

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»
Кафедра біомедичної інженерії

Чабак Ю.Г.

НАНОСТРУКТУРИ ТА НАНОКАПСУЛИ

Конспект лекцій
з дисципліни «Наноструктури та нанокапсули»
для студентів спеціальності 163 «Біомедична інженерія»
освітньої програми 163 «Біомедична інженерія»
всіх форм навчання

Дніпро
2025

Наноструктури та нанокапсули [Електронний ресурс] : конспект лекцій з дисципліни «Наноструктури та нанокапсули» для студентів спеціальності 163 «Біомедична інженерія» освітньої програми «Біомедична інженерія» всіх форм навчання / уклад. Ю.Г. Чабак. – Дніпро : ПДТУ, 2025. – 104 с.

Наноструктури та нанокапсули – це галузь знань, що зосереджена на дослідженні та розробці матеріалів з розмірами в нанометровому діапазоні (1-100 нм). Це включає вивчення їх унікальних фізико-хімічних властивостей, які відрізняються від властивостей тих же матеріалів у більших масштабах.

Основна мета курсу "Наноструктури та нанокапсули" полягає в тому, щоб сформувати у студентів комплексне розуміння наноматеріалів, їх класифікації та властивостей, методів отримання та потенційних застосувань.

Укладач



Ю. Г. Чабак, д-р техн. наук, доцент

Рецензент



О. Ю. Азархов, д-р. мед. наук, професор

Рекомендовано

на засіданні кафедри біомедичної інженерії,
протокол № 10 від 3 січня 2025 р.

Затверджено

методичною комісією факультету інформаційних технологій,
протокол № 7 від 7 січня 2025 р.

ЗМІСТ	стор.
<i>ВСТУП</i>	5
<i>Лекція 1. СТАНОВЛЕННЯ І РОЗВИТОК НАНОТЕХНОЛОГІЙ ЯК МІЖДИСЦИПЛІНАРНОЇ ГАЛУЗІ ДІЯЛЬНОСТІ</i>	6
1.1 Основні питання та визначення	6
1.2 Історія розвитку нанотехнологій	11
1.3 Наноефекти та наноб'єкти в природі. «Інтуїтивні нанотехнології»	15
<i>Лекція 2. МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ НАНОСТРУКТУР</i>	19
2.1 Особливості діагностики наноб'єктів	19
2.2 Скануюча зондова мікроскопія	20
2.3 Скануюча тунельна мікроскопія	22
2.4 Багатофункціональність методів скануючої зондової мікроскопії	25
2.5 Спектральні методи досліджень	27
<i>Лекція 3. ОСНОВИ КОНСТРУЮВАННЯ ОБ'ЄКТІВ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ</i>	33
3.1 Спадні та висхідні підходи	33
3.2 Атомні кластери як елементарні об'єкти самозборки	36
3.3 Методи отримання кластерів	37
3.4 Технології формування поверхневих шарів з атомарною точністю	39
3.5 Прецизійна літографія	43
<i>Лекція 4. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ</i>	47
4.1 Структурні особливості наноматеріалів	47
4.2 Фізичні та хімічні властивості	51
4.3 Принципи класифікації наноматеріалів	54
<i>Лекція 5. НАНОПОРОШКИ</i>	57

5.1 Особливості структури та властивостей	57
5.2 Області застосування нанопорошків	60
Лекція 6. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ	63
6.1 Алотропні форми вуглецю	64
6.2 Фулерени та основні методи їх отримання	69
6.3 Невуглецеві фулерени, їх властивості та області застосування	72
6.4 Вуглецеві нанотрубки	74
6.5 Невуглецеві нанотрубки	76
6.6 Графен	78
Лекція 7. ОБ'ЄМНІ НАНОМАТЕРІАЛИ	81
7.1 Загальна характеристика методів отримання	82
7.2 Особливості механічних властивостей наноматеріалів, отриманих інтенсивною пластичною деформацією	84
7.3 Багатошарові наноструктурні покриття	86
Лекція 8. ОСНОВНІ ГАЛУЗІ ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЙ	88
8.1 Конструкційні та функціональні наноструктурні матеріали	90
8.2 Нанокompозити	91
8.3 Інструментальні наноматеріали	92
8.4 Наноструктурна кераміка	94
8.5 Біотехнологія і медицина	95
Лекція 9. ПОТЕНЦІАЛ І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ НАНОНАУКИ ТА НАНОТЕХНІКИ	98
9.1 Потенціал і перспективи розвитку нанотехнологій	98
9.2 Соціальні наслідки	100
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ	104

ВСТУП

Розробка нових матеріалів і технологій, їх отримання і обробка загально визнано відносяться до ключових або критичних напрямів тимчасового етапу розвитку цивілізації.

Поява нових матеріалів з новими властивостями завжди відіграло велику роль в історії цивілізації, виконуючи не тільки виробничі, але й соціальні функції. Досить згадати, як сильно відрізнялися кам'яний та бронзовий вік, століття пара та вік електрики, атомної енергії і комп'ютерів. Відомо, що матеріали слугують фундаментом для 70% валового національного продукту промислово розвинених країн і, отже, являються життєво важливими для економіки. Істотні зміни в матеріалах здатні приводити до зрушень не тільки в світовій економіці, а й глобальній політиці.

Дисципліна "Наноструктури та нанотехнології" відображає основні тенденції сучасного світу в розвитку наноматеріалів та методів їх досліджень, які сприяють розвитку інноваційні технології, спрямованих на покращення діагностики, лікування та моніторингу стану здоров'я людини. Ця дисципліна є важливою для розуміння впливу сучасних наноматеріалів та нанотехнологій на сферу біоінженерії медицини та її значення для подальшого розвитку медичної практики.

На основі нанотехнологічних принципів вже реалізовані зразки наноструктурованих надтвердих, надміцних, надлегких, коррозійно- і зносостійких матеріалів і покриттів, каталізаторів з поверхнею, нанопористих мембран для систем тонкого очищення, матеріалів з незвичайними магнітними, електричними, оптичними та іншими властивостями.

Створення матеріалів з принципово новим рівнем функціональної них властивостей як результату нанорозмірних (конструкційних і інструментальних матеріалів, покриттів з наноструктурою, «інтелектуальних» матеріалів, магнітних і високопористих матеріалів, біоматеріалів і т.д.) є пріоритетним напрямком розвитку нанотехнологій.

Лекція 1.

СТАНОВЛЕННЯ І РОЗВИТОК НАНОТЕХНОЛОГІЙ ЯК МІЖДИСЦИПЛІНАРНОЇ ГАЛУЗІ ДІЯЛЬНОСТІ

План

- 1.1 Основні питання та визначення
- 1.2 Історія розвитку нанотехнологій
- 1.3 Наноефекти та наноб'єкти в природі. «Інтуїтивні нанотехнології»

1.1 Основні поняття і визначення

Як і будь-яка галузь знань, нанонаука має свою специфічну систему термінів. Термінологія нанонауки ще проходить стадію формування. Більш того, у зв'язку з бурхливим і стрімким розвитком нанотехнологій в даний час, відкриттям нових несподіваних явищ і перспектив застосування, здавалося б, установлені на даний момент терміни не можна вважати вичерпними. Перелік термінів з приставкою «нано» постійно доповнюється і розширюється.

У багатьох країнах ведеться розробка стандартів, що стосуються нанотехнологій. Наприклад, в Міжнародній організації по стандартизації (ISO), що об'єднує 157 національних організацій, в 2005 році був створений Технічний комітет з розробки стандартів для нанотехнологій (ISO / TC 229), в тому числі в галузі термінології. Розглянемо деякі основні поняття.

Нано- десяткова приставка (в перекладі з грецького nanos - «карлик»), що означає одну мільярдну частину будь-якої величини (10^{-9}).

Наномасштабі має на увазі порядок розмірів між 1 і 100 нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-3} \text{ мкм}$). На рис. 1.1 наведені порівняння розмірів деяких природних створінь в діапазоні розмірів від 10 м до 1 А.

Нанотехнології - міждисциплінарна область науки, в якій вивчаються закономірності фізико-хімічних процесів в просторових галузях нанометрових розмірів з метою управління окремими атомами, молекулами, молекулярними

системами при створенні нових молекул, наноструктур, наноустройств і матеріалів зі спеціальними фізичними, хімічними і біологічними властивостями.

Нанотехнології - це сукупність методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм, що мають принципово нові властивості і дозволяють здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

Наноматеріали - це матеріали, що містять структурні елементи (кристаліти, волокна, шари, пори), геометричні розміри яких хоча б в одному напрямку не перевищують нанотехнологічну межу - 100 нм (від 1 до 100 нм), що володіють якісно іншими фізичними, хімічними, механічними і біологічними властивостями, функціональними та експлуатаційними характеристиками в порівнянні з традиційними матеріалами.



Рисунок 1.1 - Місце нанорозмірних об'єктів в навколишньому світі

Верхня межа діапазону обумовлена тим, що істотні трансформаційні зміни властивостей матеріалів починаються при розмірах структурних елементів менше 100 нм. Нижня межа діапазону обумовлена критичним розміром нанокристалічного матеріалу як структурного елемента, що має упорядковану будову, тобто кристалічну решітку (наприклад, для заліза ця межа становить 0,5 нм).

Термін «наноматеріали» є об'єднуючим і включає в себе велику групу різних матеріалів - нанокристалічних, нанофазних, нанокомпозитних, нанопористих, а також нанокластери, наночастинки, нанопорошки, нанопокриття, фулерени, нанотрубки і т.д. На рис. 1.2 представлено порівняння розмірів різних видів наноматеріалів. **Нанокристалічні (наноструктурні, наноструктурізовані, нанофазних) матеріали** - матеріали, у яких розмір окремих кристалітів або фаз, що складають структурну основу, не перевищує 100 нм хоча б в одному вимірі.

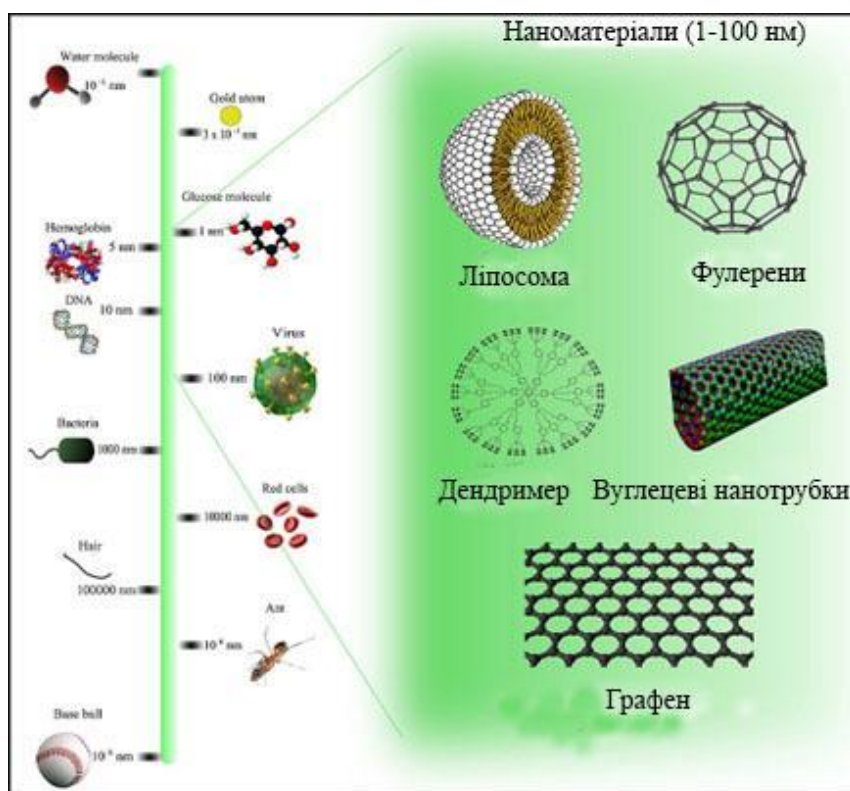


Рисунок 1.2 – Порівняння розмірів наноматеріалів

Об'ємні (масивні, компактні) наноматеріали - наноматеріали, що складаються з великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів), тобто полікристалічні матеріали з розміром зерна 1-100 нм.

