 млрд. дол. США, при цьому переважну роль грала електроніка – 184 млрд. дол.

Області застосування наноматеріалів постійно розширюються, ініціюючи залучення в цю сферу нових партнерів – виробничі компанії, університети і дослідницькі інститути.

Основними областями застосування наноматеріалів є машинобудування, хімічна промисловість, електротехніка, енергетика, електроніка, інформаційні і комп'ютерні технології, біологія, медицина, охорона навколишнього середовища та ін.

Одні і ті ж матеріали можуть застосовуватись у різних галузях, особливо це відноситься до нанопорошків. Переважаючим типом нанопорошків є оксиди  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  та ін.), які використовують в різних областях. Різні галузі промисловості і сфери людської діяльності є споживачами наноматеріалів. Наприклад, автомобілебудування висуває перед нанотехнологією наступні задачі:

- удосконалення фільтрів для очищення відходячих газів;
- розробка ефективних методів зберігання і використання водню;
- утворення високоефективних систем перетворення енергії;
- удосконалення електронного і комп'ютерного обладнання ;
- утворення беззношуваних пар тертя;
- синтез високоміцних полімерних композитів.

Все це повинно забезпечити утворення високоекономічних і екологічно чистих транспортних засобів з високою комфортабельністю і безпечністю.

#### 4.1. Конструкційні, інструментальні і триботехнічні матеріали

Конструкційні машинобудівні наноматеріали загального призначення доки ще не отримали широкого розповсюдження. По відношенню до порошкових консолідованих наноматеріалів це пов'язано як з обмеженістю розмірів і форми порошкових виробів, так і з труднощами збереження наноструктури при їх спіканні. Низька текучість і пресуємість, легке окислення і забрудненість, агломеруємість – утворює труднощі при застосуванні порошкових наноматеріалів.

Недоліки порошкових та інших наноматеріалів (такі як низькі пластичні властивості і залишкова пористість) до теперішнього часу не усунені.

Що стосується металевих наноматеріалів, то характеристики їх міцності і твердості в 4-6 раз вище, ніж у звичайних матеріалів. У той же час, параметри пластичності металічних наноматеріалів нижче, і часто вони поведуть себе як крихкі матеріали. У зв'язку з чим застосування металевих наноматеріалів обумовлено конструкцією деталі, що повинно забезпечити експлуатацію в умовах стискування (а не розтягнення), що буде перешкоджати розповсюдженню крихких тріщин і підвищувати допустимий рівень руйнуючих напруг в декілька раз. Отже, передумови для застосування металевих наноматеріалів в якості конструкційних виробів є.

Умови експлуатації виробів із наноматеріалів в інструментальній промисловості, а також в різноманітних областях загального і спеціального машинобудування передбачають у більшості випадків (за виключенням ударних і знакозмінних навантажень) схему стискаючих напруг, тобто зниження пластичних характеристик тут не так катастрофічно. Підвищення твердості тягне за собою збільшення зносостійкості ріжучого інструменту і вузлів тертя в антифрикційних і фрикційних виробках. Високі експлуатаційні властивості має нанокристалічний матеріал гексаніт на основі нітриду бору ( $K_{1C} = 15-18 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ ), що отримується за методом високого тиску при

високих температурах і використовується для високочистої обробки різанням.

Розроблені нові інструментальні наноматеріали: тверді сплави, швидкоріжучі сталі, чистовий інструмент із нанокристалів алмазу, нові надтверді матеріали та ін.

Добавки нанопорошків карбиду вольфраму (5-8%) до стандартних твердих сплавів підвищують однорідність структури і знижують розкид значень міцності.

У зв'язку з високими показниками твердості ( $H_V = 22-24$  ГПа) і тріщиностійкості ( $\sim 10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) нанокристалічні тверді сплави вважаються також перспективними для виготовлення бурового інструменту, який призначений для глибоководної морської нафто розвідки.

Зразки надтвердих фулеритів (консолідованих фулеренів  $C_{60}$ ) отримані компактуванням при високому тиску (9–13 ГПа) в інтервалі температур 200-1600°C. Оптимальні значення твердості цих зразків складають 100 ГПа, а модуль об'ємної пружності вище, ніж у алмаза, і складає більше 500 ГПа. Ці матеріали з унікальними механічними властивостями застосовують для виготовлення інденторів в пристроях для вимірювання твердості і трибологічних характеристик твердих матеріалів, включаючи наноструктурні плівки.

Наноструктурні карбідні, нітридні і боридні плівки ( $TiC$ ,  $TiN$ ,  $TiB_2$ ,  $Ti(C,N)$ ,  $(Ti,Al)N$ ) використовуються в багатьох країнах в промислових масштабах в якості зносостійких покриттів на металообробному інструменті, що підвищує робочий ресурс в декілька разів.

Багатошарові покриття  $CrN/NbN$ , крім високої зносостійкості, мають також корозійну стійкість в різних агресивних середовищах.

Одношарові плівки  $TiNi$   $Ti(CN)$  товщиною 1.5-3,5 мкм завдяки високій корозійній і ерозійній стійкості, а також високому опору термічної втомленості перспективні для покриття форм, які застосовують в ливарному виробництві алюмінієвих сплавів.

В промисловості використовують нанопорошки ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2, \text{WC} - \text{Co}, \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{Ni}$ ) для отримання зносостійких покриттів і відновлення зношених виробів методом газотермічного напилення, в результаті чого твердість і зносостійкість підвищується в 1,3 – 2 рази.

В промисловості вже давно ефективно використовуються полірувальні пасти і протизношувальні препарати на основі наночасток. Їх вводять в зони тертя машин і різних механізмів, що значно підвищує ресурс їх роботи і покращує багато техніко-економічних показників (в 3-6 разів вміст СО у вихлопних газах знижується). На поверхні пар тертя в процесі експлуатації формується протизношувальний шар, який утворюється при взаємодії продуктів зносу і наночасток, що вводяться в мастило. Для аерокосмічних технологій розроблені нові плівкові антифрикційні композиційні наноматеріали на основі  $\text{TiN}/\text{MoS}_2/\text{TiB}_2/\text{MoS}_2$ . Ці матеріали характеризуються, з однієї сторони, значною твердістю (біля 10-20 ГПа), що забезпечує високу зносостійкість, а, з іншої сторони, низьким коефіцієнтом тертя (менше 0,1), що обумовлено наявністю в структурі так званих твердих мастил. Розмір фазових включень складає менше 5-10 нм. Ці матеріали можуть стабільно використовуватись при терті в різних середовищах (в вакуумі, вологому повітрі, азоті і т.ін.) в широкому інтервалі температур.

Добавки часток і волокон в полімерні матриці забезпечують підвищення фізико-механічних властивостей полімерів, а також їх вогнестійкості. Заміна багатьох металічних матеріалів на полімери, армовані наночастками, приводить в автомобілебудуванні до зменшення маси автомобіля, зниження споживання бензину і шкідливих викидів.

Добавки нанокристалів алмазу і вуглецевих нанотрубок в нанокompозити підвищують міцність і зносостійкість.



## 4.2. Електричні і оптичні властивості наноматеріалів

Відомо, що електроопір металевих твердих тіл визначається в основному розсіянням електронів на фонах, дефектах структури і домішках. Значне підвищення питомого електроопору  $\rho$  зі зменшенням розміру зерна відмічено для багатьох металевих наноматеріалів і сполук (наприклад, Cu, Pd, Fe, Ni, NiP, NiAl, нітридів і боридів перехідних металів). Наприклад, електроопір наноструктурних зразків нікелю збільшується зі зменшенням розміру зерна у зв'язку з дефектами структури, а також з зміненням фонного спектру і можливого впливу домішок. В принципі практично для всіх металоподібних наноматеріалів характерно великий залишковий електроопір при  $T = 1-10$  К і мале значення температурного коефіцієнту електроопору (ТКЕ).

Помітна зміна електроопору звичайно починається при  $L \leq 100$  нм. Питомий електроопір на міжзеренній границі складає  $\rho_{Г.М.} \approx 3 \times 10^{12}$  Ом · см і є практично однаковим для нано- і крупнокристалічних матеріалів. Загальний електроопір наноматеріалу можна розрахувати за формулою:

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{Г.М.} (S/V), \text{ де}$$

$\rho_0$  – електроопір монокристалічного матеріалу із заданим вмістом домішок і дефектів;  $S$  – площа міжзеренних границь;  $V$  – об'єм.

Із зменшенням  $L$  (розміру зерна) знижується ТКЕ (термічний коефіцієнт електроопору), така зміна пов'язана із значним зміненням (збільшенням) електроопору нанооб'єктів.

При вивченні надпровідності наноматеріалів – ультрадисперсних порошків тугоплавких сполук (NbN, VN, TiN, NbCN) відмічено суттєвий вплив розміру часток на критичне магнітне поле. Зростання поля складає біля 200% при зміні діаметру часток від 75 до 15 нм. Для наночасток NbN розміром 28 – 44 нм відмічено зниження температури переходу в надпровідний стан в зрівнянні з крупнокристалічними зразками. Для складного

оксиду  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  в нанокристалічному стані ( $L \approx 10$  нм) не виявлено надпровідності до температури  $10 - 20$  К, а у звичайному крупнокристалічному стані спостерігається надпровідний перехід при високих температурах.

Дуже специфічні електричні властивості вуглецевих нанотрубок, діапазон значень електроопору яких надто широкий в залежності від кута згортання і діаметра від типово «металевих» значень порядку  $10^{-6}$  Ом · см до напівпровідникових порядку  $10^1$  Ом · см. Розрахунки зонної структури продемонстрували для вуглецевих нанотрубок зі структурою типу «зиг-заг» і «гофр» наявність типового металевого електронного спектру, а для хіральних трубок – зони заборонених енергій шириною біля 0,5 еВ, що залежить від діаметру трубки.

Іntenсивно досліджуються електричні властивості змішаних (гібридних) наноконпозицій типу метал-оксид, метал-полімер як у вигляді плівок, так і у вигляді об'ємних зразків. Все це чинить вплив на електричні характеристики об'єктів, проблема стає дуже складною і поки що недостатньо вивченою.

У випадку непровідної матриці з металевими наночастками перенос носіїв може здійснюватись чи переходом через бар'єр, чи тунелюванням (стрибкова провідність). Частіше реалізується другий випадок. Провідність залежить від властивостей індивідуальних компонентів та їх співвідношення; при певному об'ємному вмісті провідного компонента виникають токопровідні канали і спостерігається різке зростання провідності (перколяційний ефект). Порог перколяції для композитів звичайної дисперсності складає 15-17% об. провідної фази.

Характеристика теплопровідності наноматеріалів складається з електронної і решіткової складових.

Для металевих об'єктів електронна складова є переважаючою, а для напівпровідників і діелектриків перенос теплоти за рахунок фононів представляє основну частину. Відповідно зменшення розміру кристалітів

значно знижує теплопровідність наноматеріалів за рахунок розсіяння електронів на міжзеренних границях. Наприклад, теплопровідність, яка пропорційна температуропровідності, зерен срібла розміром 20-47 нм в 3,5 - 4,0 рази нижче такої для крупнозернистого срібла. Для оксиду цирконію перехід в нанокристалічний стан також супроводжується значним зниженням теплопровідності, що пов'язано зі збільшенням розсіяння фононів на поверхнях розділу. Довжина вільного пробігу фононів в даному випадку менше такої для монокристала. Ситуація аналогічна і для тонких алмазних плівок і фулеритів (консолідованих фулеренів), теплопровідність яких значно нижча теплопровідності алмазних монокристалів. Зменшення розміру зерна  $L$  від 100 до 10 нм для діоксиду цирконія  $Zr_2O_3$ , який містить 8-15% діоксиду іттрія  $Y_2O_3$ , знижує теплопровідність в 2-2,5 рази.

Поєднання параметрів електро- і теплопровідності важливо для термоелектричних матеріалів, якість яких характеризується добротністю

$$Z = a^2 (\rho\lambda), \text{ де}$$

$a$  – термоерс,  $\rho$  – електроопір,  $\lambda$  – теплопровідність.

Перехід до наноматеріалів супроводжується зростанням добротності.

Оптичні властивості наночасток і плівок активно вивчаються. Розвинута теорія відбиття, поглинання і пропускання світла металевими плівками з урахуванням різних факторів (товщина плівок, кут падіння світла, відношення товщини плівки до довжини хвилі світла). Зпечені зразки із  $Y_2O_3$  нанокристалічного розміру виявились прозорими для видимого світла, оскільки розміри нанопор менше довжини світлових хвиль. Звичайний зпечений оксид іттрію є оптично непрозорим.

Детально вивчені оптичні і люмінісцентні характеристики напівпровідникових наночасток. Оптичні властивості нанонапівпровідників характеризуються з'явленням люмінісценції. Інтенсивна люмінісценція у видимій області спектру спостерігається в кластерному кремнії

(нанопористому і нанокристалічному), що пов'язано з розмірним квантуванням електронів в кластерах чи з електронними переходами, що утворились, в багаточисленних зв'язках типу Si– H, Si – O – H.

#### 4.3. Магнітні характеристики

Як відомо, за магнітними властивостями речовини розділяють на діамагнетики (наприклад, Cu, Ag, Au), парамагнетики (Pd, Ti, Zr), ферромагнетики (Fe, Ni, Co), антиферромагнетики (Cr, CuO, NiO) і ферримагнетики ( $\text{Fe}_3\text{O}_4, \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Відгук цих речовин на вплив зовнішнього магнітного поля має багато спільного з такими ж для сегнетоелектриків (наприклад,  $\text{BaTiO}_3$ ) і сегнетопластиків (наприклад,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ ) по відношенню відповідно до електричних і механічних полів. Кристалічні матеріали, для яких характерна наявність гістерезисних явищ і мартенситних перетворень, отримали назву фероїків. Загальною ознакою для них є наявність доменів – областей з максимальними значеннями намагніченості (чи діелектричної проникності і пружності). Домени фероїків мають рухливі доменні стінки (границі), які являють собою площини двійникування.

В крупних кристалах перебудова доменної структури під впливом зовнішнього поля супроводжується гістерезисом (запізнюванням) відгуку матеріалу на змінення поля.

Перехід від багатодоменної до монодоменної структури для ферромагнетиків відбувається приблизно при розмірі часток 30 нм.

Суперпарамагнетизм проявляється для наночасток (нанокристалітів) феро-, фери- і антиферромагнетиків в умовах, коли енергія теплових флуктуацій стає порівняною з енергією повороту магнітного моменту часток. Теплова енергія  $K_B T$  ( $K_B$  – стала Больцмана) як би порушує магнітний порядок, і поведінка магнітних моментів часток подібно поведінці парамагнітного газу атомів чи молекул. Суперпарамагнетизм часток заліза

спостерігається при їх розмірі приблизно 7 нм, а часток  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – при 30 – 40 нм. Магнітні перетворення в наночастках заліза і його оксидів аналізуються в багатьох роботах. Для зразків Pd Cu, отриманих за методом інтенсивної пластичної деформації, тобто з високою концентрацією деформаційних дефектів, відмічено підвищення магнітної сприйнятливості, що пов'язується з надлишковою концентрацією вакансійних комплексів (Pd) і впливом магнітного внеску від домішок заліза (Cu). У той же час для ізольованих наночасток Pd розміром 8 нм зафіксовано зниження магнітної сприйнятливості при температурах 10 – 300 К. Прецизійне вимірювання магнітної сприйнятливості і електронної теплоємності нанооб'єктів дає інтересну інформацію про вплив розмірного фактору на можливе зміння щільності станів на рівні Фермі, тобто на еволюцію зонної структури.

Магнітні властивості твердих тіл суттєво залежать від відстані між атомами, тому намагніченість насичення  $I_S$ , температура Кюрі  $T_C$  та інші параметри феромагнітного стану наноматеріалів будуть змінюватись в зрівнянні зі звичайними крупнокристалічними об'єктами. Наприклад, значення  $I_S$  для нанокристалічного заліза Fe ( $L = 6$  нм) на 40% нижче, ніж у випадку звичайних полікристалів заліза. Для нанокристалічного нікелю зниження  $I_S$  всього тільки на 5% при зменшенні розміру зерна від 1000 до 10 нм. Нанокристалічний нікель, отриманий інтенсивною пластичною деформацією та імпульсним електроосадженням, демонструє зниження  $T_C$  на 10 – 30 К зі зменшенням розміру кристалітів.

Залежність коерцитивної сили  $H_C$  для магнітом'яких матеріалів від розміру зерна носить немонотонний характер. Максимальне значення  $H_C$  спостерігається при розмірі зерна 40 – 70 нм, який у данному випадку грає роль верхньої межі наноструктурного стану. При розмірі кристалітів менше розміру домену ( $L = 10 - 20$  нм) значення  $H_C$  практично не змінюється і є мінімальним, цей стан визначається як суперпарамагнітний.

Для магнітом'яких матеріалів, основні вимоги до яких полягають в мінімальному значенні  $H_C$  і високих значеннях початкової, а також

максимальної магнітної проникності  $\mu = B / H$  та індукції насиченості  $B_s$ , оптимальні характеристики реалізуються при розмірі кристалітів менше 20 нм. В сплаві на основі Fe, Si і B, отриманого кристалізацією із аморфного стану, що контролюється, магнітна доменна структура в наночастках Fe-Si відсутня, магнітострикційні ефекти в кристалітах і аморфній матриці взаємно компенсуються, що приводить до формування дуже низької коерцитивної сили (5 – 10 А/м), високої початкової магнітної проникності при звичайних і високих частотах, втрати на перемагнічення такого матеріалу невеликі.

Характеристики (коерцитивна сила, остаточно індукція  $B_z$  і магнітна енергія  $(BH)_{max}$ ) магнітотвердих матеріалів типу Fe – Nd–B і Fe – Sm – N також суттєво залежать від розмірів зерен. Для цих матеріалів для постійних магнітів, важливо забезпечення максимальної магнітної енергії. Найбільш високі значення магнітних характеристик для цих сплавів забезпечуються при розмірі зерна біля 20 нм.

Зменшення розміру кристалітів в ферромагнетиках чинить вплив на характер кривої намагнічування у випадку магнітом'яких і магнітотвердих матеріалів. У антиферромагнетиків типу CuO і NiO в наностані залежність намагніченості від прикладеного магнітного поля має характерний для ферромагнетиків вид, тобто спостерігається гістерезис властивостей.

Багатошарові плівки (надрешітки) спостерігають гігантський магниторезистивний ефект. Плівки складаються із нанотовщинних шарів ферромагнітного і «немагнітного» матеріалу (Fe / Cr, Co / Cu, Ni / Ag). Такий же ефект спостерігається в порошкових наноконструкціях цього складу. При накладанні магнітного поля до цих наноматеріалів спостерігається значне зменшення електроопору в зрівнянні з однорідними аналогічними матеріалами.

Для магнітних надрешіток і магнітотвердих матеріалів при зменшенні товщини плівок і розміру кристалітів може спостерігатися перехід в

суперпарамагнітний стан, який супроводжується порушенням магнітного порядку, що приведе до зниження високих магнітних характеристик.

Наноматеріалам властивий магнітокалоричний ефект. Сутність його полягає в наступному. Якщо матеріал, який містить дуже малі за розмірами магнітні частки в немагнітній чи слабوماгнітній матриці, помістити в магнітне поле, то магнітні спіни часток будуть намагатися вишикуватись уздовж напрямку магнітного поля, що прикладено.

Це підвищує ступінь магнітного порядку і знижує магнітну ентропію в спіновій системі. Якщо цей процес відбувається адіабатично, зниження спінової ентропії компенсується зростанням решіткової ентропії, і зразок нагрівається. Магнітокалоричний ефект може бути усилений при наявності малих магнітних полів і високих температур. Наприклад, магнітокалоричний ефект спостерігеться в нанокompозиті  $Gd_xGa_yFe_zO_w$  в магнітному полі 1 Т в інтервалі температур 6 – 30 К.

#### 4.4. Стабільність. Зростання зерен. Дифузія

Особливості наноструктури визначає та обставина, що практично всі наноматеріали, за виключенням супрамолекулярних, за своєю природою нерівноважні. Віддалення цих систем від рівноваги зумовлено як наявністю надлишкової вільної поверхневої енергії, так і присутністю нерівноважних фаз, сегрегацій, мікропор і т.п. Цілком очевидно, що при термічному впливі, а також в силових і радіаційних полях можуть відбуватись рекристалізаційні, сегрегаційні, гомогенізаційні і релаксаційні процеси; фазові переходи; явища розпаду і утворення фаз, аморфізації, спікання і запливання нанопор (нанокапілярів). Все це може привести до більшої чи меншої еволюції наноструктури, а інколи і до її аннігіляції, яка супроводжується зміненням фізичних, хімічних та інших властивостей. Вивчення закономірностей стабільності наноструктур має особливо важливе значення.

Приклади впливу температури і тривалості відпалу на зростання зерен різних наноматеріалів наведені на рис. 4.1, 4.2.

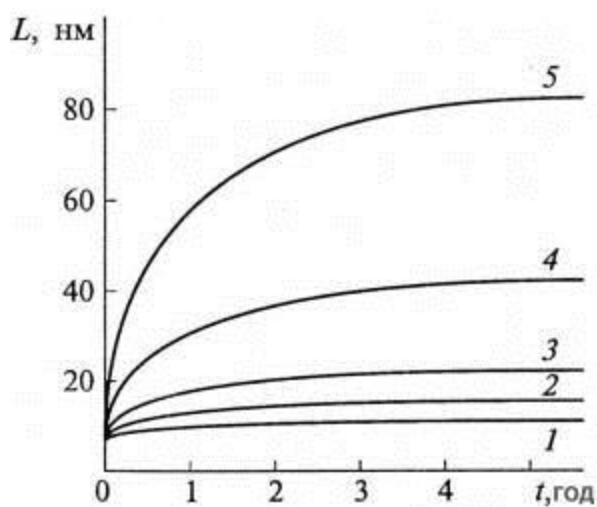


Рис. 4.1. Кінетика зростання нанозерен RuAl при відпалі порошоків, отриманих механохімічним синтезом, при температурах 1 – 5: 873 (1), 973 (2), 1073 (3), 1173 (4), 1273 (5) К

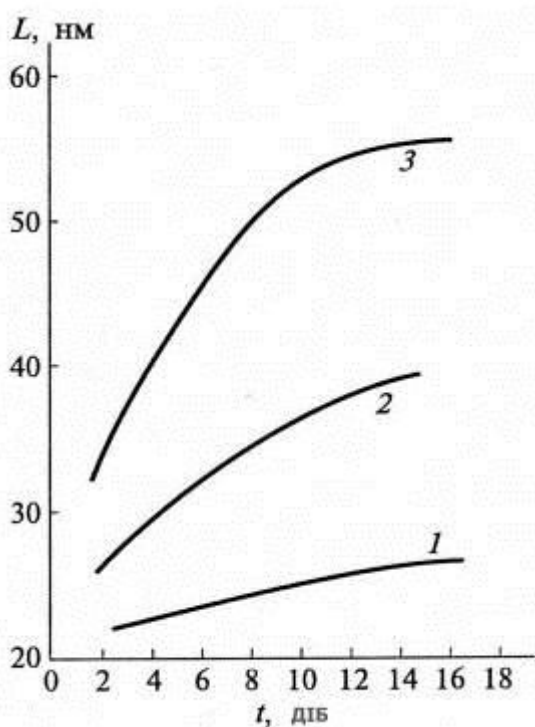


Рис. 4.2. Кінетика зростання нанозерен нанокристалічної міді, отриманої за методом Глейтера при температурі 298 К: пористість зразків 7 (1), 4 (2), 3 (3) %

Загальні закономірності зростання зерен в нанокристалічних об'єктах:

1. Логарифмічно-нормальні чи нормальні розподіли зерен за розмірами залишаються практично незмінними для вихідних та відпалених зразків (рис. 4.1).

2. Тривала витримка навіть при кімнатній температурі супроводжується зростанням зерен (рис. 4.2). Це так зване аномальне



зростання зерен, розподіл зерен за розмірами дуже неоднорідно і великі зерна є зародками для аномального зростання. Енергії активації зростання зерен в наноматеріалах близькі за значенням до таких же для зернограничної дифузії.

3. Низькотемпературне подрібнення порошоків знижує схильність до рекристалізації, що пояснюється утворенням тонких часток і пограничних сегрегацій. Домішки проникнення (кисень, азот та ін.) та оксиди і нітриди, що утворюються, зсувають температуру початку зростання зерен в більш високу область. Це виявлено у випадку систем  $\text{Ag} - \text{O}, \text{Ti} - \text{N}, \text{Mo} - \text{N}$ . На прикладі двофазних наносистем  $\text{Cu} - \text{Ag}, \text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$  встановлена їх термостабільність.

4. В плівках розмір кристалітів значно менше товщини плівки, але корелює з останньою. Зменшення товщини плівок сприяє зростанню зерен. Однак, в багатошарових плівках зі зменшенням товщини шарів термічна стабільність підвищується, аналогічно термічна стабільність зерен зростає зі зменшенням їх розмірів.