Консолідовані наноматеріали - компактні наноматеріали, плівки та покриття з металів, сплавів і з'єднань, що отримуються методами порошкової технології, інтенсивної пластичної деформації, контрольованої кристалізації з аморфного стану і різноманітними прийомами нанесення плівок і покриттів.

Нанокластери (атомні кластери, наночастинки, атомні частинки) - низькорозмірні структури, що мають характеристичні розміри менше 100 нм (1-100 нм), що складаються з десятків, сотень або тисяч атомів.

Фулерени - особливий вид нанокластерних структур; стабільні замкнуті сферичні і сфероїдальні багатоатомні молекули, поверхня яких утворена правильними багатокутниками з атомів вуглецю (або іншого елемента), що проявляють істинно нанорозмірні ефекти. **Нанотрубки** – ниткоподібні наночастинки з атомів вуглецю або інших елементів діаметром не більше 100 нм, що містять протяжну внутрішню порожнину.

Нановолокна - ниткоподібні частинки діаметром не більше 100 нм, що не мають внутрішньої порожнини.

Квантові точки, дроту, ями - штучно створені кластерні наноструктури з розмірним квантуванням руху носіїв заряду в трьох, двох і одному напрямках відповідно.

Нанопорошки (ультрадисперсні порошки) - порошки з розміром частинок менше 100 нм.

Наноструктурні (нанопокриття) покриття - покриття нанометрової товщини (нанослойные покриття); покриття з нанометровим розміром кристалітів (нанокристалічні покриття).

Нанокомпозити - композиційні матеріали з металевою, полімерною, керамічною матрицею і наповнювачем у вигляді наночастинок, нановолокон, наночастинок, а також композиційні матеріали зі складним використанням

нанокомпонентів.

Нанонаука - система знань, заснована на описі, поясненні та прогнозуванні властивостей матеріальних об'єктів з нанометровими характеристическімі розмірами або систем більш високого метричного рівня, упорядкованих або самовпорядкування на основі нанорозмірних елементів.

Нановиробництво - виробництво або підготовка наноструктур.

Наносистема - матеріальний об'єкт у вигляді впорядкованих або самовпорядкування, пов'язаних між собою елементів з нанометровими розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкта якісно нових властивостей, пов'язаних з проявом наномасштабних факторів.

Індустрія наносистем - інтегрований комплекс, включаючий наступні елементи: обладнання, матеріали, програмні забезпечення, систему знань, технологічну, метрологічну, інформаційну, організаційно-економічну культуру і кадровий потенціал, що забезпечують виробництво наукоємної продукції, заснованої на використанні нових нетрадиційних властивостей матеріалів і систем при переході до наномасштабів. Індустрія наносистем може бути віднесена до високотехнологічних напрямках з високою доданою вартістю, які спираються в значній мірі на інвестиції в «людський капітал».

Нанооб'єкти - фізичний об'єкт досліджень (і розробок), заходи якого прийнято вимірювати в нанометрах.

Наномеханіка - наука про кінетику нанооб'єктів, в якій вирішуються завдання переміщення і транспортування атомів і молекул; управління атомами, молекулами і їх системами; створення нових молекул, нано- структур, наноустройств; бездефектних матеріалів і матеріалів з принципово новим рівнем фізико-механічних, хімічних і біологічних чеських властивостей.

Нанотехніки - машини, механізми, прилади, пристрої, матеріали, створені з використанням нових властивостей і функціональних можливостей систем при переході до наномасштабів і володіють раніше недосяжними масогабаритними та енергетичними показниками, техніко-економічними параметрами і функціональними можливостями.

Нанодіагностика - сукупність методів дослідження структур- них, фізико-хімічних, механічних, біологічних та інших характеристик наноматеріалів і наносистем, вимір метричних параметрів з наноточністю.

Нанометрології - наука про вимірювання, методи і засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності в нанометровому діапазоні.

1.2 Історія розвитку нанотехнологій

Несвідомо елементи нанотехнологій використовуються людиною з давніх часів, задовго до настання ери нанотехнологій, тобто можна говорити про «інтуїтивної» нанотехнології, яка налічує вже сотні і навіть тисячі років.

Більше 6 тис. років до н. е. на Близькому Сході розробили технологію виготовлення штучної бірюзи шляхом послідовного нанесення дуже великого числа тонких плівок (сьогодні ми їх називаємо наночаровими) складного складу з відпалом в закритій камері при визначених для кожного етапу умовах. Ця штучна бірюза практично бездефектна, відрізнити її від природної можна тільки за допомогою 3- тимчасової аналітики.

У Месопотамії 4 тис. Років до н.е. вміли виготовляти гальванічні елементи і з їх допомогою шляхом електрохімічного нарощування золотого покриття на мідних виробах.

Дослідженнями підтверджено, що нанотехнологічні принципи використовували ще за 300 років до н.е. стародавні індійські майстри, виготовляли клинки з особливою булатної сталі (wootz steel) з великими присадками вуглецю (до 1,5%), поверхня яких, як з'ясували пізніше за допомогою електронного мікроскопа, містить вуглецеві нанотрубки і нановолокна з цементиту (карбід заліза).

Стародавні карфагеняни і фінікійці вміли варити скла, до складу яких входили наночастинки металів, що надавало склу унікальні оптичні властивості - вони міняли колір залежно від освітлення. У вітражному склі, що прикрашали

середньовічні собори, як компонент також входили наночастинки металів і оксидів, що визначало їх унікальні оптичні властивості. Чашка Лікурга з колекції Британського музею є одним із найвидатніших досягнень стародавньої скляної промисловості (рис. 1.3). Це найстаріший відомий зразок дихроїчного скла. Діхроїчне скло описує два різних типи скла, які змінюють колір за певних умов освітлення. Це означає, що чашка має два різні кольори: скло виглядає зеленим при прямому світлі і червоно-фіолетовим, коли світло просвічує крізь скло.

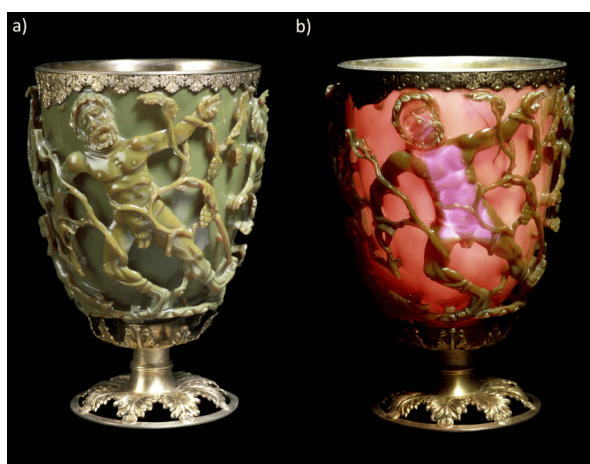


Рисунок 1.3 - Чашка Лікурга

У 1990 році вчені проаналізували чашку за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ), щоб пояснити явище дихроїзму. Дихроїзм (два кольори) зумовлений наявністю наночастинок діаметром 50–100 нм. Рентгенівський аналіз показав, що ці наночастинки являють собою срібло-золотий (Ag-Au) сплав із співвідношенням Ag:Au приблизно 7:3, що містить додатково близько 10 % міді (Cu), диспергованої в скляній матриці. Наночастинки Au отримують червоний колір в результаті поглинання світла (~520 нм). Червоно-фіолетовий колір пояснюється поглинанням більшими частинками, а зелений колір пояснюється розсіюванням світла колоїдними дисперсіями наночастинок Ag розміром > 40 нм.

Чашка Лікурга визнана одним із найстаріших синтетичних

наноматеріалів. Подібний ефект спостерігається у пізньосередньовічних церковних витражах, які сяють червоним і жовтим кольорами через злиття наночастинок Au та Ag у склі.

Протягом 9–17 століть сяючі, блискучі керамічні глазурі, які використовувалися в ісламському світі, а пізніше в Європі, містили Ag або мідь (Cu) або інші наночастинки. Італійці також використовували наночастинки для створення кераміки епохи Відродження протягом 16 століття.

У 1857 році Майкл Фарадей вивчав приготування та властивості колоїдної суспензії «рубінового» золота. Їх унікальні оптичні та електронні властивості роблять їх одними з найцікавіших наночастинок. Фарадей продемонстрував, як наночастинки золота утворюють різнокольорові розчини за певних умов освітлення. На них вплинула османська техніка: у 13–18 століттях для виробництва клинків шабелі «Дамаск» використовували цементитні нанодропи та вуглецеві нанотрубки, які забезпечували міцність, пружність і здатність тримати гостру кромку. Ці кольори та властивості матеріалу вироблялися навмисно протягом сотень років. Проте середньовічні художники та підробники не знали справжніх причин цих дивовижних ефектів.

Наприклад, фулерени виявлені в невеликих кількостях в природних мінералах (шунгітові породи, що сформувалися близько 2-х мільярдів років тому), метеоритах і міжзоряних газах. Передбачається, що газонаповнені фулерени зіграли певну роль в еволюції атмосфери Землі.

Римські складуви (IV ст. Н.е.) до складу вихідної маси скла добавкою лялі наночастинки срібла і золота, що змінювало колір виробів при освітленні (знамениті рубінові кубки), тобто використовувалися незвичайні оптичні властивості наночастинок благородних металів, що залежать від їх розміру.

Більше тисячі років тому індіанці майя досконало володіли технікою літографії - вони наносили на раковини тонкі малюнки з смоли або асфальту, труїли їх соком кактуса, отримуючи рельєфне, що використовується ними для специфічних потреб і забав.

До нанотехнологій в будівельному матеріалознавстві можна віднести

використання досвіду древніх римлян в застосуванні вулканічного попелу для підвищення водостійкості вапняних матеріалів. Іншими прикладами давнього застосування нанотехнологій можуть бути бродильні процеси і використання ефективних біологічних каталізаторів - ферментів, що прискорюють процеси при виготовленні харчових продуктів - хліба, кисломолочних продуктів, сиру, вина; отримання фотографічних зображень, каталіз в хімічному виробництві. Найдавнішою областю застосування нанотехнологій є також медицина та косметологія.