5. Зростання зерен супроводжується зміненням фізико-механічних властивостей, хоч при цьому змінюються і інші параметри структури (мікровикривлення, ступінь порядку та ін.).

Вказані закономірності зростання зерен наноб'єктів зафіксовані ПЕМ і РСА, а також калориметрією. Проблема збереження наноструктури є предметом багатобічного розглядання. Наявність нано- і мікропор, пограничні сегрегації, двох- чи багатофазні наноструктури, зменшення поверхневої енергії на границях зерен, утворення пересичених твердих розчинів, відповідна морфологія зерен і однорідність їх розподілу за розмірами – все це сприяє термічній стабільності наноматеріалів.

Наноструктури характеризуються як термічною стабільністю, так і активною рекристалізацією навіть при кімнатних температурах. Проведена оцінка ролі різних факторів зростання зерен стосовно до наноматеріалів. Наприклад:

1. Інжекція вакансій усередину зерен, яка відбувається під час руху міжзеренної границі, підвищує вільну енергію системи. Стає термодинамічно не вигідним зростання зерен, але тільки в певному інтервалі розмірів.

2. Наявність потройних стиків, доля яких в структурі наноматеріалу значна, також уповільнює зростання зерен. Таким же чином діють пори, сегрегації на границях і стискаючі напруги.

3. Неоднорідний початковий розподіл зерен за розмірами і розтягуючі залишкові напруги ініціюють зростання зерен.

4. У випадку легованих наноструктур вплив розміру кристалітів на інтегральну вільну енергію  $G$  може бути немонотонним. Характер залежності  $G = f(L)$  означає, що через існування мінімуму при  $L_{\text{КРИТ}}$  зростання зерен стає термодинамічно не вигідним, так само, як і при інжекції вакансій.

Таким чином, наноструктури проявляють більшу термічну стабільність, ніж крупнозернисті матеріали.

Важливим аспектом стабільності наноматеріалів є відтворення структури і властивостей. «Неповторюваність» характерна для багатьох нових технологій, що часто обмежує можливості їх практичного застосування. Суворе дотримання режимів і регламентів не завжди забезпечує викорінювання «неповторюваності», не говорячи вже про ускладнення і більш дорогі технології.

Велика кількість поверхневий розділу стимулює інтенсивні дифузійні потоки на границях зерен наноматеріалів. Наприклад, значення енергії активації самодифузії для наноматеріалів набагато нижче, ніж для об'ємної і граничної самодифузії у звичайних крупнокристалічних матеріалах. Параметри самодифузії ( $D$  – коефіцієнт самодифузії,  $D_0$  – передекспоненційний множник) в наноматеріалах значно ближче до параметрів поверхневої дифузії у звичайних об'єктах. Відмінність абсолютних значень коефіцієнту самодифузії нано- і крупнокристалічних матеріалів дуже велика. Наприклад, при кімнатній температурі для міді коефіцієнти об'ємної самодифузії і самодифузії в наноматеріалах відрізняються на 14 порядків.

#### 4.5. Реакційна здатність. Каталіз

Відомо, що корозійна стійкість кластерів та ізольованих наночастинок достатньо висока. Що стосується консолідованих наноматеріалів, то інформація про реакційну здатність (тобто їх корозійну стійкість) дуже обмежена. Відомо, що корозійна стійкість електроосаджено нанокристалічного нікеля цілком задовільна навіть при таких жорстких технологічних випробуваннях, як корозія під напругою при температурі 350°C в 10%-ому розчині NaOH протягом 3000 годин. В аналогічних умовах традиційні нікелеві сплави неконкурентноздатні. Більше того, через особливості структури наноматеріали позбавлені так званої локалізованої корозії, оскільки в цілому середня локалізація шкідливих домішок на багаточисленних границях і потрійних стиках може бути значно нижче, ніж у звичайних матеріалах.

Дифузійне насичення чистих наноматеріалів, наприклад, воднем, азотом, киснем і вуглецем починається при більш низьких температурах за рахунок інтенсифікації пограничних потоків. Наприклад, температура азотування нанокристалічного заліза знижується приблизно в 2 рази. При цьому окиснення нітридних та інших одно- і багат шарових плівок виявило, що у ряді випадків ці об'єкти характеризуються дуже високим опором окисленню. Диференційний термічний і термогравіметричний аналіз високотемпературного окислення ( $T = 1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ ) плівок  $\text{AlNi} - \text{TiN}$ ,  $\text{AlN} - \text{TiB}_2$ ,  $\text{AlN} - \text{SiC} - \text{TiB}_2$  показали, що питомий приріст маси цих об'єктів в результаті окислення в 4 – 5 разів нижче, ніж у випадку крупнокристалічних зразків аналогічного складу. Опір окисленню багат шарових плівок  $\text{TiN} / \text{AlN}$  виявився тим вище, чим менше товщина індивідуальних шарів, яка змінюється від 16 до 2,9 нм. Це пояснюється складом поверхонь розділу, наявністю на яких алюмінію та інших домішок може кардинально впливати на параметри окислення.

Взаємодія наноматеріалів з газовими середовищами представляє особливий інтерес у зв'язку з розробкою високочутливих газових сенсорів, які призначені для виявлення токсичних (монооксид вуглецю), вибухонебезпечних

(водень, метан, бутан, пропан та ін.) і забруднюючих навколишнє середовище (оксиди азоту і сірки, водні пари та ін.) газів.

Реакція на поверхні сенсору приводить до змінення електричних властивостей, це фіксується відповідними вимірювальними приладами. Наприклад, у випадку  $\text{SnO}_2$  (n – напівпровідник з шириною забороненої зони 3,5 eV) адсорбція кисню на поверхні приводить до видалення електронів із зони провідності і зниженню електропровідності. При адсорбції відновлюваних газів відбувається окислення, наприклад,  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ , і перехід електрона в зону провідності з підвищенням електропровідності.

Перехід до наноматеріалів дозволяє:

- знижувати енергію утворення дефектів і підвищувати дифузійну рухливість компонентів;
- змінювати фізико-механічні властивості матеріалів;
- керувати процесами утворення пограничних сегрегацій і нерівноважних фаз;
- у випадку порошкових плівок знижувати температуру зпінання ультрадисперсного порошку.

Все перераховане розширює можливості утворення сенсорів з підвищеними експлуатаційними характеристиками (чутливістю, селективністю, швидкістю відгуку, стабільністю, довговічністю).

Чутливість взаємодії з газовим середовищем зі зменшенням розміру часток зростає (наприклад, чутливість  $\text{SnO}_2$ , рис. 4.3). Окрім розміру часток, дуже важливим є і розподіл часток.

Традиційні малорозмірні об'єкти – каталізатори – відносяться до наноматеріалів. Гетерогенний каталіз – одна із найстаріших областей застосування нанотехнологій. При розробці нових каталізаторів важливим моментом є використання основних положень нанотехнології.

Малоактивний в каталітичному відношенні метал – золото – у вигляді наночасток на відповідних наноструктурних підкладках є більш активним, ніж традиційні паладієві і платинові каталізатори. Максимум активності

спостерігається при діаметрі часток біля 3 – 3,5 нм, спад активності спостерігається при розмірі часток 2 і 4 нм. Ультрадисперсна платина є більш активним каталізатором у зрівнянні з платиновою черню в певних каталітичних процесах (наприклад, ізомеризація н – гептану і гідроксилування бензолу).

Показано, що питома каталітична активність металевих наночастинок не тільки немонотонно залежить від розміру часток, але і залежить від розподілу часток, тобто відстані між ними.

Каталізатори, фарби, пористі середовища, включаючи фільтри, хімічні джерела енергії і сенсори – найбільш характерні сфери застосування наноматеріалів в хімічній та інших галузях промисловості.

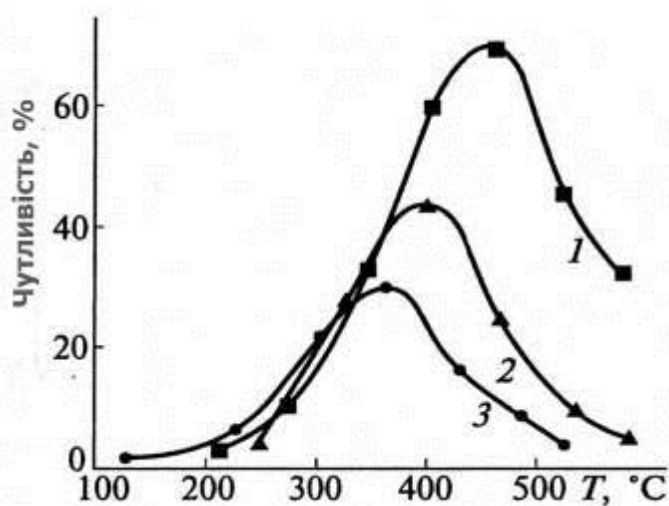


Рис. 4.3. Температурна залежність чутливості оксиду Sn, отриманого спіканням порошку з розміром часток 1 – 4 нм, 2 – 8 нм, 3 – 15 нм в присутності водню 0,1 мас. %

#### 4.6. Пористі матеріали і матеріали зі спеціальними фізико-хімічними властивостями

Пористі наноструктури використовуються для дифузійного розділення газових сумішей (наприклад, ізотопів та інших складних газів, які відрізняються молекулярною масою). Розмір пор («вікон») у звичайних цеолітах змінюється в інтервалі 0,4 – 1,5 нм і залежить від числа атомів кисню в

циклічних структурах, які утворюють цеоліт. Наприклад, цеоліти з кисневим числом 10 (діаметр вікна 0,63 нм) можуть використовуватись для розділення н-гексану і циклогексану, молекулярно-кінетичні діаметри яких складають відповідно 0,51 і 0,69 нм. Поверхня багатьох пористих наноструктур сама по собі має каталітичні властивості. З точки зору донорно-акцепторних взаємодій пористі носії класифікують як кислі, нейтральні (силікагель) і основні (оксиди Mg, Al, Ti і лужні цеоліти). Висока селективність в різних процесах розділення зростає за рахунок каталітичних явищ.

Наприклад, алюмосилікатні цеоліти (MCM-41), розмір циліндричних пор в яких складає 2-10 нм, використовують при каталітичному переробленні нафти і нафтопродуктів. Економічний ефект від цього в найближчі 10 – 15 років оцінюється в 100 млрд. дол. США.

Висока селективність і активність наночасток паладію в полімерних матрицях і на поверхні  $Al_2O_3$  спостерігаються в реакціях тонкого органічного синтезу при отриманні вітамінів А, С, Е, К, а також запашних речовин: оксиди міді і сполуки металів групи заліза в цеолітових матрицях виявились дуже ефективними при окисненні монооксиду вуглецю і метанолу.

Створення високопористих носіїв на основі ДНК розглядається як перспективний напрямок для розробки нових фільтраційних, каталітичних і взагалі композиційних систем.

Каталітичні, сорбуючі і фільтруючі властивості мають вуглецеві нанотрубки. Вони мають також високі сорбуючі характеристики при очищенні відходячих газів від канцерогенних діоксинів, що важко руйнуються.

Фотокаталітичні властивості нанокристалічного  $TiO_2$  знайшли застосування в приладах для очищення повітря від органічних забруднень побутового і промислового походження в різних приміщеннях: квартирах, цехах, дитячих садках, лікарнях, офісах. Принцип роботи приладів оснований на фотокаталітичному окисненні органічних домішок на поверхні нанокристалічного  $TiO_2$  під впливом ультрафіолетового випромінювання.

Фотокаталітичне окислення ефективно, після нього очищене повітря містить невелику кількість шкідливих сполук (набагато менше, ніж допускається за нормами), а також продукти окислення – діоксид вуглецю і пари води.

Плівки і високопористі шари із  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  вважають перспективними для сонячних батарей і світлодіодів.

Ультрадисперсні порошки використовують для виготовлення багат шарових фільтрів тонкої очистки. Розроблена широка гама пластинчастих і трубчастих фільтруючих елементів із пористої нержавіючої сталі з шаром із ультрадисперсного порошку на основі  $\text{TiN}$  чи  $\text{TiO}_2$ . Тонкість фільтрації для газових середовищ таких фільтрів може доходити до 10 нм (при перепаді тиску 0,1 бар) і для рідких середовищ – до 10 – 100 нм (при перепаді тиску 2 – 5 бар). Розділення водно-масляних емульсій, очищення сточних вод і рідких радіоактивних відходів, фільтрація продуктів розпаду кліток, освітлення фруктових соків – це перелік областей застосування фільтрів тонкої очистки.