Розвиток нанотехнологій починається із 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який вперше дозволив досліджувати нанооб'єкти. Пізніше в 1959 році Американський фізик Річард Фейнман нобелівський лауреат вперше опублікував роботу, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу - море місця». Він заявив: «Доки ми вимушені користуватися атомарними структурами, які пропонує нам природа... Але в принципі фізик міг би синтезувати будь-яку речовину по заданій хімічній формулі». Тоді його слова здавалися фантастикою оскільки не існувало технологій, що дозволили б оперувати окремими атомами на атомарному ж рівні (мається на увазі можливість пізнати окремий атом, узяти його і поставити на інше місце). Фейнман призначив нагороду в \$1000, тому, хто вперше може помістити текст сторінки з книги на шпильковий голівці, з метою стимулювання інтересу до цієї області (дана подія сталася в 1964 році).

В 1974 році японський фізик Норіо Танігучи ввів термін «нанотехніка», запропонувавши описувати механізми розміром менші одного мікрона. Німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Рорером, був створений скануючий тунельний мікроскоп (СТМ), що дозволив маніпулювати речовиною на атомарному рівні (1981 р, пізніше отримали Нобелівську премію). Скануючий атомно-силовий (АСМ) мікроскоп розширив типи досліджуваних матеріалів (1986 р). В 1985 році Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Споллі відкрили новий клас з'єднань - фулерени (Нобелівська премія 1996 рік).

1988 рік незалежно один від одного французький та німецький вчені

Альберт Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО) (у 2007 р. присуджено Нобелівську премію з фізики). Магнітні наноплівки і нанодроти завдяки цьому ефекту перспективно стали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. 1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іджимою. В 1998 році було вперше створено транзистор на основі нанотрубок Сізом Деккером (голландський фізик). А в 2004 році він з'єднав вуглецеву нанотрубку із ДНК, вперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

1.3 Наноефекти і нанооб'єкти в природі. «Інтуїтивні» нанотехнології

Нанотехнології, безумовно, сьогодні є «передовою лінією» розвитку цивілізації, ключовим поняттям початку XXI століття, символом нової, третьої, науково-технічної (наноіндустріальної) революції, результати якої обіцяють в майбутньому перетворити навколишній світ.

Разом з тим структури і пристрої нанометрових розмірів існують с незапам'ятних часів - в живій і неживій природі. Є багато прикладів того, як людина тільки починає відкривати для себе явлення і властивості наносвіту, які природа давно освоїла.

Біологічні наноструктури, які були створені в процесі природної еволюції, є сьогодні прототипом для створення наносистем.

Клітини живих організмів ростуть і діляться завдяки тому, що в них безперервно йдуть взаємопов'язані процеси в наномасштабі. Якщо ці процеси зупиняються, клітини перестають бути живими. До речі, за однією з гіпотез життя на Землі зародилося мільярди років тому в первинній субстанції з нанооб'єктів - ліпосом. Сьогодні ліпосоми широко використовують у нанотехнологіях.

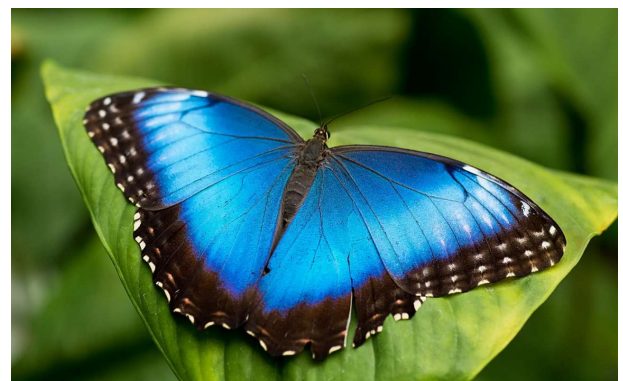
Рослина лотос чудова тим, що його листя завжди залишаються чистими, в деяких країнах Сходу ця рослина вважають символом чистоти. Листя лотоса

мають унікальну будову поверхні, що містить численні нановолоскі у вигляді гострих піків, рис. 1.4, а, які забезпечують супергідрофобні властивості. Саме цією структурою пояснюється самоочищення листа і його водовідштовхувальна здатність. Краплі води скочуються з листа лотоса, захоплюючи за собою чужорідні частинки. Це властивість отримало назву «ефект лотоса».

Даний ефект спостерігається і у інших рослин (листя капусти, очерету, водозбору, тюльпана), а також у тварин (крила метеликів) (рис. 1.4, б). Вони наділені природною властивістю захисту від різних забруднень, в більшій мірі неорганічного (пил, сажа), а також біологічного (спори грибків, мікроби, водорості і т.д.) походження.



а



б



в

Рисунок 1.4 - Наноструктури в живій природі:

а – листя едельвейсу, *б* – крила метелика; *в* – едельвейс альпійський

Так як лотос-ефект заснований виключно на фізико-хімічних явищах і

властивості і не прив'язаний тільки до живої системи, подібні поверхні можуть бути технічно відтворені. Зараз нанотехнологи прагнуть використовувати цей ефект в розробках самоочищуючого скла (для будівель, автомобілів), тканин, супергідрофобних (ненамокаючих) покриттів.

У природі для створення композитних структур, які оптимізують механічні властивості захисних і структурних компонентів хребетних і безхребетних тварин (кісток, панцирів, раковин), використовується нанокombінація жорстких і рухливих матеріалів. Такі нанотехнології, реалізовані природою, існують мільйони років (перламутр, опал, яєчна шкаралупа, зубна емаль і т.д.).

Так, молюски, що відносяться до типу безхребетних тварин, здатного вирощувати високоміцні раковини на основі наночастинок крейди, склеєних особливою природного сумішшю білків з вуглеводами. При цьому наноструктуровані «цеглинки» блокують розвиток тріщин, появляю- трудящих на зовнішній стороні. Високі механічні властивості перламутру, що представляє собою внутрішнє покриття морських раковин, пояснюється особливою структурою, де жорсткі неорганічні фази арагоніта (форма CaCO_3) поєднуються з рухомими органічними протеїнами.

Досконалість і унікальність подібних природних наноструктур спонукають учених на створення штучних матеріалів з аналогічними властивостями. Прикладом природного «інтелектуального» матеріалу, здатного працювати на атомному і молекулярному рівні, є такий біологічний об'єкт, як людська шкіра, здатна самовідновлюватися після порізів, травм, поранень.

Однак «інтуїтивна» технологія, котра розвивалася стихійно, безумовно, не може бути надійною основою в майбутньому без розуміння природи і суті використовуваних об'єктів і процесів. Тому фундаментальні дослідження, спрямовані на вивчення явищ, що відбуваються в нанодіапазоні, на створення нових об'єктів і принципово нових технологічних процесів, мають першорядне значення.

Нанотехнології можуть не тільки замінити деякі морально застарілі і малоефективні технології, але, найголовніше, зробити ривок в різних областях

діяльності, отримати результати, недосягнені традиційними технологічними методами і прийомами.

Питання для самостійного контролю

1. Які розміри включає наномасштаби і якими факторами обмежений його діапазон?
2. Назвіть основні відомі Вам терміни в області нанонауки і дайте їх коротку характеристику.
3. Що мають на увазі поняття «Нанотехнологія» і «наноматеріали»?
4. Що розуміють під нановиробництвом?
5. Дайте визначення понять «наномеханіка», «нанотехніки».
6. Які основні характеристики індустрії наносистем?
7. Які природні наноефекти і нанооб'єкти Вам відомі?
8. Вкажіть приклади «інтуїтивних» нанотехнологій.
9. Перерахуйте основні хронологічні етапи становлення нанотехнологій.
10. У чому сутність міждисциплінарного характеру нанотехнологій?

Лекція 2.

МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ НАНОСТРУКТУР

План

- 2.1 Особливості діагностики наноб'єктів. Класифікація методів діагностики
- 2.2 Скануюча зондова мікроскопія
- 2.3 Скануюча тунельна мікроскопія
- 2.4 Багатофункціональність методів скануючої зондової мікроскопії
- 2.5 Спектральні методи досліджень

2.1 Особливості діагностики наноб'єктів. Класифікація методів діагностики

Розвиток нанотехнологій, досягнення в розробці і виготовленні наноструктур в значній мірі визначаються рівнем розвитку методів діагностики їх структури і властивостей.

Особлива увага при цьому приділяється створенню і застосуванню взаємодоповнюючих високороздільних методів практичної діагностики, що забезпечують отримання найбільш повної інформації про геометричні параметри наноструктур та основні фізичні, фізико-хімічні процеси, що в них протікають.

Для вирішення сучасних завдань діагностики потрібна адаптація до цих завдань традиційних методів (обладнання), а також розвиток нових, перш за все, локальних (до масштабів 0,1 нм) методів досліджень і аналізу властивостей і процесів, притаманних нанометровій геометрії і системам зниженої розмірності. Методи нанодіагностики повинні бути по можливості неруйнівними. Для розробки нанотехнологій велику роль грає можливість контролювати атомні і електронні процеси «in situ» (діагностика, вбудована в технологію) з високою роздільною здатністю, в ідеалі до часу, що дорівнює або менше періоду атомних коливань (до 10-13 с і менше). Необхідно також

вивчення електронних, оптичних, магнітних, механічних та інших властивостей нанооб'єктів на наноскопічному рівні.

Для діагностики наноматеріалів застосовують такі методи дослідження поверхні, як **дифракція електронів** (електронні просвічуючий і скануючий мікроскопи), **методи скануючої зондової мікроскопії** (скануюча тунельна мікроскопія, атомно-силова, магнітно-силова мікроскопія і т.д.), **рентгенівська спектроскопія і дифракція** (малокутове рентгенівське розсіювання, рентгенівська спектроскопія поглинання), **електронна спектроскопія** (рентгенівська фото-електронна спектроскопія, ультрафіолетова електронна спектроскопія, електронна Оже-спектроскопія), **оптична і коливальна спектроскопія** (Раман-спектроскопія), **месбауерівська спектроскопія** (гамма-резонансна), **методи радіоспектроскопії** (ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс), **нейтронографія** і т.д.

Це далеко неповний перелік «наноінструментарія». Створення нових методів вивчення наноматеріалів триває. Подальший розвиток всіляких методів діагностики «in situ», що враховують специфіку нанооб'єктів та їх характерні розміри, є невід'ємною частиною розвитку високих технологій отримання та аналізу властивостей наноструктур нового покоління.

При цьому формування комплексних методів дослідження залежить від технологічного завдання отримання наноструктур і створення на їх базі наступного покоління електронного і оптичного обладнання, так і їх специфічних фізичних, фізико-хімічних і топологічних властивостей, які можуть не вкладатися в рамки стандартного уявлення про властивості речовини. Розглянемо деякі, найбільш інформативні, методи аналізу структури і властивостей наноматеріалів.

2.2 Скануюча зондовая мікроскопія

Основну роль в дослідженні наносвіту грають методи скануючої зондової мікроскопії - СЗМ (SPM, Scanning Probe Microscopy), які вважають

найважливішим стимулом для розвитку нанотехнологій.

З моменту винаходу німецькими фізиками Г. Біннінг і Г. Рорером першого варіанта скануючого тунельного зондового мікроскопа в 1981 р. до теперішнього часу він являється одним з найпотужніших інструментів нанотехнології. У конструкції кожного мікроскопа є свої особливості, проте загальна схема залишається більш-менш однаковою (рис. 2.1).