Гідридні акумулятори водню широко застосовуються в дійсний час (наприклад, системи  $\text{FeTi} - \text{H}_2, \text{LaNi}_3 - \text{H}_2, \text{MgH}_2$ ). Найбільш радикальним є застосування інтенсивного подрібнення (механохімічна обробка) для отримання нанокомпозицій типу  $\text{Mg} (\text{MgH}_2) - (\text{VNb}), \text{Mg} (\text{MgH}_2) - \text{FeTi}, \text{Mg} (\text{MgH}_2) - \text{LaNi}, \text{Mg} (\text{MgH}_2) - \text{TiO}_2$  та ін.

Значна активація сорбційних властивостей гідриду  $\text{Mg}$  спостерігається при введенні добавок графіту чи ванадію при інтенсивному подрібненні.

Невеликі добавки наночасток  $\text{Ti}$  до  $\text{NaAlH}_4$ , які вводяться при сумісному подрібненні, підвищують швидкість сорбції водню приблизно в 40 разів і забезпечують вміст водню 4,6 мас. %.

Для воднесорбуючих цілей перспективним є використання фулеренів і вуглецевих нанотрубок. Теоретично без руйнування фуллеренової основи можна очікувати отримання молекули  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ , що містить 7,7 мас. %  $\text{H}_2$ .

Механохімічна обробка використовується для поліпшення провідячих властивостей в акумуляторах, зокрема, для катодних матеріалів літій-іонних і

нікель-гідридних батарей, це сприяє їх здешевленню і розширенню використання.

Важливіші характеристики батарей, такі як ємність, строк служби, швидкість зарядки-розрядки значно поліпшуються при використанні наноматеріалів, зокрема, нанопорошків сполук літію і олова ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiVO}_x$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Ці порошки використовуються для електродів літієвих акумуляторів в автомобільній, космічній та військовій техніці.

В літієвих батареях використовуються також вуглецеві нанотрубки. Високі розрядні характеристики реалізуються за рахунок підвищення концентрації літію в нанотрубках в зрівнянні з такою же для звичайних графітових електродів.

Для наноструктурних об'єктів характерні незвичайні оптичні властивості, які використовуються в декоративних цілях. Наприклад, поверхня куполів московського храму Христа Спасителя складається із титанових пластин, які покриті нітридом титану. В залежності від відхилень від стехіометрії і наявності домішок вуглецю і кисню колір плівок  $\text{TiN}_x$  може змінюватись від сірого до синього. Це використовується при нанесенні покриттів на посуд і виробництво біжутерії.

Ультрадисперсні порошки –  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  та інші вже давно застосовуються в лакофарбовій промисловості, для антикорозійного захисту, в косметиці. Відносно нова область – утворення ефективних чорнил для принтерів. Перспективними у цьому плані є тонкі порошки на основі  $\text{ZrO}_2$ .

У зв'язку з проблемами моніторингу навколишнього середовища особливий інтерес представляють газові сенсори на основі напівпровідникових оксидів ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{InO}_3$  та ін.). Розроблені прилади для селективного визначення  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , а також  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{H}_2$  при зміні вологості.

Деякі країни мають позитивний досвід застосування нанокристалічних сенсорів для контролю складу атмосфери в районі бензозаправних колонок, однак, проблеми зниження вартості і тривалості стабільної роботи все ще не



вирішені. Позитивні якості наносенсорів – висока чуттєвість, селективність, швидкість відгуку, можливість змінення їх фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей – визначають перспективи їх широкого застосування.

#### 4.7. Матеріали зі спеціальними фізичними властивостями

Це дуже багаточисленна група матеріалів, призначених для виготовлення магнітом'яких і магнітотвердих виробів: провідників, напівпровідників і діелектриків; різних компонентів лазерної, приладної, вимірювальної, обчислювальної і атомної техніки.

#### 4.8. Магнітні матеріали

В останні роки завдяки вивченню властивостей наноматеріалів, отриманих кристалізацією із аморфного стану, що контролюється, японськими вченими відкритий новий клас магнітом'яких матеріалів з високим рівнем статичних і динамічних магнітних властивостей у зрівнянні з аналогічними за призначенням кристалічними і аморфними сплавами. Це сплави на основі Fe – Si – В з невеликими добавками Nb, Cu, Zr і деяких інших перехідних металів. Після загартування із розплаву ці сплави аморфні, а оптимальні параметри досягаються після часткової кристалізації при температурі 530 – 550°C, коли виділяється впорядкована нанокристалічна фаза Fe – Si(18 – 20 %) з розміром часток біля 10 нм. Об'ємна доля наночасток в аморфній матриці складає 60 – 80%. Сплави мають низьку коерцитивну силу (5 – 10 А / м ) і високу початкову магнітну проникність при звичайних і високих частотах при малих втратах (200 кВт / м<sup>3</sup>) на перемагнічування. Це забезпечує їх широке застосування в електротехніці і електроніці в якості трансформаторних сердечників, магнітних підсилювачів та імпульсних джерел живлення, а також в техніці магнітного запису і відтворення і т.п., забезпечуючи значну мініатюризацію цих приладів і

стабільну роботу в широкому діапазоні частот і температур. Світовий випуск цих сплавів складає 1000 т на рік.

Для головок високощільного магнітного запису перспективно використання нанокристалічних залізних плівок з добавками тугоплавких сполук (ZrN, AlN). Плівки отримують магнетронним розпиленням мішеней із сплавів заліза в азотній плазмі. Завдяки наноструктурі індукція насичення у таких сплавів висока (1,6 – 1,8 Т), а коерцитивна сила мала (4 – 6 А / м); наявність в структурі тугоплавких наночасток забезпечує достатню термічну стабільність і високу зносостійкість.

Широке розповсюдження отримують і нанокристалічні магнітотверді матеріали на основі Fe – Nd – В і Fe – Sm – N, які отримуються переважно методами механо-хімічного синтезу. Високі значення коерцитивної сили (2000 кА / м) і магнітної енергії  $(BH)_{\max} = 175 \text{ кДж / м}^3$  забезпечують їх ефективне застосування для виготовлення постійних магнітів невеликого розміру. Це важливо в цілях мініатюризації в багатьох областях техніки.

Прилад для запису інформації (головки, носії, диски) – важлива область застосування магнітних наноматеріалів. Гігантський магніторезистивний ефект, який проявляється в багатошарових магніто / немагнітних плівках типу Fe / Cr і Co / Cu, використовується для ефективного запису інформації при реєстрації дуже слабких магнітних полів в головках дисководів магнітних дисків. Це дозволило значно підвищити щільність запису інформації і збільшити швидкість зчитування. Щільність зберігання інформації кожного року подвоюється.

Підвищену температурну стабільність мають багатошарові антиферромагнітопов'язані структури типу Co – Pt – Cr – В / Ru / Co – Pt – Cr – В (товщина проміжного шару Ru – три атомних шари, розмір кристалітів в основних шарах 8,5 нм) з щільністю запису 5,4 Гбіт / см<sup>2</sup>. Додатковий підшар із сплаву Co – Ru – Co підвищує щільність запису до 50 Гбіт / см<sup>2</sup>. Магнітні властивості ультрадисперсних порошків використовуються в феромагнітних

рідинах, які застосовуються в якості вакуумних ущільнювачей, глушників коливань та в інших областях.

#### 4.9. Електропровідні матеріали та ізолятори

Поєднання високої електропровідності і міцності необхідно при утворенні матеріалів для крупних магнітних систем з великою напруженістю магнітного поля. Перспективними в цьому плані є дротові наноккомпозити типу Cu – Nb, технологія виготовлення яких полягає в сумсному холодному волочінні мідних і ніобієвих прутків. В кінцевій структурі композиту Cu – Nb(18 мас. %) середній поперечний розмір ніобієвих волокон складає біля 100 нм, міцність на розтягнення складає 1,25 МПа, а електропровідність – 70% від електропровідності чистої міді. Ці дроти визнані кращими у світі. Вони розроблені і виробляються в промислових масштабах в Росії (ВНДІ неорганічних матеріалів ім. А.А. Бочвара).

Гарні перспективи очікуються при застосуванні механохімічного синтезу для виготовлення електроконтактних порошкових матеріалів, що широко застосовуються у вузлах комутації електричного струму високо- і низьковольтного призначення (реле, вимикачі, пускачі, контактори та ін.). Вимоги, що пред'явлені до цих матеріалів, дуже різноманітні і протирічні: малий питомий і контактний опір, незначна ерозія, механічна міцність і хімічна інертність, висока теплопровідність і т.ін. Це може бути досягнуто тільки при композиційній будові, тобто при поєднанні високоелектропровідних матеріалів (Cu,Ag) і тугоплавких компонентів (W,Mo,CdO), щоважко випарюються. Гетерогенізація структури до нановключень з можливістю підвищення концентрації провідячих компонентів може привести до утворення нових високоефективних контактних матеріалів. Вивчення механохімічного синтезу в системі W – Ag показало, що розмір вольфрамових часток після 15 годин подрібнення і вибухового пресування суміші складає 7 – 9 нм, а твердість – вище твердості вихідних компонентів. Проводячі наноструктурні плівки TiN,

TiV<sub>2</sub>використовуються в якості бар'єрних шарів для запобігання високотемпературного дифузійного взаємопроникнення металевих компонентів в різних вузлах електронної техніки.

Введення металевих наночастинок для змінення електропровідності і міцності широко застосовується в полімерному матеріалознавстві. Спектр використання цих матеріалів дуже широкий – нагрівачі, ущільнювачі, вимірювальна техніка, антистатика, у тому числі для медичних цілей, кабелі, екрани від електромагнітного випромінювання. Варіювання розміру часток дозволяє суттєво змінювати поріг перколяції, тобто концентрацію проводячого компоненту, при якій настає різке підвищення електропровідності. Суттєве збільшення електропровідності полімерних матеріалів помічається при додаванні вуглецевих нанотрубок.

Нанодропи із металів і напівпровідників є перспективними для таких нанорозмірних пристроїв, як транзистори, діоди, логічні вводи.

Проблема підвищення ефективності роботи газотурбінних двигунів вимагає розробки термобар'єрних матеріалів.

Ефективність роботи газотурбінних двигунів залежить від робочої температури лопаток із жароміцних нікелевих сплавів, яка дещо менше температури плавлення, і підвищення робочої температури в дійсний час проблематично. У зв'язку з цим важливе значення набувають розробки, що направлені на утворення малотеплопровідних покриттів, нанесення яких на поверхні металевих лопаток може сприяти підвищенню робочої температури газу в турбінах. Для цієї цілі дуже перспективними є нанокристалічні покриття на основі оксиду цирконію.

Термоелектричні наноматеріали особливо шаруватого типу (надрешітки на основі квантових точок PbSeTe, квантових дротів SiGe, квантових стінокPbTe / Pb<sub>1-x</sub>Te) є перспективними як для систем прямого перетворювання сонячної енергії в електричну, так і для кріотехніки.

Основними базовими елементами інтегральних схем, включаючи великі і надвеликі схеми, є структури метал – діелектрик – напівпровідник. В якості

перспективних матеріалів для діелектричного шару, товщина якого складає біля 1 нм, крім традиційного оксиду кремнію  $\text{SiO}_2$ , розглядаються ультратонкі монокристалічні чи аморфні плівки  $\text{Si}_3\text{N}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2$  і т. ін. з високою діелектричною проникністю.

#### 4.10. Напівпровідники

Перехід до наноструктур у випадку напівпровідників супроводжується зсувом спектрів люмінесценції в короткохвильову область, збільшенням ширини забороненої зони та іншими явищами. Монокристалічні наночастки  $\text{CdSe}$  в полімерних матрицях розглядаються як можливі світлоїди і оптичні перемикачі для лазерних систем, а також сенсори в біологічних об'єктах.

Застосування гетероструктур з квантовими ямами і надрешітками типу  $\text{AlGaAs} / \text{GaAs}$  в напівпровідникових лазерах дозволило значно знизити порогові струми, використовувати більш короткі хвилі випромінювання і покращити інші експлуатаційні характеристики в швидкодіючих оптико-волоконних системах передачі інформації. Перехід до гетероструктур з квантовими дротами і точками приводить до ще більш значних результатів (подальше зменшення порогового струму, підвищення температурної стабільності), важливих для лазерів, оптичних модуляторів, детекторів і еміттерів, працюючих в дальній інфрачервоній області.