Загальним у методів зондової скануючої мікроскопії є наявність зонда - найчастіше, загостреної голки (алмазної, металевої, кремнієвої, на основі вуглецевих нанотрубок) з радіусом при вершині ~ 10 нм і скануючого механізму - механічного маніпулятора (3D-п'єзосканера, виготовленого з п'єзокерамічного матеріалу), здатного переміщати зонд над поверхнею зразка (зразок під зондом) в трьох вимірах з високою точністю - по нормалі до поверхні зразка до тисячних часток нанометра, в площині зразка - на рівні сотих часток нанометра.

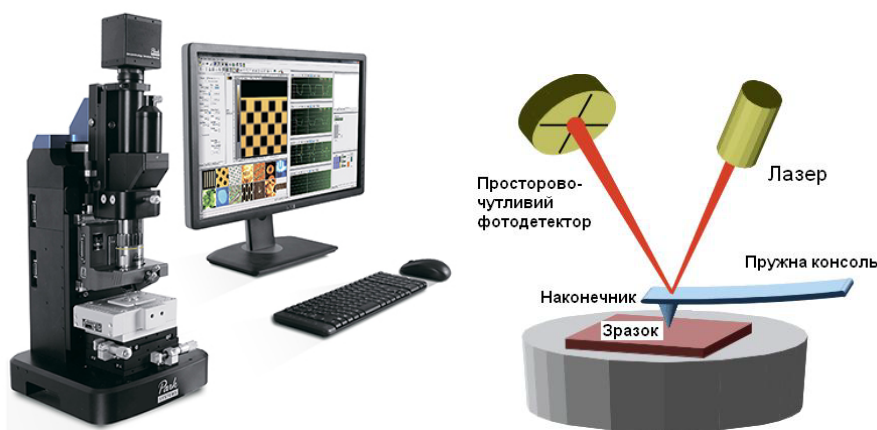


Рисунок 2.1 – Зондовий скануючий мікроскоп

В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні види взаємодії зонда з поверхнею.

Так, принцип дії скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) заснований на явищі протікання між металевою голкою-зонду і зразком тунельного струму, величина якого змінюється в залежності від стану досліджуваної поверхні, наприклад, наявності западин і виступів;

в атомно-силовому мікроскопі (АСМ) використовуються сили міжатоми (міжмолекулярної) взаємодії між поверхнею і діелектричної голкою;

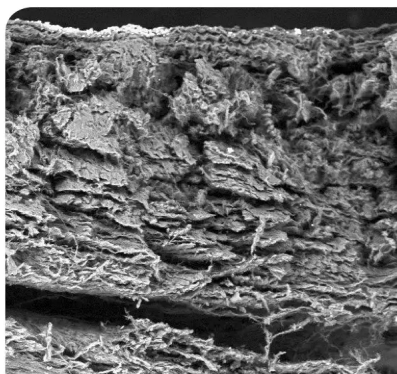
в магнітно-силовому мікроскопі (МСМ) зонд, скануючий поверхню, є магнітним і дозволяє відчувати локальний магнітну структуру;

електростатичний силовий мікроскоп (ЕСМ) дозволяє виявляти елементарні заряди;

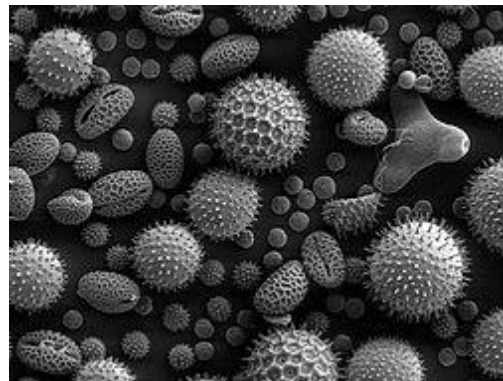
скануючий фрикційний мікроскоп (СФМ) дає можливість отримувати атомні зображення в режимі сил тертя;

в скануючому оптичному мікроскопі ближнього поля (СОМБП) для аналізу використовують взаємодію лазерного променя з поверхнею матеріалу.

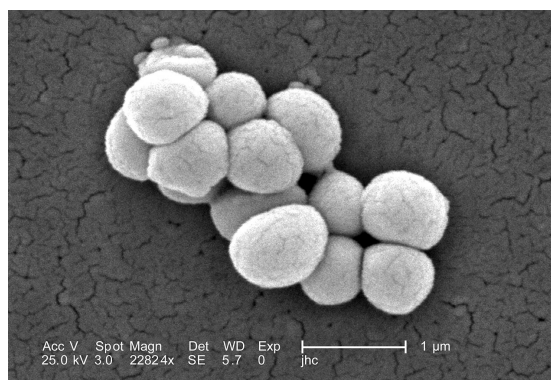
На рисунку 2.2 зображено фотографії різноманітних матеріалів, отриманих за допомогою скануючого зондового мікроскопа.



а)



б)



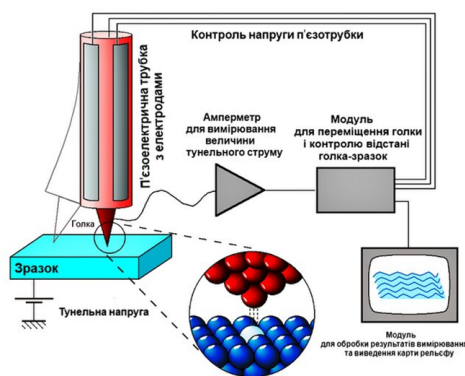
в)

Рисунок 2.2 – (а) Мікрофотографія мембрани, (б) – зображення пилку, (в) – зображення бактерії *Micrococcus luteus*

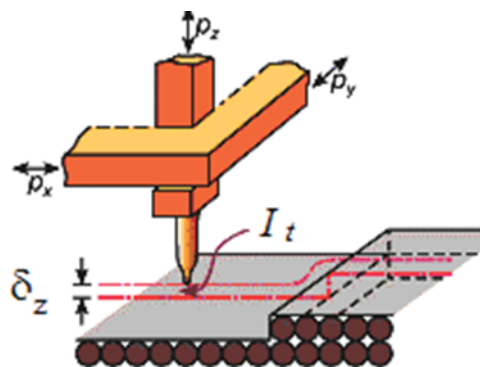
2.3 Скануюча тунельна мікроскопія

Принцип дії скануючого тунельного мікроскопа кардинально відрізняється від усіх попередніх методик, що застосовувалися в фізиці поверхні, і полягає в наступному (рис. 2.3). Тонке металеве вістря, змонтоване на електромеханічному приводі (X, Y, Z - позиціонері, п'єзосканера), слугує зондом - робочим інструментом для дослідження ділянок поверхні зразка. Коли вістря підводиться до поверхні на відстань не більше $10 \text{ \AA}$, то через малий проміжок з'являється напруга між вістрям і зразком (від з починає протікати тунельний струм від 0,01 до 10 В).

Тунельний струм експоненціально залежить від відстані між зондом і зразком, тобто при збільшенні відстані лише на 0,1 нм тунельний струм зменшується майже в 10 разів. Саме це забезпечує високу роздільну здатність мікроскопа, оскільки незначні зміни по висоті викликають суттєві зміни величини тунельного струму.



а)



б)



В

Рисунок 2.3 – Принцип реалізації скануючої тунельної мікроскопії:

a - загальна схема роботи СТМ; *б* - принцип дії СТМ:

p_x , p_y , p_z - п'єзoelementи; z - відстань між вістрям-зондом і зразком;

I_t - тунельний струм; *в* - загальний вигляд СТМ фірми Solver

Завдяки реалізації тунельного ефекту СТМ дозволяють спостерігати і контролювати положення окремих атомів, тобто працювати з точністю до декількох ангстрем.

У кожного з режимів є свої позитивні і негативні сторони: режим постійної висоти відрізняється від експресного, проте корисна інформація може бути отримана тільки з атомарних «гладких» поверхонь; режим постійного струму вимагає більше часу, але дозволяє досліджувати нерегулярні поверхні. Другий режим (постійного струму) використовується частіше.

Конструкція сучасних маніпуляторів-п'єзoelementів забезпечує діапазон переміщень зонда до 100- 200 мкм в площині (з точністю в долі ангстрема) і до 5-12 мкм - по висоті (з точністю в соті долі ангстрема). Інформація відстежується комп'ютером і програмно візуалізується, щоб дослідник міг побачити на екрані об'єкт з потрібним розширенням.

В цілому СТМ можна розглядати як поєднання трьох концепцій: сканування, тунелювання і локального зондування, що робить його унікальним мікроскопом, який не містить лінз (значить, зображення не спотворюється через аберації). Енергія електронів, які формують зображення, не перевищує декількох еВ (тобто менше енергії типового хімічного зв'язку), що забезпечує можливість неруйнівного контролю об'єкта, тоді як в електронній мікроскопії

високого розділу вона досягає декількох кеВ і навіть МеВ, викликаючи утворення радіаційних дефектів.

СТМ можуть працювати в атмосфері повітря і вакууму, при низькій та кімнатній температурі. Дуже важливо, що крім дослідних функцій, тунельна мікроскопія може виконувати ще й функції активного конструювання наноструктур.

Тунельний мікроскоп при всіх його перевагах має суттєвий недолік – заснований на тунельному ефекті, він може змінюватися тільки для вивчення матеріалів, які добре проводять електричний струм. Цього недоліку позбавлені атомно-силові мікроскопи.

2.4 Багатофункціональність методів скануючої зондової мікроскопії

Важливою перевагою приладів СЗМ є те, що з їх допомогою можливо не тільки отримання тривимірної картини об'єкта на атомарному рівні без руйнувань і майже без спотворень, але і здійснення маніпуляцій з атомами, їх захоплення і переміщення в нові позиції, тобто здійснення модифікації поверхонь в нанометрових областях, надточної обробки і використання їх в якості цілком реальних інструментів для створення наноструктур з наперед заданими властивостями з окремих атомів (атомної збірки). Не випадково СЗМ називають «очами та пальцями» нанотехнологій.

Таким чином, зондові методи дозволяють втілити нову технологічну парадигму «знизу-вгору» і реалізувати технологічний цикл дослідження, створіння, контролю структури на нанорівні. Для конструювання структур необхідні атоми осаджують на підкладку, наприклад, з газової фази, а потім за допомогою голчастого електрода проводиться атомна збірка по заздалегідь наміченою програмою. Використання СЗМ для локального переносу атомів є, мабуть, єдиним шляхом отримання граничної мініатюризації при створенні нанопристроїв. За допомогою зондової мікроскопії можна отримувати пристрої пам'яті, що записують і сприймають інформацію у вигляді елементів

нанометрових розмірів. Унікальні можливості СЗМ можуть бути використані також при складанні самовиробних біологічних об'єктів.

На основі вдосконалення зондів, зокрема, для АСМ проводяться також численні розробки зі створення мініатюрних сенсорів - механічних, хімічних, теплових, оптичних і т.д. Це пов'язано з високою чутливістю консолей не тільки до прикладених сил, але і до хімічних реакцій на поверхні, магнітному полю, тепла, світла. Наприклад, масиви консолей з кремнію або нітриду кремнію, що містять десятки і сотні окремих датчиків, дозволяють створити на одній мікросхемі цілі лабораторії для хімічного аналізу газів, рідин, повітря, продуктів харчування, виявлення токсичних речовин, бойових отруйних речовин. Ці мінілабораторії на мікросхемах отримали образні назви «електронний ніс», «електронний язик», тощо.

Досить великий прогрес уже досягнуто в застосуванні СЗМ в області нанолітографії - «малюванні» на поверхні різних наноструктур з характерними розмірами нанометрового діапазону. У цьому плані найбільш успішною стала практика застосування СЗМ в реалізації наступних процесів: хімічного окислення поверхні, ініційованого зондового мікроскопа; осадження наноостровків металу на поверхню методом стрибка напруги; контрольоване наноіндентування. На основі даних процесів може бути здійснений високощільний запис інформації на магнітних або оптичних дисках, в інтегральних мікросхемах. Для збільшення продуктивності (до декількох сотень МВ/с) використовується матриця, що складається з декількох тисяч консолей, яка здійснює запис інформації шляхом мікроіндентування. Аналогічний принцип створення матриць консолей може бути використаний також для швидкісного зчитування інформації, рис. 2.4.

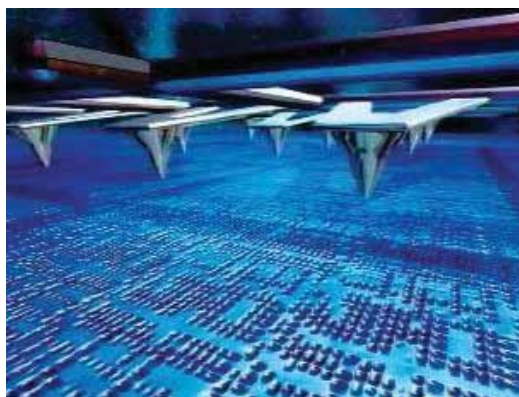


Рисунок 2.4 - Зчитування інформації з жорсткого диска за допомогою матриці консолей («Millipede»)

У зв'язку з великим числом способів реалізації принципу дії СЗМ і різноманітністю вирішуваних завдань в останні роки отримала розповсюдження і інша аббревіатура позначення скануючих зондових мікроскопів - SXM, де під «X» мають на увазі різноманітні контрольовані фізичні параметри. Але навіть і це розширене позначення сьогодні вже є далеко не всеосяжне, оскільки SXM вийшла за рамки власне мікроскопії як методу характеристизації та спостереження наноструктур. Вона все ширше використовується для модифікації поверхні, атомної маніпуляції (атомного дизайну), проведення хімічних реакцій між атомами (молекулами), ультрацільного запису інформації і її зчитування з приладу можливим в природі 10^{-10} м.

2.5 Спектральні методи дослідження

При вивченні наноструктур важливо не тільки фіксувати топологію, розташування окремих атомів, а й визначати хімічний склад, тобто наявність атомів того чи іншого елемента, їх кількість. Це можливо за допомогою методів спектроскопії.

До спектральних методів відносять методи дослідження поверхні твердих тіл, засновані на аналізі енергетичних спектрів випромінювання,

поглинання, відображення, розсіювання, що виникають при опроміненні досліджуваного матеріалу електронами, іонами, фотонами. Таких методів в даний час відомо кілька десятків. Методами спектроскопії досліджують рівні енергії атомів, молекул і освічених з них макроскопічних систем, а також квантові переходи між рівнями, що дає важливу інформацію про будову і властивості речовини. Найбільш інформативними методами спектроскопії є **електронна Оже-спектроскопія (ЕОС), інфрачервона та Раман-спектроскопія, фотоемісійна і рентгенівська спектроскопія, метод магнітного резонансу.**

***Оже-спектроскопія** – область електронної спектроскопії, в основі якої лежать вимірювання енергії та інтенсивності висилання оже-електронів.*

Електронна оже-спектроскопія (ЕОС) - метод, заснований на аналізі електронів певного виду, які називаються оже-електронами, які збуджуються при опроміненні поверхні зразка електронним або світловим пучком. Оже-електрони порушуються внаслідок іонізації внутрішніх електронних оболонок атомів. Падаючий електрон (або фотон), що володіє достатньою енергією, здатний вибити електрон з К-оболонки атома речовини, що опромінюється (в даному випадку мається на увазі, що це речовина кремній). При зворотному переході електронів з рівня L1 на вільний рівень вивільняється енергія, що збуджує оже-електрон з рівня L2,3.

Первинний електронний пучок, енергія якого зазвичай лежить в інтервалі від 2 до 10 кеВ, проникає в зразок на малу глибину. Більшість оже-електронів мають енергію 20 - 2000 еВ і займають в електронному спектрі проміжне положення між піками електронів низької енергії (вторинних електронів) і високої енергії (відбитих електронів). Глибина виходу оже-електронів зазвичай менше 5 нм і зменшується при зниженні енергії переходу. Тому дані ЕОС дають змогу аналізувати хімічний склад поверхневої області.

При використанні ЕОС на вирішення деяких діагностичних проблем необхідно проводити хімічний аналіз шарів, глибина залягання яких перевищує глибину виходу. З цією метою виконують пошарове іонно-плазмове травлення

поверхні. Аналіз хімічного складу у разі проводиться або поетапно після стравлювання шарів заданої товщини, або безперервно у процесі травлення. При цьому будують графік залежності висоти піків спектра оже-електронів від часу травлення або товщини стравленого шару та аналізується профіль розподілу елементів, що досліджуються, по глибині. Великі значення глибини виходу електронів, що збуджуються при оже-переходах високих енергій, дозволяють вимірювати товщину дуже тонких поверхневих шарів. Цей метод доцільно застосовувати для вимірювання товщини окисних плівок, яка приблизно в чотири рази менша, ніж глибина виходу оже-електронів.

Раманівська спектроскопія (спектроскопія комбінаційного розсіювання світла) - ефективний метод хімічного аналізу, вивчення складу та будови речовин. В результаті аналізу можна ідентифікувати хімічні компоненти (визначати природу речовини) або вивчати внутрішньомолекулярні взаємодії, спостерігаючи положення та інтенсивність смуг у Раман-спектрі. Принцип роботи Раман-спектроскопії заснований на ефекті Рамана.

Ефект Рамана (комбінаційне розсіювання світла) - непружне розсіювання оптичного випромінювання на молекулах речовини (твердого, рідкого або газоподібного), що супроводжується помітною зміною частоти випромінювання. На відміну від релєєвського розсіювання, у разі комбінаційного розсіювання світла у спектрі розсіяного випромінювання з'являються спектральні лінії, яких немає у спектрі первинного (збудливого) світла. Число і розташування ліній визначається молекулярною будовою речовини.

Раманівська спектроскопія має значні переваги, порівняно з іншими аналітичними методами. Найважливішими є простота пробопідготовки і великий обсяг отриманої інформації.

Все, що потрібно для збору спектру - це направити промінь, що падає, точно на зразок, а потім зібрати розсіяне світло. Товщина зразка та навколишнє середовище немає значення для Раман-спектроскопії (на відміну від ІЧ спектроскопії при аналізі зразків на пропускання. Тому не потрібне

вакуумування або осушення кюветного відділення для зразків. Скло, вода і пластикова упаковка самі по собі мають дуже слабкі раманівські спектри, що ще спрощує використання методу. Немає двох молекул, які мають однакові Раманівські спектри, а інтенсивність розсіяного світла пов'язана з кількістю речовини. Це дозволяє легко отримувати як кількісну, і якісну інформацію про зразку, дає можливість інтерпретувати спектр, обробляти дані із застосуванням комп'ютерних методів кількісного аналізу.

Раманівська спектроскопія - це метод аналізу, що не руйнує. Немає потреби розчиняти тверді тіла, пресувати таблетки, притискати зразок до оптичних елементів або іншим чином змінювати фізичну чи хімічну структуру зразка. Таким чином, раманівська спектроскопія широко використовується для аналізу таких фізичних властивостей, як кристалічність, фазові переходи та поліморфні стани. Відсутність пробопідготовки призводить до відсутності необхідності очищення підкладок та утримувачів, а також відсутності перехресного забруднення.

Раманівська спектроскопія має кілька додаткових переваг у порівнянні з іншими коливальними методами, оскільки спектральний діапазон не залежить від коливальних особливостей, що вивчаються. Інші коливальні методи вимагають набору частот, який безпосередньо відповідає частотам, що вивчаються. Раманівська спектроскопія є найкращим вибором для дослідників, оскільки працює у широкому діапазоні від УФ до ближньої ІЧ області, дозволяючи вибрати найбільш зручний діапазон для даного зразка та отримання найкращих результатів. Раманівська спектроскопія дозволяє вивчати коливальні стани, пов'язані з частотами далекої інфрачервоної області, які важко вивчати іншими методами. Раман мікроскопи мають просторову роздільну здатність краще 1 мкм, Раман спектрометри працюють з волоконною оптикою, дозволяючи отримувати інформацію про коливальні стани в діапазоні довжин хвиль від 2 до 100 мкм. Отримання таких результатів із використанням власних частот є майже нерозв'язним завданням, але Раман робить це легко.

Раман спектрометри засновані на одному з двох способів отримання спектрів: дисперсійна Раман спектроскопія або Раман спектроскопія з перетворенням Фур'є. Кожен із способів має унікальні переваги та ідеально підходить для виконання певних завдань.

Фотоемісійна спектроскопія (ФЕС) вимірює розподіл енергій електронів, що випускаються атомами і молекулами речовини, що опромінюються ультрафіолетовим або рентгенівським випромінюванням. Подібні електрони отримали назву «фотоемісійні». Схема рентгенівського фотоелектронного спектрометра наведена на рис. 2.5.

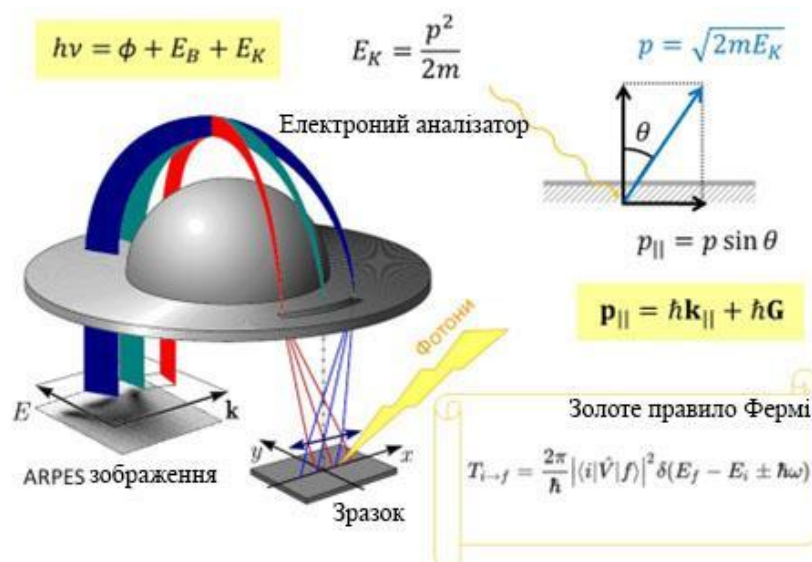


Рисунок 2.3 - Схема рентгенівського фотоелектронного спектрометра

Рентгенівський пучок певної енергії падає на зразок і вибиває фотоемісійні електрони, які далі проходять через аналізатор швидкостей, «вибирає» тільки ті електрони, які, проходячи через вхідну діафрагму (щілину), потрапляють в вихідну діафрагму і далі детектор, тобто мають траєкторію руху, зазначену на рис. 2.5, і швидкість в досить вузькому діапазоні.