Напівпровідникові наноструктури дуже перспективні для систем перетворення сонячної енергії. Таким чином, прогрес в області утворення гетероструктур з квантовими точками дозволить якісно покращити службові характеристики багатьох пристроїв сучасної та майбутньої техніки.

#### 4.11. Еміттери, транзистори, вимикачі

Серед багаточисленних потенціальних областей застосування вуглецевих нанотрубок використання останніх в електронній техніці вважається одним із

самих перспективних. У зв'язку з розмірними особливостями (велике відношення довжини до діаметра і малі розміри), можливістю змінення провідності в широких межах і хімічною стійкістю вуглецеві нанотрубки розглядаються як принципово новий матеріал для електронних приладів нового покоління, у тому числі і ультрамініатюрних.

Високі емісійні властивості вуглецевих нанотрубок – основа для розробки електронних приладів з холодними катодами (електронні дисплеї, джерела рентгенівського випромінювання, катодолюмінісцентні джерела світла та ін.), які відрізняються від звичайних аналогів зниженими значеннями напруги живлення і споживаємої потужності, а також мініатюрністю і малою масою. Утворені експериментальні діоди і транзистори, тобто дво- і трьохелектродні елементи на основі вуглецевих нанотрубок та інших нанооб'єктів.

Завдяки наноматеріалам електроніка поступово переходить від мікророзмірів до нанорозмірів. Розміри електронних приладів зменшуються з часом експоненціально (спостерігається зменшення в два рази приблизно за 1,5 – 2,0 роки). Останні досягнення в нанодрукарській літографії та інших методах збирання наноструктур демонструють успіхи наноелектроніки.

Якщо поталанить збирати електронні схеми із окремих молекул, які з'єднуються дротами із електронних нанотрубок, то цілком можливо утворення пристроїв пам'яті з щільністю запису в мільон раз вище, ніж в сучасних пристроях. При цьому очікується зниження споживаємої потужності в мільярди раз.

#### 4.12. Ядерні матеріали

Вироби із берилію шпаристістю 20 – 30% відіграють роль відбивача та розмножника нейтронів. Для підвищення міцності виробів і формування мікрокоміркової структури з повністю відкритими порами до звичайного крупнокристалічного порошку Ве додають  $BeH_2$ , розкладення якого за рахунок наночасток берилію сприяє укріпленню контактів між частками, а виділення водню – утворенню відкритих пор. Завдяки великій кількості поверхонь розділу

як шляхів для виходу продуктів опромінення нанокристалічна структура може виявитися корисною і при утворенні малорозпухаючих оболонкових і паливних матеріалів для тепловиділяючих елементів високопоточних швидких і теплових атомних реакторів.

#### 4.13. Медичні та біологічні матеріали

Задача збільшення тривалості і якості життя мотивує інтенсивні розробки в області біоматеріалів взагалі і, зокрема, нанобіоматеріалів. Основні області застосування наноматеріалів в медицині, біології і сільському господарстві дуже різноманітні:

- хірургічний і стоматологічний інструментарій;
- фармакологія, лікарські препарати і методи їх доставки;
- штучні органи і тканини;
- стимулюючі добавки, добрива та ін.;
- захист від біологічної та радіологічної зброї;

Як біологічно повністю сумісний з живими тканинами титан перспективний в травматології і стоматології для виготовлення протезів тазостегнових, колінних, щелепних та інших суглобів, пластин і спиць для кісткового зрощування, гвинтів для фіксації хребта та ін. Однак, нелегований титан має невисокі механічні властивості. Методи інтенсивної пластичної деформації (зокрема, рівноканальне кутове пресування) дозволяють суттєво подрібнювати матеріал аж до отримання зерен розміром 100 – 200 нм, що значно (у 2 – 3 рази) підвищує механічні властивості. Фізико-механічні характеристики наноструктурного титану знаходяться на рівні таких же для кращих сплавів (наприклад, Ti – V – Al), однак, сплави значно поступаються нелегованому титану за біологічною сумісністю.

У сучасній хірургії, травматології і стоматології знаходять застосування матеріали з пам'яттю форми (нікелід титану TiNi). Ефект пам'яті форми проявляється в оборотному при певних умовах змінненні форми, що

використовується в ряді областей техніки. Відновлення заданої форми цих інструментів здійснюється за рахунок температури людського організму чи при нагріві електричним струмом. Методи інтенсивної пластичної деформації, приводячи до аморфізації структури TiNi і нанокристалізації при наступному відпалі, забезпечують утворення нанокристалічної структури і підвищення механічних властивостей в 1,5 – 2,5 рази, а також довговічність експлуатації. Ефект пам'яті форми використовується при виготовленні робочих органів: ендоскопів, фіксаторів і скоб для суглобів, екстракторів для витягування каменів із нирок та ін.

Медична цінність багатьох лікарських препаратів може бути підвищена при зменшенні розмірів часток до нанометрів. Такі частки проходять через капіляри і ліки на їх основі можуть вводитись внутрішньовенно. У той же час, переносники генів – це також наночастки з участю ДНК, а ДНК-технологія розглядається як перспективний метод перенесення ліків та генів. Таким чином, нанотехнології дуже важливі в фармакології завдяки швидкому і спрямованому доставленні лікарських препаратів в потрібні органи чи тканини. Принцип швидкої доставки отримав назву «чарівна куля». Розроблений спеціальний пристрій (так звана «генна рушниця», за допомогою якої наночастки золота, покриті ДНК, прискорюються надзвуковим потоком гелія і використовуються для введення генетичного матеріалу в намічені клітки рослин і тварин.

Різні дисперсні системи у вигляді ультрадисперсних порошків перспективні для захисту від біологічної і радіологічної зброї. Відомі антимікробні властивості наночасток срібла, алмазу, а також фулеренів та інших нанооб'єктів. Металооксидні наночастки застосовуються для захисту армії і населення при нападі терористів, для знезаражування бойових отруйних речовин, а високопористі нанокомпозити у вигляді таблеток чи гранул для очищення і дезінфекції повітря (в літаках, казармах, офісах).

Відома, однак, і токсична дія наночасток на живі організми. Наприклад, відомий негативний вплив наночасток сполук кремнію і берилію на здоров'я



людини. Ультрадисперсні порошки, включаючи вуглецеві нанотрубки можуть бути потенціально небезпечними і вимагають обережного поводження.

#### 4.14. Мікро- і наноелектромеханічні системи

Одне із важливих позитивних достоїнств наноматеріалів полягає в тому, що завдяки їх особливим фізико-хімічним і фізико-механічним властивостям виникає багато можливостей для утворення нових мініатюрних і зверхмініатюрних систем.

На прикладі молекулярних машин описана робота нанороботів, які здійснюють комп'ютерне складання, розбирання і утворення індивідуальних нанокомпонентів і нано- і макросистем.

Туннельні скануючі мікроскопи, що дозволяють здійснити нанодопування та інші маніпуляції в наноструктурах – це приклад реалізації нанотехнологічних операцій макроустановки. Мікроелектромеханічні і наноелектромеханічні (менше 100 нм) системи застосовуються в області супермініатюрних сенсорів, електромоторів, перетворювачів, датчиків, вентилів, клапанів, конденсаторів, резонаторів.

В дійсний час вже є дослідні зразки мікродвигунів з розміром ротору біля 1 мм, які розвивають 40 тис. об / хв. Знімання холестеринових бляшек зі стінок кровоносних судин і доставка ліків в потрібне місце може здійснюватись за допомогою надмініатюрних «підводних човнів». У зв'язку з цим медицина і спеціальні області машинобудування (оборонна промисловість, космонавтика і т. ін.) мають потребу перш за все в мікро- і наноелектромеханічних системах.

Існують два підходи до конструювання нанопристроїв. Це, з однієї сторони, утворення надмалих копій відомих макрооб'єктів, та, з іншої – розробка принципово нових зразків, які не мають традиційних аналогів. Наприклад, при загальному розмірі мікроавтомобіля 1 мм точність обробки деталей повинна відповідати розмірам порядку 10 атомів. Виникає також проблема змащування в нанозазорах, необхідність утворення електропроводу із

нанодротів та ін. Виготовлення самих конструкційних деталей мікро- і нанорозміру вимагає використання особливих прийомів порошкової та полімерної нанотехнології, а також спеціальних методів складання, контролю і т. ін.

## 5. ФУЛЕРЕНИ

Вперше можливість існування високосиметричної молекули вуглецю, що нагадує футбольний м'яч, була передбачена японськими вченими С. Осава, і З. Йошида у 1970 р. Російські вчені Д.А. Бочвар і Є.Г. Гальперн зробили перші теоретичні квантохімічні розрахунки такої молекули і доказали її стабільність. Але тільки через 15 років (у 1985 р.) англійський вчений Г. Крото із співробітниками синтезували молекулу фулерену  $C_{60}$ .

Фулереном називають замкнуті молекули типу  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ , в яких всі атоми вуглецю знаходяться на сферичній чи сфероїдальній поверхні. Центральне місце серед фулеренів займає молекула  $C_{60}$ , яка характеризується високою симетрією і високою стабільністю. Структурно кластер  $C_{60}$  являє собою усічений ікосаедр з атомами вуглецю в кожній вершині, які утворюють по три зв'язки один з одним..

Вважається, що молекула фулерена є органічною молекулою, а кристал, який утворений такими молекулами (фулерит) – це молекулярний кристал, що зв'язує органічну та неорганічну речовину. Молекули фулерену мають не тільки сферичну форму, але і форму еліпсів (рис. 5.1). Можливо утворення багат шарових сфер та еліпсів. У всіх випадках розмір молекули фулерену складає  $\sim 1$  нм. В даний час поняття «фуллерен» застосовується до широкого класу багатоатомних молекул вуглецю із загальною формулою  $C_n$  ( $n$  – парне число від 20 до 1840 (гіперфулерени), які підпорядковуються певній закономірності, наприклад,  $n = 20, 28, 42, 52, 58, 60, 70, 72, 78, 80$  и т.ін.).

Особливості будови фулеренів обумовлюють їх унікальні властивості.

### 5.1. Властивості фулеренів

Чистий фулерит (кристал із молекул фулерену) є напівпровідником з шириною забороненої зони 2 еВ чи  $\sim 1,5\text{--}1,95$  еВ.  $C_{60}$  має високу пружність та міцність.

Максимальна температура переходу в надпровідний стан для лужних металів дещо вище 30 К, однак для фулеритів, які містять декілька металів, вона складає 49 К, а фулерит міді переходить в стан надпровідності при температурі 120 К.

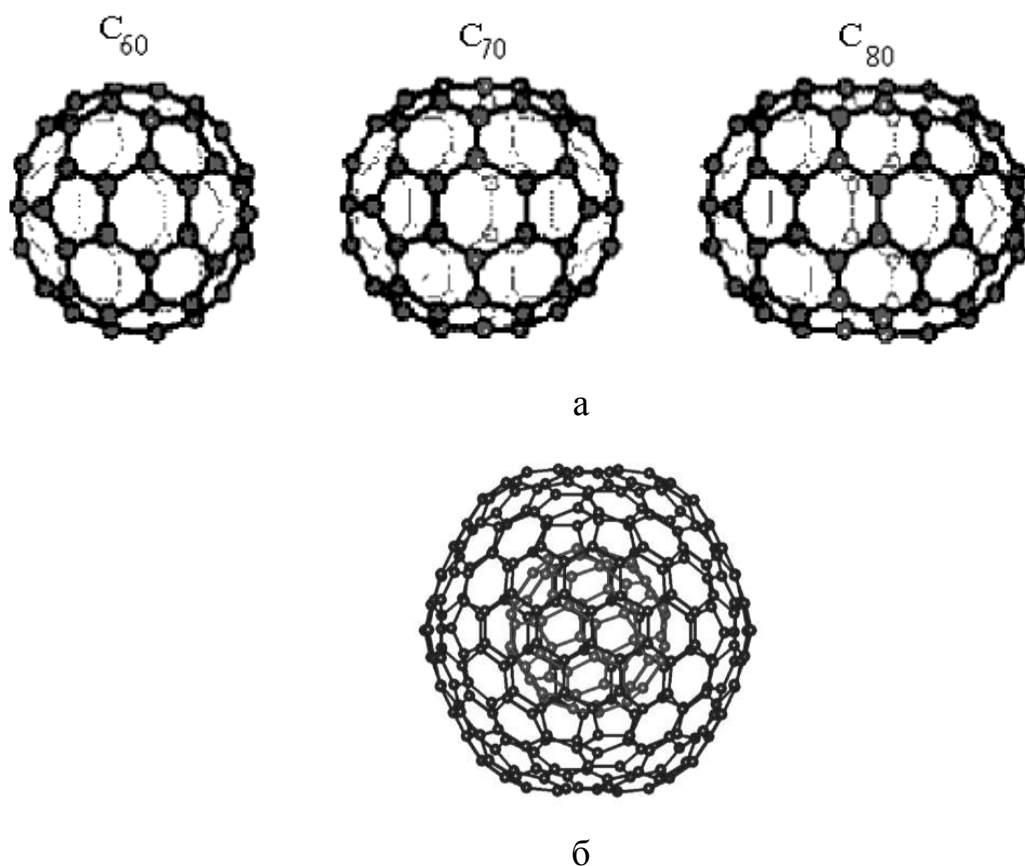


Рис. 5.1. Приклади структур на основі вуглецевих кластерів:  
а– фулерени  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ; б– багатошаровий фулерен  $C_{60}/C_{240}$

Фулерени мають високу електронегативність, в хімічних реакціях виступають як сильні оксиданти і здатні з'єднувати до шести вільних електронів. Відомо, що більш, ніж третина елементів періодичної системи можуть бути розміщені всередині молекули  $C_{60}$ .