Таким чином, детектор електронів вимірює кількість електронів, які отримали певну кінетичну енергію, що, в свою чергу, дозволяє судити про атомарний складі матеріалів. Дана методика може бути застосована для

аналізу наноматеріалів на основі практично будь-яких елементів.

Ще одним різновидом спектроскопії, що дозволяє отримати інформацію про наноструктури, є магнітний резонанс. *Під **магнітним резонансом** розуміють виборче поглинання речовиною, що знаходиться в постійному магнітному полі, електромагнітних хвиль певної частоти (1-10 МГц), обумовлене зміною орієнтації магнітних моментів часток речовини - електронів, атомних ядер.*

Якщо поглинання енергії здійснюється ядрами, то магнітний резонанс називається ядерним (ЯМР). ЯМР пов'язаний з існуванням у атомного ядра магнітного моменту. Магнітний резонанс, обумовлений магнітними моментами неспарених електронів в парамагнетиках, називається електронним парамагнітним резонансом (ЕПР).

ЯМР і ЕПР чутливі до різних внутрішніх полів, діють в речовині, і тому застосовуються для дослідження структури, атомної та молекулярної динаміки. Наприклад, за допомогою ЯМР-спектрів можливо дослідження особливостей будови фулеренів; ЕПР-спектроскопія застосовується для вивчення електронів провідності в металевих наночастицях, для виявлення електронів провідності в нанотрубках і визначення того, чи є нанотрубка металевої або напівпровідникової.

Питання для самостійного контролю

1. Які основні аспекти масштабування в системах наночастинок?
2. У чому специфіка методів діагностики нанооб'єктів?
3. Які основні методи застосовують для вивчення наноматеріалів?
4. У чому сутність електронної мікроскопії і які види випромінювання формуються при взаємодії потоку прискорених електронів з речовиною?
5. Як влаштовані просвічує і скануючий електронні мікроскопи і які їхні основні характеристики?
6. Вкажіть особливості підготовки зразків для дослідження в

електронних мікроскопах.

7. Які параметри структури матеріалів можуть бути встановлені за допомогою електронної мікроскопії?

8. Що розуміють під електронної мікроскопією високої роздільної здатності?

9. Дайте загальну характеристику методів скануючої зондової мікроскопії.

10. Опишіть принцип дії скануючого тунельного мікроскопа, його режими і можливості при вивченні наноматеріалів.

11. Який принцип дії атомно-силового мікроскопа?

12. Що являє собою сканирующая оптична мікроскопія ближнього поля?

13. У чому полягає багатофункціональність методів СЗМ?

14. Які характеристики наноматеріалів можуть бути досліджені за допомогою спектральних методів - Оже-спектроскопії, Раман-спектроскопії і фотоемісійної спектроскопії, магнітного резонансу?

15. Яку роль відіграє нанотестування у вивченні властивостей наноматеріалів, які характеристики їх властивостей можна визначити?

Лекція 3.

ОСНОВИ КОНСТРУЮВАННЯ ОБ'ЄКТІВ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ

План

- 3.1 Спадні та висхідні підходи
- 3.2 Атомні кластери як елементарні об'єкти самозборки
- 3.3 Методи отримання кластерів
- 3.4 Технології формування поверхневих шарів з атомарною точністю

3.1 Спадні і висхідні підходи

У практиці нанотехнологічного виробництва можлива реалізація двох підходів - висхідного і низхідного.

Умовно ці підходи називають технологіями «зверху-вниз» («top-down») і «знизу-вгору» («bottom-up»), рис. 3.1. Можливий також їх синтез в комбінованій технології.

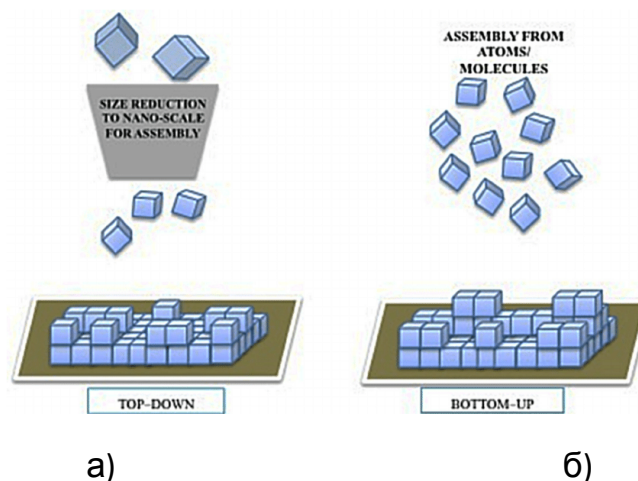


Рисунок 3.1 - Підходи наномонтажа для отримання необхідного виробу:

а - «зверху-вниз» (top-down) з послідовним зменшенням розмірів до необхідних; *б* - «знизу-вгору» (bottom-up) шляхом складання на атомарному

Низхідний підхід є традиційним і заснований на зменшенні розмірів фізичних тіл (заготовок) механічною, фізико-хімічною або іншої розмірною обробкою, аж до отримання об'єктів з необхідними параметрами. Дана технологія є досить складною, багатоетапною, вимагає застосування цілого арсеналу дорогого устаткування, пов'язана з великими відходами матеріалів, має фізичні обмеження досягаємої точності, внаслідок чого вона трудомістка і мало придатна для ефективного виробництва, особливо для виробів ультрамалих розмірів. Цей підхід в нанотехнології заснований на тому, що для отримання наноструктур використовують вихідні масивні матеріали або покриття.

Послідовне зменшення розмірів вихідних об'єктів різноманітними видами обробки дозволяє отримувати кінцеві вироби з нанометровими параметрами. Прикладом низхідної технології є традиційна мікроелектронна технологія літографії (лазерної, електронної, рентгенівської), яка заснована на впливі променя на напівпровідникову заготовку і формуванні заданої конфігурації мікросхеми. При цьому розміри одержуваних елементів структур (мінімальні розміри елементів мікросхеми) обмежені можливостями і здатністю використовуваних технічних засобів, зокрема, довжиною хвилі електромагнітного випромінювання.

При висхідному підході, отримання необхідних об'єктів реалізується шляхом послідовного керованого «нарощування» з окремих атомів і молекул. Тобто створення необхідної «конструкції» здійснюється безпосередньо з елементів нижчого порядку - атомів, молекул та їх структурних об'єднань, що розташовуються в необхідному порядку з метою «вибудовування» впорядкованої структури, що дозволяє досягти граничних характеристик технології на сучасному рівні знань. Цей підхід може бути реалізований різними методами - поатомне складання за допомогою скануючих зондових мікроскопів, за допомогою процесу самозборки, деякою послідовністю каталітичних хімічних реакцій і т.д. *Дана технологія*

може бути представлена як безвідходний молекулярний дизайн виробу.

«Сировиною» при цьому є окремі атоми, молекули, системи атомів, молекул та їх структурних об'єднань, а незвичні в традиційних технологіях мікронні або макроскопічні обсяги матеріалу. *Відбувається перехід від маніпуляції речовиною до маніпуляції атомами.*

«Індивідуальний» підхід, при якому зовнішнє управління окремих атомів і молекул, сприяє реалізації особливих структурних станів, складних квантовомеханічних ефектів, що визначають «аномальні» фізичні, механічні, хімічні та інші властивості, відмінні від властивостей традиційних матеріалів.

Другий підхід, незважаючи на його низьку продуктивність в теперішній час, пов'язану з недостатньою технічною «майстерністю», більш перспективний, за ним майбутнє нанотехнологій.

Проблема створення і дослідження структур з контрольованими параметрами і заданими властивостями на нанорівні входить в число найважливіших технологічних проблем сучасності. Це пов'язано з унікальними властивостями матеріалів в наноструктурному стані, близькими до фундаментальних обмежень, можливістю створення «інтелектуальних» матеріалів з наперед заданими програмованими властивостями, розробкою нових технологій обробки матеріалів та модифікації їх поверхні, із загальною тенденцією мініатюризації виробів.

Зародження і розвиток нової парадигми всієї виробничої діяльності «знизу-вгору» - від окремих атомів до виробу, а не «зверху-вниз» при традиційних технологіях, коли виріб отримують відділенням «зайвого» матеріалу від масивної заготовки, охоплює всі життєво важливі види діяльності людини - від освоєння космосу до медицини, від національної безпеки до екології та сільського господарства.

Висхідний підхід можна вважати «зворотнім» по відношенню до традиційного методу мініатюризації «зверху-вниз». Однак при зовнішній протилежності цих процесів дані технології часто використовуються в

комплексі, доповнюють один одного, що особливо наочно проявилось в нових сучасних комбінованих методах літографії.

3.2 Атомні кластери як елементарні об'єкти самозборки

Цілеспрямоване формування нового класу атомарних сконструйованих макроструктур з високим ступенем упорядкування на основі явищ самозборки і самоорганізації припускає використання в якості елементарних об'єктів наночастинок або нанокластерів, які є унікальними утвореннями і з наукової, і з прикладної точки зору.

Нанокластери (від англ. Cluster - пучок, рій, скупчення; термін вперше введений в 1964 р.) як наноструктури, що складаються з відносно невеликої кількості атомів (від одиниць до сотень тисяч), що мають нанорозмірів у всіх трьох напрямках, можуть розглядатися як самостійні одиниці, що володіють певними властивостями.

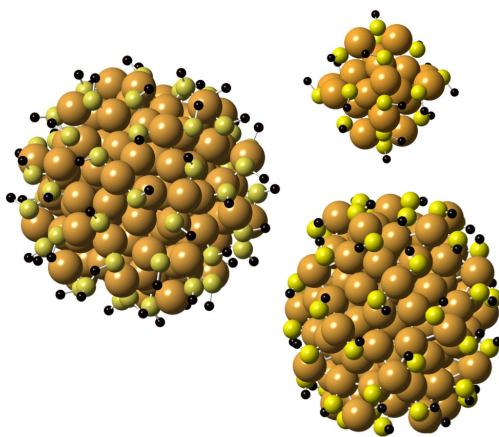


Рисунок 3.1 – Нанокластери золота

Будучи найбільш типовим представником наноматеріалів, атомні кластери проявляють істинно нанорозмірні ефекти, в тому числі квантовомеханічної природи, і властивості, не притаманні тому ж матеріалу в об'ємі. Властивості кластера можна цілеспрямовано змінювати при

введенні атомів інших елементів. Ізольовані кластери являють інтерес як елементи мікроелектронних приладів, каталізатори при проведенні різних хімічних реакцій, як наповнювач композиційних матеріалів, наприклад, з полімерною матрицею, в медицині і косметології і т.д. Інший, досить важливий аспект вивчення даних атомних утворень пов'язаний з тим, що вони мають величезний потенціал використання на практиці, будучи універсальною елементарною основою для цілого класу атомарно-сконструйованих матеріалів з широким спектром властивостей.

Синтезувати наноматеріали з кластерів можливо або за рахунок самоорганізації і самозборки, наприклад, кристалізації на нанорівні, або примусовим шляхом, зокрема, компактування з застосуванням високого тиску. Особливий прикладної інтерес викликає перспектива формування нарощування наступних типів наноструктур на основі кластерів: впорядкованих «самозібраних» моно- і мультишарів, обложених на підложках з широкого класу речовин; «самоорганізованих» наноструктур з кластерів; нанокомпозитів і т.д. У зазначені структурах кластери виявляють нові, відмінні від індивідуальних утворень, «колективні» властивості і ефекти.

3.3 Методи отримання кластерів

Існує досить велика група різних методів отримання ізольованих атомних кластерів - ***фізичних***, заснованих на випаровуванні атомів з поверхні матеріалу при опроміненні лазерним променем або пучком заряджених частинок (електронів, іонів) з великою кінетичною енергією; ***хімічних***, заснованих на відновленні, розкладанні сполук, в тому числі в рідких середовищах. Наприклад, для отримання металевих кластерів можливо використання методу лазерного випаровування в потоці інертного газу (рис. 3.2, а). Високоінтенсивний лазерний промінь прямує на вихідний зразок (металевий стрижень), викликаючи випаровування

атомів з поверхні металу, які потім несуться потоком подаваного газу-носія (наприклад, гелію) через сопло. Розширення потоку призводить до його охолодження, конденсації і утворення кластерів металу, які далі через сепаратор направляються в спеціальний прилад - мас-спектрометр, що дозволяє визначити їх розподіл по масах, тобто по числу частинок в кластері.

Методи хімічної групи є найбільш перспективними в плані великомасштабного виробництва атомних кластерів. На рис. 3. 2, б представлений процес термолізу, тобто розкладання при високій температурі твердих речовин, що містять катіони металів, молекулярні аніони або металоорганічні з'єднання.

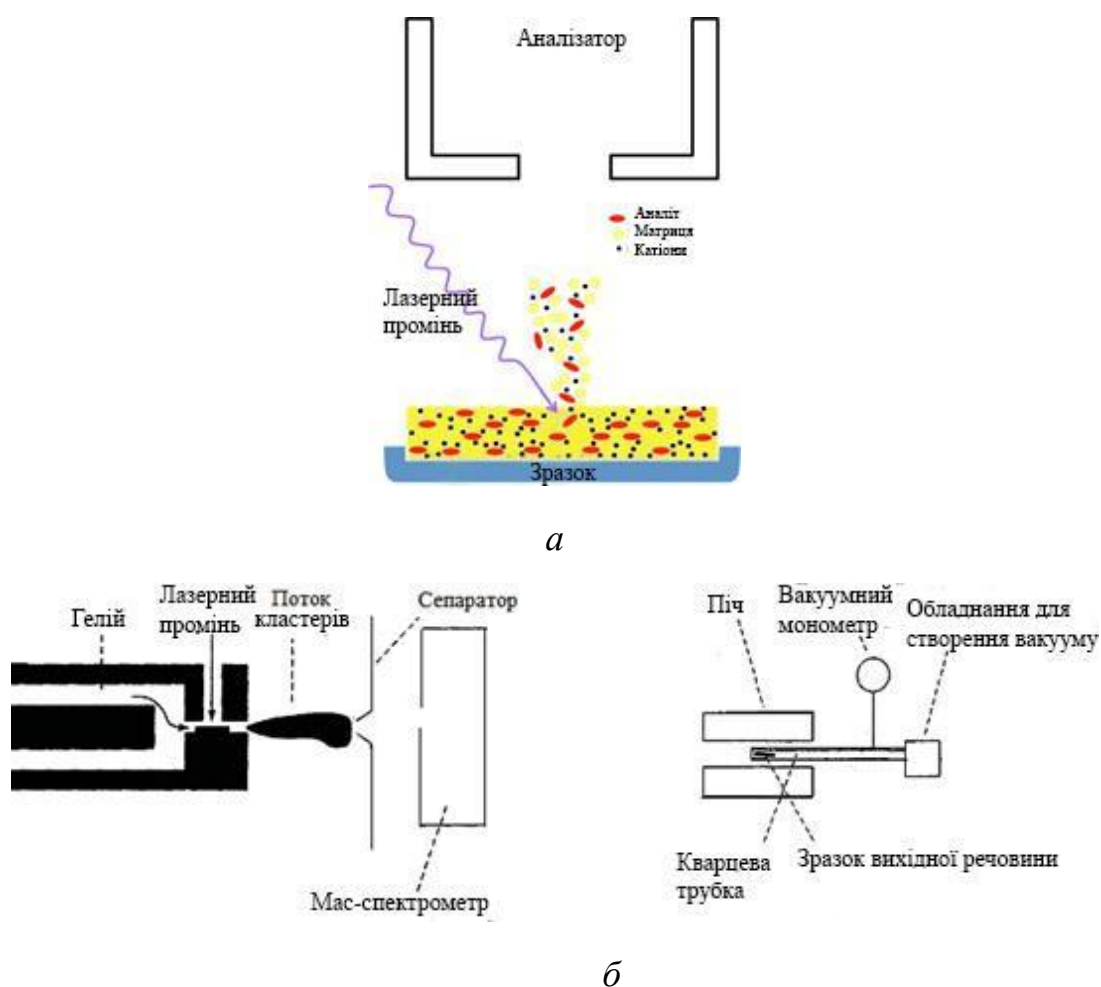


Рисунок 3.2 - Схеми установок для отримання металевих атомних кластерів:

а - отримання кластерів лазерним випаровуванням (фізичний метод);

б - отримання кластерів термолізом (хімічний метод)

Вихідна речовина (наприклад, нітрид літію LiN_3) поміщається в кварцову трубку, в якій створено вакуум. При температурі 370°C близької до температури нагріву нітрид розкладається з виділенням газоподібного азоту N_2 , що можна визначити по збільшенню тиску в вакуумованому просторі за допомогою манометра. Падіння тиску до початкового рівня означає, що весь азот був знищений. Атоми літію, що залишилися, об'єднуються в кластери, мінімальний розмір яких становить нм. Наявність таких частинок виявляється за допомогою різних методів, наприклад, електронного парамагнітного резонансу.

3.4 Технології формування поверхневих шарів з атомарною точністю

Прикладом формування поверхневих шарів з високою (атомарною) точністю є «поверхневі» технології (технології оброблення поверхні і створення модифікованих шарів), які можна умовно розділити на дві групи: технології, засновані на фізичних і хімічних процесах осадження з парової фази.

Однією з різновидів методу PVD є термічне випаровування в вакуумі. Вперше цей метод був використаний для осадження тонких шарів металів ще в XIX ст., проте широке поширення отримав у другій половині XX ст у зв'язку зі створенням більш досконалого вакуумного обладнання. Метод полягає в випаровуванні металу при його нагріванні в вакуумі (10^{-3} - 10^{-5} Па), тобто трансформації його в парову фазу з наступним осадженням на підкладку. Залежно від джерела нагрівання отримали поширення наступні варіанти методу: електротермічний нагрів (пряме пропускання струму або нагрів в спеціальному тиглі), нагрів в індукторі, випаровування

за рахунок електродугового розряду, нагрів лазерним або електронним променем. Для створення покриття із сплавів і з'єднань випаровування кожного компонента проводять з окремого джерела.

До переваг методу можна віднести відносну простоту обладнання та контролю процесу, до недоліків - низьку адгезію до підкладки внаслідок малої енергії атомів і молекул, які осаджуються, та високу чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок і забруднень.

Для створення поверхневих наноструктур широко застосовують технології модифікованих плівок, що дозволяють вирощувати плоскі молекулярні моношари (плівки товщиною в одну молекулу) з атомарної точністю. Більш того, наносячи моношар за моношаром, можна створювати однорідні по площі наношари, складної гетероструктури (вирощені на підкладці шаруваті структури з товщиною кожного шару в кілька нанометрів і точністю до часток атомного моношару), а також квантоворозмірні структури - квантові ями, дроту, точки.

Один із сучасних і перспективних методів створення моношарів - **молекулярно-променева епітаксія - МЛЕ** (Molecular Beam Epitaxy - MBE), що представляє собою удосконалення способу осадження металевих плівок випаровуванням у вакуумі, в основі якої лежить керована конденсація атомів на поверхні підкладки. Під епітаксією розуміють орієнтоване зростання одного монокристалу на поверхні іншого (підкладки), тобто успадкування зростаючим кристалом структури підкладки (від грец. *epi* - на, над та *taxis* - розташування, порядок). При цьому фізико-хімічні властивості нарощуваного епітаксiального шару істотно відрізняються від властивостей поверхні.

Метод МЛЕ заснований на випаровуванні і конденсації речовини з молекулярних або атомних пучків в надвисокому вакуумі ($\sim 10^{-9} \dots 10^{-7}$ Па). Спрощена схема установки для проведення молекулярно-променевої епітаксії представлена на рис. 3.14.

Для осадження епітаксiйних шарів використовується кероване

випаровування елементів (за допомогою резистивного нагрівання, тобто нагрівання джоулевым теплом, або випаровування електронним променем) з одного або декількох джерел - осередків основних компонентів плівки 4 і легуючих домішок 5. Поверхня підкладки 2 (напівпровідникової, діелектричної) опромінюється декількома молекулярними пучками одночасно; епітаксія здійснюється на підкладці в результаті реакції між молекулярними пучками різної інтенсивності і складу.

Управління складом основного матеріалу і легуючих домішок здійснюється за допомогою заслонок 3, які перекривають той чи інший потік. Температура підкладки в процесі молекулярно-променевої епітаксії підтримується відносно низькою (на рівні 600-800 ° С). Цього цілком досить, щоб атоми і молекули змогли мігрувати по поверхні, утворюючи кристалічну решітку.

Найважливішими наноструктурами, формування яких передбачає реалізацію процесів самозборки на атомно-молекулярному рівні, представляють інтерес як з наукової, так і з прикладної точки зору, є квантові ями, дроти, точки, які мають досить виражені квантові властивості. Послідовність цих структур при зменшенні розмірів для прямокутної геометрії, а також геометричні області квантування показані на рис. 3.3.

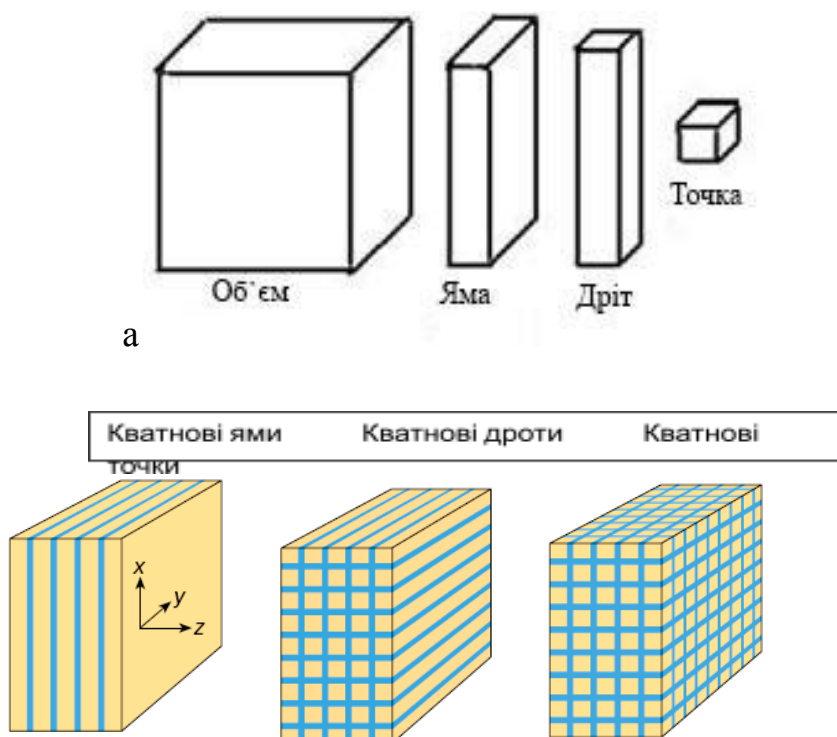


Рисунок 3.3 - Послідовність прямокутних наноструктур (а) і геометричні області квантування в квантово розмірних структурах (б)

Використовуючи методи «зонної інженерії» і «інженерії хвильових функцій», за допомогою самоорганізації і самозборки нанокластерних утворень можна конструювати квантоворозмірні структури (квантові точки, дроти, ями) з заданим електронним спектром і необхідними оптичними, електричними та іншими властивостями, які дуже перспективні для приладових застосувань.