Фулерени практично не розчиняються в полярних розчинниках типу спиртів, в ацетоні, тетрагідрофурані і слабозчинні в нормальних алканах

(пентан, гексан, декан). Краще вони розчиняються в рідинах, для яких відношення питомої ентальпії випарювання до питомого об'єму молекули розчинника близько до відповідного значення для молекули  $C_{60}$  ( $\sim 100$  кал/см<sup>3</sup>).

Фулерени можуть використовуватись як сорбенти, оскільки мають високу сорбційну здатність, при що свідчать зміни їх властивостей в різних газових середовищах.

Особливості будови визначають «аномальні» фізико-хімічні властивості фулеренів. Найбільше досліджений фуллерен  $C_{60}$  має чорний колір і є найбільш «чистим» із алотропів вуглецю. Щільність фулерену складає 1,7 г/см<sup>3</sup>, тобто значно менше щільності графіта і алмаза (табл. 5.1), що обумовлено порожнистістю молекул фулерену.

Фулерени мають окислювальну здатність, проявляють властивості ароматичних сполук, здатні вступати в хімічні реакції різного типу.

Фуллерен нерозчинений у воді, однак, на відміну від алмаза і графіту, розчиняється в деяких органічних розчинниках, що використовуються при виробництві і очищенні фулеренів.

## 5.2. Структури на основі фулерену. Потенційні галузі застосування

Фулерени є «сировинним» матеріалом для утворення наноструктур («фулеренових речовин») з різними властивостями – кристалів, покриттів, полімерів, що є перспективними для застосування в електроніці, оптоелектроніці, енергетиці, матеріалознавстві, біотехнології, медицині та інших областях. Число варіантів фулеренових матеріалів вже сьогодні складає більше 10000.

Одним із напрямів є впровадження всередину молекули фуллерена атомів (чи молекул) різних елементів (металів, неметалів) без порушення її цілостності. Такі фулерени називають ендофулеренами чи легованими фулеренами (рис. 5.2).

### Властивості алотропних форм вуглецю

Форма вуглецю	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Питома теплоємність, Дж/(кг×К)	Теплопровідність, кВт/(м×К)	Питомий електричний опір, Ом×м
Графіт	2,3	0,72	0,1	(3-5)×10 <sup>-7</sup> (уздовж шару) (1-5)×10 <sup>-2</sup> (у напрямку, перпендикулярному шарам)
Алмаз	3,5	0,5	1,4	10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-6</sup>
Фулерен	1,7	0,68	0,4	10 <sup>14</sup>

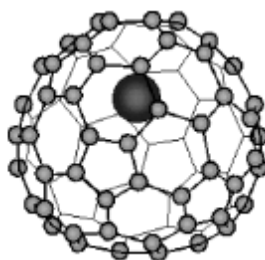


Рис. 5.2. Структура легованого фулерену

Крім ендофулеренів, фулерени здатні утворювати екзоєдричні сполуки (екзофулерени), в яких атоми інших елементів, іони чи молекули знаходяться зовні вуглецевої оболонки.

Можливо також часткове заміщення атомів вуглецю на атоми інших елементів (гетерофулерени), наприклад, C<sub>95</sub>B, C<sub>58</sub>B<sub>2</sub>, C<sub>57</sub>B<sub>3</sub>, C<sub>58</sub>BN, C<sub>69</sub>Ni т.ін. При заміщенні атомів вуглецю на інші елементи симетрія молекули викривлюється, відбувається змінення електронної структури та збільшення реакційної здатності.

При впливі високого тиску, лазерного чи електронного опромінення може відбуватись полімерізація вихідної структури фулерену і формування полімерів

на його основі (рис. 5.3), які більш стійкі, ніж традиційні полімери і можуть використовуватись у виробництві сонячних батарей, полімерних стекел із захисними функціями.

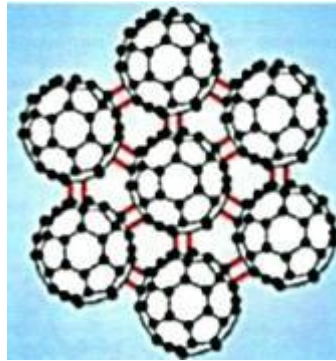


Рис. 5.3. Полімеризований фулерен, який проявляє ферромагнітні властивості

Органічні похідні фулерену мають широкі потенційні можливості в біотехнології, медицині, у тому числі для модифікування білків, в якості антиоксиданта, при утворенні антивірусних, бактерицидних засобів при лікуванні багатьох захворювань.

Іншим напрямом використання фулеренів як елементарного об'єкту нанотехнологій є формування фулеренових і метал-фулеренових нанокристалічних покриттів. Так вже при малих концентраціях фулеренів в покриттях титан-фуллерен, які осаджуються в вакуумі, структуроутворюючі частки мають округлу форму і розміри 15-40 нм. Такі покриття можуть бути застосовані в якості антифрикційних матеріалів, в якості акумуляторів електричної енергії та ін.

В перспективі передбачається додавання фулеренів в сплави для утворення нанокристалічних об'ємних матеріалів.

Фулерени можуть також служити основою для виробництва унікальних мастильних матеріалів.

Завдяки своїй хімічній та механічній міцності фулерени є мініатюрними та міцними шарикопідшипниками.

Ще один шлях використання фулеренів у якості елементарного наноб'єкту пов'язаний з можливістю синтезу на їх основі кристалічних структур.

За певних умов відбувається упорядкування кулеподібних молекул  $C_{60}$  у просторі з утворенням молекулярного кристалу – фулерита, в якому відстань між центрами найближчих молекул фулерену, які утримуються слабкими силами Ван-дер-Ваальса, складає  $\sim 1$  нм. В кристалі фулериту молекули  $C_{60}$  грають таку ж роль, як і атоми в звичайному кристалі.

При кімнатній температурі ( $T \sim 300$  К) формуються гранецентровані кубічні ґрати (ГЦК), рис. 5.4, а, б.

В результаті легування, тобто заповнення міжвузловин (рис. 5.4, в) можливо формування на основі фулериту нових матеріалів (фулеридів) з широким діапазоном властивостей.

Дослідження показали, що полікристалічний фулерит може бути сировиною для найбільш твердого і найбільш коштовного матеріалу – алмазу. Для переходу фулерит-алмаз необхідний тиск  $P \sim 0,2$  ГПа і кімнатна температура. Для переходу графіт-алмаз необхідні наступні параметри:  $P = 4,5-6,5$  ГПа і  $T \sim 1500$  К. Тиск, який необхідний для перетворення фулерену в алмаз, знижується з підвищенням температури.

Перспективні галузі застосування фулеренів представлені в табл. 5.2.

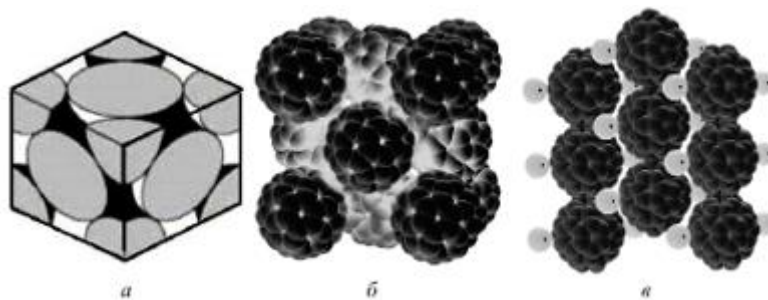


Рис. 5.4. Структура фулериту: а – схематичне зображення елементарної комірки ГЦК-ґрат фулериту; б – представлення елементарних ґрат фулериту за допомогою молекул  $C_{60}$ ; в – структура легованого рубідієм фулериту



Таблиця 5.2

## Перспективні галузі застосування фулеренів

Основні напрями і галузі застосування	Матеріали та пристрої на основі фулеренів
Утворення нових конструкційних матеріалів з унікальними властивостями	<p>Конструкційні сплави високої міцності на основі модифікації фулеренами</p> <p>Тканні матеріали спеціального призначення (стрічки, полотна, паруса, зверхміцні нитки) на основі полімерних молекул, модифікованих фулеренами</p> <p>Радіозахисні матеріали на основі графіту, модифікованого фулеренами</p> <p>Бетонополімери підвищеної міцності</p> <p>Ущільнюючі матеріали на основі графіту, модифікованого фулеренами</p>
Функціональні покриття і захисні технології	<p>Надтверді покриття для інструменту</p> <p>Антифрикційні покриття</p> <p>Зміцнення і стабілізація лакофарбних матеріалів</p> <p>Підвищення адгезії і вологозахисних властивостей лаків</p>
Мастильно-охолоджуючі матеріали	<p>Підвищення ефективності мастильно-охолоджуючих технологічних засобів в металообробці</p> <p>Ефективні добавки в масла</p>
Полімери та резини	<p>Виробництво поліетилену з підвищеним терміном експлуатації та зберігання</p> <p>Виробництво поліетилену трубних марок з підвищеною міцністю та еластичністю</p> <p>Захисні стекла</p> <p>Виробництво шин підвищеної прохідності</p>
Мікроелектроніка	<p>Алмазоподібні плівки</p> <p>Матеріали мікросенсорів</p> <p>Субмікронні резистори</p> <p>Запам'ятовуючі середовища з надвисокою щільністю</p>

## 5.3. Невуглецеві фулерени

Існує багато розрахунків стабільних замкнених фулереноподібних структур, які складаються не тільки із атомів вуглецю, але і з атомів інших елементів.

На практиці подібні структури отримані на основі атомів кремнію.

Потенційними застосуваннями кремнієвих фулеренових кулеподібних молекул є компоненти квантових комп'ютерів, хімічні каталізатори, надпровідники.

Перший металевий аналог фулерену синтезований у 2006 році із атомів золота. Причому для утворення сферичної молекули «золотого» фулерену знадобилось лише 16 атомів золота (рис. 5.5). Синтезовані також аналогічні молекули із 17-ти, 18-ти атомів.

Отримані молекули стійкі при кімнатній температурі і можуть існувати самостійно.

Подібні нанокластери золота проявляють достатньо сильні каталітичні властивості і можуть знайти широке застосування в різних областях: при захисті водневих паливних комірок від забруднення окису вуглецю, в процесах перетворення парів метану у водень, в автомобілях (сприяє розкладу окисів азоту і моноокису вуглецю в безпечні для людини речовини), в протипожежній безпеці (маски для пожежників).



Рис. 5.5. «Золотий» фулерен

Одним з найбільш перспективних галузей застосування «золотого» фулерену є біотехнологія і медицина. Наприклад, розроблений метод доставки

ДНК в живу клітину за допомогою наночасток золота, досліджується механізм дії часток даного металу на аутоімунні захворювання організму людини.

## 6. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

### 6.1. Структура і види вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки являють собою протяжні структури у вигляді порожнього циліндру, які складаються із одного чи декількох згорнутих в трубку графітових шарів з гексагональною організацією вуглецевих атомів (рис. 6.1).

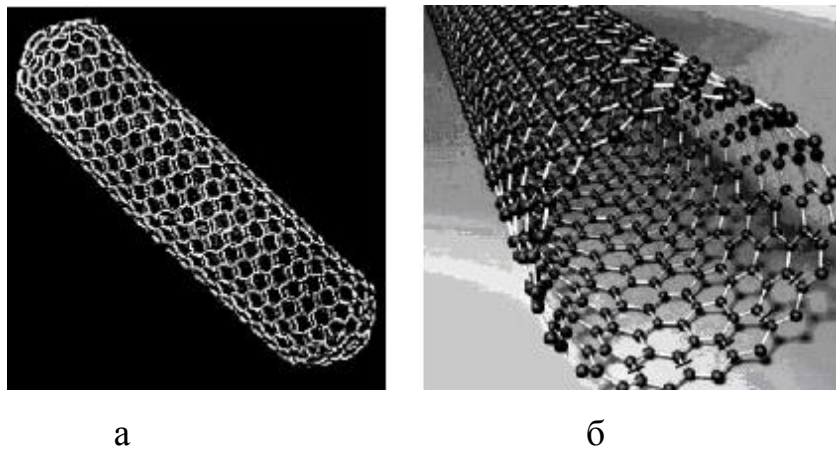


Рис. 6.1. Схематичне зображення вуглецевої нанотрубки (а) і розташування атомів на її поверхні (б)

Вуглецеві нанотрубки як нова алотропна форма вуглецю були відкриті японським фізиком С. Іджима у 1991 р.

Діаметр вуглецевих нанотрубок складає 1-150 нм, а довжина вимірюється десятками і сотнями мікрометрів та постійно зростає з удосконаленням технології їх отримання.

На поверхні трубки атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників. Кінці трубки закриті за допомогою шести п'ятикутників. Фактично нанотрубки можна представити як лист графіту, який згорнутий у безшовний циліндр.

Вуглецеві нанотрубки можуть мати різну атомну структуру і, відповідно, різні властивості (рис. 6.2).

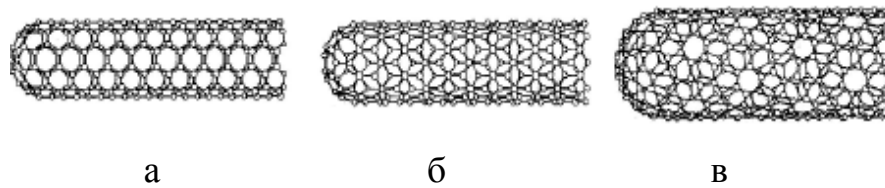


Рис. 6.2. Приклади деяких можливих структур вуглецевих нанотрубок, які залежать від способу згортання графітового листа:

а – кресельна структура; б – зигзагоподібна структура; в – хіральна (спіралевидна) структура

Існують, подібно до фулеренів, і багатошарові нанотрубки (рис. 6.3), які відрізняються від одношарових значно більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій як у подовжньому, так і у поперечному напрямку.

Структура типу «російської матрьошки» (russiandolls) являє собою сукупність коаксіально укладених один в одній одношарових нанотрубок (рис. 6.3, а).

Інший різновид такої структури – сукупність укладених коаксіальних призм (рис. 6.3, б). Є структури, що походять на свиток.

Для всіх структур відстань між сусідніми графітовими шарами близька до величини 0,34 нм, тобто відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. Реалізація тієї чи іншої структури в конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

В дійсний час вирощують в достатній кількості не тільки одиночні нанотрубки, але і впорядковані агрегати – зв'язки (bundles), колонії (arrays) і троси (ropes), якими можна маніпулювати при утворенні пристроїв та приладів (рис. 6.3, г, д).

В якості основи функціональних матеріалів і пристроїв найбільш перспективні однорідні одношарові нанотрубки, які можуть бути практично бездефектними.

Поряд з сфероїдальними вуглецевими структурами можуть також утворюватись і циліндричні структури – так звані нанотрубки, які розрізняються фізико-хімічними властивостями.

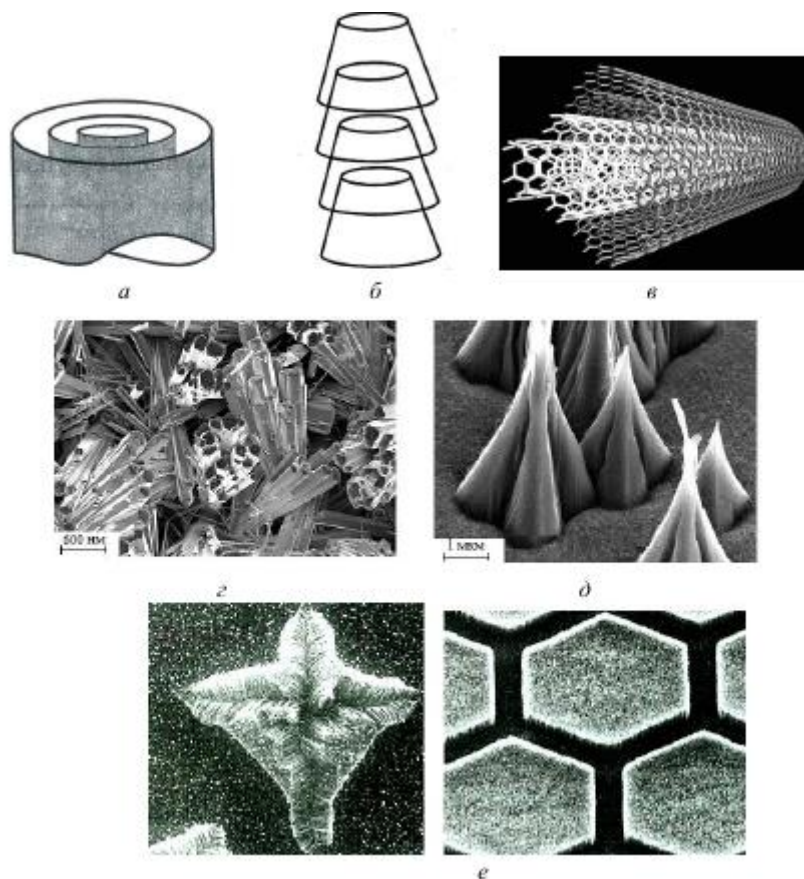


Рис. 6.3. Приклади структур на основі вуглецевих нанотрубок: а, б – схеми багатошарових циліндричних та конічних нанотрубок відповідно; в – багатошарова нанотрубка  $C_{60}/C_{240}/C_{540}$ ; г – «колонії» вуглецевих нанотрубок; д – «зв'язки» вуглецевих нанотрубок на поверхні кремнію; е – приклади нанотрубок, які штучно (каталітично) вирощені в спеціальних шаблонах

## 6.2. Топологічні і метричні характеристики нанотрубок

Основним елементом вуглецевих нанотрубок є згорнутий в циліндр графеновий лист, тобто моношар, який викладений правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. За кількістю шарів, які утворюють нанотрубку, розрізняють одностінні та багатостінні нанотрубки.

Дослідження за допомогою електронної мікроскопії показують, що більшість нанотрубок складається із декількох графенових шарів, чи вкладених один в одний, чи накручених на одну вісь. Відстань між сусідніми графеновими шарами приблизно дорівнює 0,34 нм, тобто відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. На практиці ця відстань спотворюється через вплив сусідніх нанотрубок. Наявність дефектів приводить до спотворення прямолінійної форми нанотрубки в формі гармошки.

Ще один тип дефектів багат шарових нанотрубок пов'язаний з впровадженням в поверхню, яка складається із правильних шестикутників, деякої кількості п'ятикутників та семикутників. Це приводить до порушення циліндричної форми, причому впровадження п'ятикутника викликає опуклий вигин, а впровадження семикутника – виникнення увігнутого вигину. Таким чином, подібні дефекти обумовлюють появу зігнутих та спіралевидних нанотрубок. Різні структурні характеристики вуглецевих нанотрубок повинні приводити до відмінностей в електронній структурі даних об'єктів.

### 6.3. Властивості вуглецевих нанотрубок і перспективи їх отримання

Властивості нанотрубок цілком залежать від їх геометрії. Від хіральності залежать електричні властивості нанотрубок: вони можуть виявляти металеву провідність, чи бути напівпровідниками. Третина нанотрубок мають металевий тип провідності, решта – напівпровідники з шириною забороненої зони від декількох десятих до 2 еВ, яка зростає зі зменшенням діаметра нанотрубки. В індивідуальних нанотрубках виявлений електромеханічний

ефект, який проявляється в значному змінненні електропровідності нанотрубки навіть при незначному вигині. Нанотрубки мають капілярні властивості і можуть бути заповнені іншими елементами, у тому числі можлива сорбція водню, що важливо для розвитку водневої енергетики. Таким чином, нанотрубки можна використовувати як контейнери для накопичення хімічно і біологічно активних речовин: отруйних газів, компонентів палива і розплавлених металів. Нанотрубки мають високу питому поверхню і хімічну стабільність, що дозволяє використовувати їх у якості електродів для високоємних електрохімічних конденсаторів великої потужності. Крім того, вони характеризуються високою каталітичною активністю та механічною міцністю. Додавання нанотрубок в різні сплави дозволяє суттєво підвищити зносостійкість, міцність і тріщиностійкість. Нанотрубки також використовують при розробці нових мастил і охолоджуючих сумішей, для підвищення ресурсу механічних вузлів тертя транспортних систем.

Вуглецеві нанотрубки мають значні емісійні властивості при невисоких електричних полях. Вони проявили себе як джерела інтенсивної автоелектронної емісії. Такі властивості дозволяють розробляти на основі нанотрубок високоефективні низьковольтні та низькотемпературні термоеміттери електронів, а також польові пристрої для утворення економічних плоских дисплеїв, джерела світла, вакуумні датчики тиску і т.ін. В нанотрубках виявлена надпровідність при температурах близьких до 4 К.

Форма вуглецю, що розглядається, займає за своєю структурою проміжне положення між графітом і фуллереном. Однак багато властивостей нанотрубок не мають нічого спільного із вказаними структурами. Це дозволяє розглядати дані вуглецеві утворення як самостійний матеріал.

Завдяки особливостям своєї будови (високій міцності зв'язку, високій щільості упаковки атомів, відсутності чи малій щільності дефектів структури) нанотрубки мають унікальні фізико-хімічні, механічні властивості.

Збільшення різноманітності незвичайних властивостей нанотрубок і широкі перспективи утворення на їх основі функціональних і конструкційних



матеріалів відкриває модифікування вуглецевих нанотрубок, яке може бути здійснено декількома способами:

- заповненням внутрішніх порожнин речовинами, які змінюють їх електронні, магнітні чи механічні властивості;
- «щепленням» до вуглецевих нанотрубок різних функціональних груп;
- заміщенням частини вуглецевих атомів у вуглецевих нанотрубках на атоми інших елементів;
- частковим чи повним «розкриттям» подвійних зв'язків на бокових поверхнях шляхом з'єднання тих чи інших реагентів.

Серед багатьох незвичайних властивостей вуглецевих нанотрубок та їх модифікацій важливішими є наступні:

- нанотрубки демонструють високі значення міцності на розтягнення та вигин;
- зв'язки між атомами вуглецю в графітовому листі є найбільш сильними серед відомих;
- щільність одношарових вуглецевих нанотрубок більше ніж у 5 разів менша, ніж щільність сталі, а міцність більше ніж у 20 разів вища;
- питома міцність нанотрубок може більше, ніж в сто раз перевищувати аналогічний параметр для сталі.

Модуль Юнга вуглецевих нанотрубок складає від 0,5 до 2 Тпа (для сталі  $E = 0,21$  Тпа), що визначає їх високу жорсткість. При цьому вуглецеві нанотрубки дуже пружні при вигіні, що обумовлено малою товщиною стінки нанотрубки ( $\sim 0,43$  нм), їх бездефектністю. Крім того, вуглецеві кільця стінок у вигляді правильних шестикутників при вигіні змінюють свою структуру, але не рвуться (рис. 6.4).

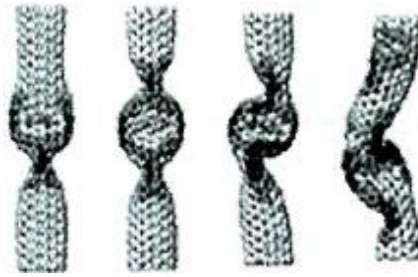


Рис. 6.4. Поведінка вуглецевих нанотрубок при деформації

Із таких трубок можна виготовляти легкі композитні матеріали граничної міцності для потреб техніки нового століття – силових елементів мостів і споруд, конструкцій компактних літальних апаратів, елементів турбін, силових блоків двигунів з гранично малим питомим споживанням палива і т. ін.

Однією з перспектив є утворення космічних ліфтів, які здатні здійснювати транспортування грузів на космічні станції. Невелика нитка діаметром 1 мм, яка складається із нанотрубок, могла б витримати груз у 20 т, що в декілька сотен мільярдів разів більше її маси. Подібні роботи ведуться в лабораторіях NASA.

Вуглецеві нанотрубки – ідеальний зміцнюючий матеріал для композиційних матеріалів з полімерною, металевою матрицею. Наприклад, добавка лише 10-12% багат шарових вуглецевих нанотрубок до пропілену приводить до подвоєння його міцності на розрив. Добавка 5% нанотрубок до алюмінію збільшує міцність на розрив у 2 рази.

Одна із важливих задач технології в області нових вуглецевих матеріалів полягає в утворенні нанотрубок «нескінченної» довжини.

Однією з причин високої провідності вуглецевих нанотрубок є дуже мала кількість дефектів, що викликає розсіяння електронів.

Вуглецеві нанотрубки можуть стати ідеальними з'єднуючими проводами. Очікується, що електричні кабелі, які виготовлені із нанотрубок, при кімнатній температурі будуть мати електропровідність на два порядки вище, ніж мідні кабелі.

Унікальною особливістю нанотрубок є те, що їх електропровідність залежить від їх діаметра і хіральності (напрямку згортання трубки відносно графітового листа). В залежності від цих факторів нанотрубки можуть проявляти металеві (рис. 6.2) чи напівпровідникові (загагоподібна структура) властивості.

Сутність електромеханічного ефекту у вуглецевих нанотрубках полягає в значному змінненні електричної провідності нанотрубки навіть при невеликому вигині. Прикладом застосування такого ефекту можуть бути мікрофон з активним перетворювачем на основі нанотрубок, перетворювач електромагнітного сигналу в звукові коливання, надмініатюрний транзистор і т.ін.

Ефект світіння нанотрубок полягає в тому, що спостерігається їх світіння при пропусканні через них електричного струму.

Нанотрубки – унікальні квантові об'єкти, оскільки їх діаметр менше довжини хвилі електрону, а довжина – макроскопічна, що є основою для їх використання в якості квантових кілець і нанокатушек, циліндричних резонаторів лазерів ультрафіолетового діапазону.

Аналогічно фулеренам, в порожнинах всередині нанотрубок можна розташовувати атоми інших речовин. Легування нанотрубок домішками заміщення чи впровадження дозволяє керувати в широкому діапазоні електричними, оптичними, механічними та іншими властивостями і має велике значення для прикладних завдань, оскільки нанотрубку, що заповнена провідним, чи надпровідним матеріалом, можна розглядати як найбільш мініатюрний із відомих до дійсного часу елементів мікроелектроніки.

Завдяки капілярним ефектам можна використовувати нанотрубки як мікроскопічні контейнери для безпечного перевезення хімічно та біологічно активних речовин – білків, отруйних газів, компонентів палива і розплавлених металів.

Сукупність незвичайних властивостей вуглецевих трубок – нанорозмір, висока міцність, пружність, здатність розвивати резонансні механічні

коливання, частота яких визначається геометрією трубки та її пружністю. Виявлення «інтелектуальних» властивостей дозволяє використовувати дані структури в якості високочутливих інструментів та приладів (рис. 6.5).

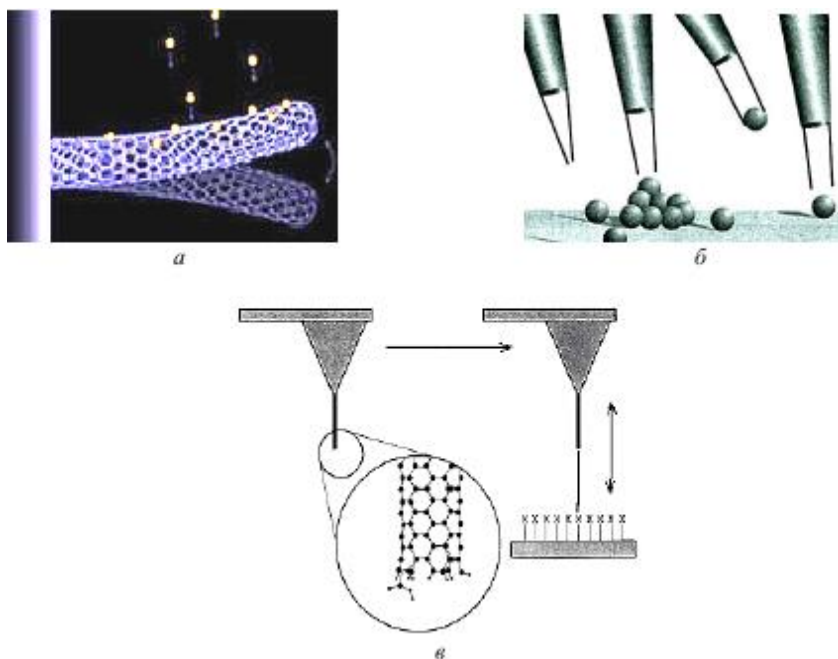


Рис. 6.5. Деякі приклади застосування «інтелектуальних» властивостей нанотрубок: а – нановажелі (під дією груза нанотрубка вигинається та змінюється частота її коливань, що дозволяє «зважити» об'єкт масою  $10^{-12} - 10^{-15}$  г); б – нанопінцет, за допомогою якого можна здійснити захват і перенос часток нанометрових розмірів; в – хімічно модифіковані нанотрубки в якості зонда для дослідження хімічного складу поверхні

Незвичайні властивості передбачають широке практичне застосування нанотрубок – як самостійного матеріалу (мікроелектроніка, електротехнічна, хімічна промисловість, біологія та медицина), і як елементарного об'єкту нанотехнологій при утворенні покриттів, композиційних матеріалів граничної міцності (машинобудування, будівництво, медицина і т. ін.).

За об'ємами виробництва вуглецеві нанотрубки займають друге місце серед різних груп наноматеріалів.

## ТЛУМАЧНИЙ СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

**Абсорбція** – поглинання (розчинення) газів рідинами або газів та рідин кристалічними та аморфними тілами.

**Вуглецеві нанотрубки** – новий клас вуглецевих утворень: протяжні структури у вигляді порожнистого циліндру, які складаються із одного чи декількох згорнутих в трубку графітових шарів з гексагональною організацією вуглецевих атомів.

**Графен** – плоский шар  $sp^2$ -гібридних атомів вуглецю товщиною в один атом, які утворюють гексагональну решітку; двомірна форма вуглецю; найбільш тонкий із існуючих матеріалів (товщина – один атомний шар), міцний, прозорий, провідник електричного струму і тепла.

**Діамагнітна речовина** – речовина, відносна магнітна проникненість якої декілька менша за одиницю.

**Залишкова індукція** – магнітна індукція, яка залишається у зразку після його намагнічення та зняття магнітного поля (вимірюється в гаусах, Гс).

**Коерцитивна сила** – напруженість поля, яка має бути прикладена до зразка для того, щоб його розмагнітити (вимірюється в ерстедах, Е).

**Квазічастка** – елементарні збудження квантових систем.

**Квантова яма** – об'єкт, в якому є розмірний квантовий рух носіїв заряду в одному напрямку.

**Квантовий дріт** – об'єкт, в якому є розмірний квантовий рух носіїв заряду в двох напрямках.

**Квантова точка** – нанооб'єкт, в якому рух носіїв заряду квантований у всіх трьох напрямках («штучний» атом приблизно сферичної чи кубічної форми з розмірами 2-10 нм).

**Магнітна проникненість** – інтенсивність намагнічування. Відносна магнітна проникненість феромагнітних металів досягає десятків та сотен тисяч одиниць, для інших – близька до одиниці.

**Магнітотверді сплави** характеризуються великим значенням коерцитивної сили і застосовуються для постійних магнітів.

**Магнітом'які сплави** характеризуються малим значенням коерцитивної сили і малими втратами на гістрезис (енергія, що витрачена на намагнічення),

мають високу магнітну проникненість. Застосовують як сплави, що піддають змінному намагніченню.

**Нанодріт** – дріт діаметром порядку нанометра, який виготовлений із металу, напівпровідника чи діелектрика.

**Нано** –  $10^{-9}$  м (від грецького nanos – карлік), приставка для позначення порядку величини.

**Нанотехнологія** – сукупність методів і прийомів маніпулювання речовиною на рівні атомів і молекул з метою отримання матеріалів з якісно новими властивостями.

**Наноматеріали** – матеріали, які містять структурні елементи, розміри яких хоч би в одному вимірюванні менше 100 нм, та мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики.

**Нанометали** – метали, що відрізняються від звичайних металів малим розміром «зерен» їх кристалічної структури.

**Нанотрубка вуглецева** – порожниста циліндрична структура діаметром від десятих до декількох десятків нанометрів та довжиною від одного до декількох сотен мікрометрів і більше, яка утворена атомами вуглецю і являє собою згорнуту в циліндр графенову площину.

**Нанопори** – пори з розмірами, що знаходяться у нанодіапазоні (~1-100 нм).

**Нанонаука** – система знань, що основана на описанні, поясненні і передбаченні властивостей матеріальних об'єктів з нанометричними характеристичними розмірами.

**Нанокластер** – утворення із невеликої кількості атомів розміром 0,1 – 1 нм.

**Наночастки** – проміжні утворення із атомів (молекул) між малими молекулярними кластерами і макроскопічними твердими тілами. Наночастки складаються із атомів одного чи декількох елементів і мають характеристичні розміри < 100 нм.

**Нанокристал** – аналог наночастки, який має кристалічну будову.

**Нанокристалічні матеріали** – компактні і дисперсні матеріали, які складаються із нанокристалів.

**Нанооб'єкти** – багаточасткові системи, які складаються із індивідуальних, ізольованих наночасток.

**Нанопорошок** – тверда порошкоподібна речовина штучного походження, яка містить нанооб'єкти, агрегати, агломерати нанооб'єктів чи їх суміш.

**Наносистема** – об'єкт у вигляді впорядкованих і пов'язаних між собою елементів з нанометричними розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкта якісно нових властивостей, пов'язаних з проявом наномасштабних факторів.

**Наноструктура** – сукупність наночасток певного розміру і складу з наявністю функціональних зв'язків.

**Нанокомпозити** – об'єкти, що отримані введенням наночасток в будь-які матриці, у яких між часткові взаємодії стають сильними і маскують властивості ізольованих часток.

**Наносистемна техніка** – повністю чи частково утворені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально завершені системи і пристрої, характеристики яких кардинально відрізняються від аналогічних систем і пристроїв, які утворені за традиційними технологіями.

**Наноіндустрія** – вид діяльності по утворенню продукції на основі технологій, наноматеріалів і наносистемної техніки.

**Нанодіагностика** – сукупність методів дослідження структурних, фізико-хімічних, механічних та інших характеристик наноматеріалів, аналіз складу і метричних параметрів наноречовин.

**Наноелектроніка** – область фізики напівпровідників, що оперує пристроями, розміри яких, чи період їх надструктури, дорівнюють чи менше 100 нм.

**Наношар** – двомірна структура, шар чи плівка нанорозмірної товщини на поверхні твердого тела чи рідини.

**Парамагнітна речовина** – речовина, відносна магнітна проникненість якої декілька більше одиниці.

**Структурний елемент** – складова частина наноматеріалу, розміри якої співпадають з кореляційним розміром того чи іншого фізичного явища чи параметру, який має розмірність довжини (довжина вільного пробігу електрону і фонону, довжина когерентності в зверх провідниках, розмір магнітних доменів, критичний радіус дислокаційної петлі та ін.).

**Феромагнетизм** – здатність кристалічних речовин згущати магнітні силові лінії, що характеризується магнітною проникненістю.

**Фулерен** – багатоатомна молекула вуглецю із загальною формулою  $C_n$  ( $n$  – парне), що має форму замкненого порожнистого багатогранника, та відноситься до четвертої алотропічної форми вуглецю (перші три – алмаз, графіт, карбін).

**Фулерит** – твердофазна кристалічна структура, що утворена на основі молекул фулерена. Кристал фуллеріта  $C_{60}$  має кубічну структуру з ГЦК-гратами.

**Фулериди** – хімічні сполуки на основі молекул фулерена. Атом металу може знаходитись усередині фулерену, зовні його, чи може бути вбудований в структуру вуглецевого каркасу.

**Хіральність** – геометрична властивість жорсткого об'єкту (просторової структури) бути несумісним зі своїм дзеркальним відображенням в ідеальному плоскому дзеркалі.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
2. Основы нанотехнологий и наноматериалов : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун. – Харьков, 2009.
3. Введение в нанотехнологии: текст лекций / А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 288 с.
4. Углеродные наноматериалы: электронное строение и процессы структурообразования / Я.В. Зауличный, С.С. Петровская, Е.В. Грайворонская, Ю.М. Солонин. – Киев: Наукова думка, 2012. – 277 с.