Просторове обмеження руху носіїв заряду завдяки повній локалізації призводить до квантоворозмірного ефекту, що виражається в дискретну структуру електронних рівнів, внаслідок чого квантові точки іноді називають «штучними атомами». Тобто спостерігається аналогія з поведінкою електронів в атомі, рухомих тільки по визначеним, чітко заданим орбітам. Подібні структури утворюються спонтанно самозборкою протягом досить короткого часу (кілька секунд) за рахунок взаємодії атомів (при достатній їх кількості), укладених на поверхню підкладки (наприклад, InAs/GaAs, Ge/Si) за допомогою вакуумної плівкової технології.

За допомогою процесів самозборки і самоорганізації можливе формування масивів впорядкованих квантових точок з щільністю 10^{10} - 10^{11} см⁻². Контроль параметрів процесу синтезу («виращування») дозволяє отримувати квантові точки певних розмірів і з заданими характеристиками. Квантові точки є порівняно «молодим» об'єктом дослідження, але вже цілком очевидні великі перспективи їх використання.

З практичної точки зору квантова точка являє собою електронний пристрій, здатний «захоплювати» електрони і утримувати їх в малому просторі, тобто можна управляти рухом окремих електронів, що відкриває величезні можливості щодо подальшої мініатюризації електронних пристроїв та зниження їх енергоспоживання.

Реальними застосуваннями подібних квантово структур є дисплеї нового

покоління, квантові комп'ютери. Незвичайні оптичні властивості квантових точок вже використовуються в тих областях, де потрібні перебудовані люмінесцентні властивості. Наприклад, в оптоелектроніці, системах безпеки, в біологічних дослідженнях, в медичинській діагностиці.

♦**квантові дроти** (іноді їх називають "квантовими нитками") - системи, в яких рух носіїв заряду квантоване в двох напрямках, тобто зразок малий в двох вимірах і має великі розміри в третьому напрямку, см. рис. 3.15. Це одномірні нанооб'єктів (1D - об'єкти).

♦**квантові ями** (Quantum well) - системи, в яких є розмірне квантування руху носіїв заряду в одному напрямку (рух частинки обмежена по одній координаті), тобто в даному випадку розміри зразка в одному вимірі лежать в нанометровому діапазоні, а в двох інших залишаються великими. За своєю суттю до квантових ям відносяться двовимірні нанооб'єкти (2D - об'єкти), тобто тонкі плівки, адсорбовані моно- і полішари на поверхні розділу фаз.

Приладові застосування даних квантових структур: високочастотні польові транзистори, резонансні тунельні діоди, лазери, джерела світла середнього ІЧ-діапазону, детектори ІЧ-випромінювання, елементи і пристрої надщільного запису інформації, високочутливі датчики різних фізичних величин, тощо.

3.5 Прецизійна літографія

Отримання квантових структур (квантових ям, дротів, точок) можливо не тільки за допомогою реалізації концепції «знизу-вгору» (тобто шляхом самоорганізації та самозборки), але і за допомогою протилежної концепції «зверху-вниз». Прикладом подібної технології є метод прецизійної літографії, який, аналогічно розглянутим раніше прийомам, представлять собою метод штучної наноорганізації.

Літографія (дослівний переклад з грец. - «пишу на камені») припускає процес формування структур будь-якого розміру, включаючи нанорозмірні, шляхом переносу «зображення» з однієї структури на іншу, рис. 3.4.

Літографія є методом підготовки поверхні шляхом використання якогось шаблону, який визначає властивості кінцевого зразка; досить широко застосовується при виготовленні інтегральних мікросхем в мікроелектроніці шляхом створення топологічного рисунка на поверхні монокристалічних кремнієвих пластин.

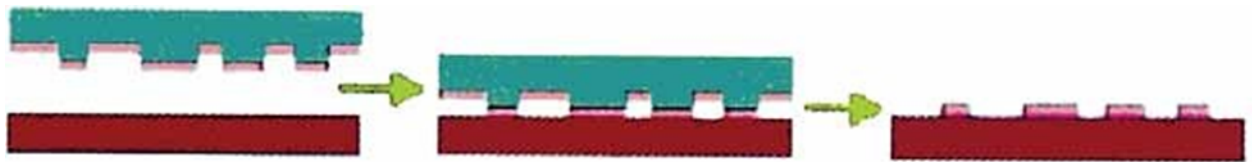


Рисунок 3.4 - Схема процесу перенесення зображення методом літографії

Найбільш проста методика створення нано- і мікроструктур - оптична літографія - схожа на процес друку фотографій. На підкладку, наприклад, кремнієву, наноситься світлочутлива речовина - фоторезист, яке змінює структуру під дією випромінювання. На маску (пластинку з прорізами, що служить шаблоном і виготовлену з матеріалу, що не пропускає випромінювання), направляється пучок фотонів, попадає на резист. У засвічених областях резист змінює склад або структуру, а в затінених - залишається без зміни (рис. 3.5, б).

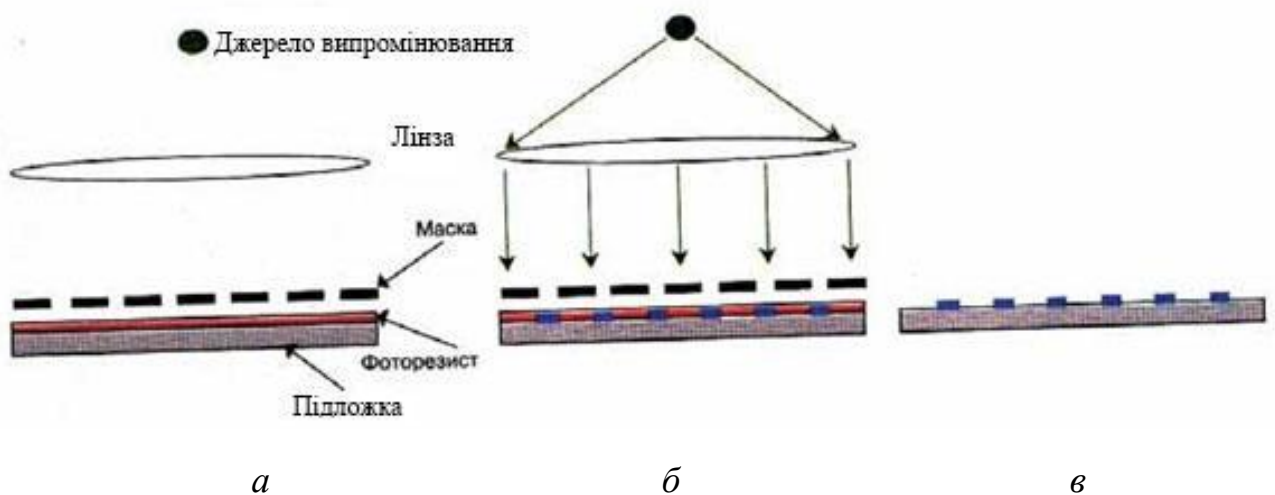


Рисунок 3.5 - Принципова схема літографії

Далі частина резисту витравлюється, при цьому інша частина залишається без зміни, створюючи на підкладці рельєфний рисунок, відповідний рисунку шаблону-маски (рис. 3.5, в). Роздільна здатність методу оптичної літографії в основному визначається довжиною хвилі використовуваного випромінювання і розміром елементів маски. Необхідність зменшення розмірів елементів мікроелектроніки накладає обмеження на довжину хвилі використовуваного випромінювання, тому методи сучасної прецизійної літографії засновані на використанні в якості джерела випромінювання рентгенівських променів або пучка електронів (рентгенівська, електронно-променева літографія). В якості джерела променевого впливу в методі літографії, крім електронного променя і рентгенівського випромінювання, можуть застосовуватися пучки іонів або нейтральних атомів, тощо. За допомогою прецизійної літографії можна отримувати і більш складні квантові структури, ніж ями, точки, дроти, наприклад, багат шарові структури квантових ям або масиви квантових точок, рис. 3.20, які дозволяють досягти нового рівня властивостей.

Питання для самостійного контролю

1. У чому сутність висхідного і низхідного підходів в практиці нанотехнологічного виробництва?
2. Які особливості висхідного підходу як безвідходного молекулярного дизайну виробу?
3. Назвіть основні елементарні об'єкти і основні механізми нанотехнологічного конструювання?
4. Дайте характеристику механосінтезу за допомогою СЗМ як методу граничної мініатюризації при створенні наноматеріалів, нанооб'єктів, нанопристроїв.
5. Яку роль відіграють процеси самозборки в створенні матеріалів і пристроїв на атомно-молекулярному рівні?

6. У чому полягає принцип молекулярного розпізнавання в процесах самозборки?
7. Що являють собою нанокластери як елементарний об'єкт нанотехнологій і які особливості конструювання матеріалів на їх основі?
8. Опишіть основні групи кластерних матеріалів.
9. Які методи застосовують для отримання кластерів?
10. Вкажіть основні технології формування поверхневих шарів з атомарної точністю.
11. У чому сутність методу молекулярно-променевої епітаксії, які його можливості при створенні наночарів?
12. Що являють собою квантові ями, дроту, точки, де вони застосовуються?
13. Дайте характеристику методу прецизійної літографії як методу штучної наноорганізації.

Лекція 4.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ

План

4.1 Структурні особливості наноматеріалів

4.2 Фізичні та хімічні властивості

4.3 Принципи класифікації наноматеріалів

4.1 Структурні особливості наноматеріалів

Істотні зміни властивостей наноматеріалів в порівнянні з традиційними аналогами пов'язані, в першу чергу, з особливостями їх структурного стану. При переході від макрооб'ємів до нанооб'єктів відбувається зміна співвідношення поверхневих і об'ємних атомів матеріалу.

Для наночастинок частка атомів, що знаходяться в тонкому поверхневому шарі (його товщину приймають, як 1 нм, що відповідає 2-3 атомним верствам для більшості металів), в порівнянні з мезо- і мікрочастинками помітно зростає. До певного розміру часток частка поверхневих атомів мала, їх внеском можна знехтувати. У наночастинок властивості поверхневих атомів стають визначальними, рис. 4.1.

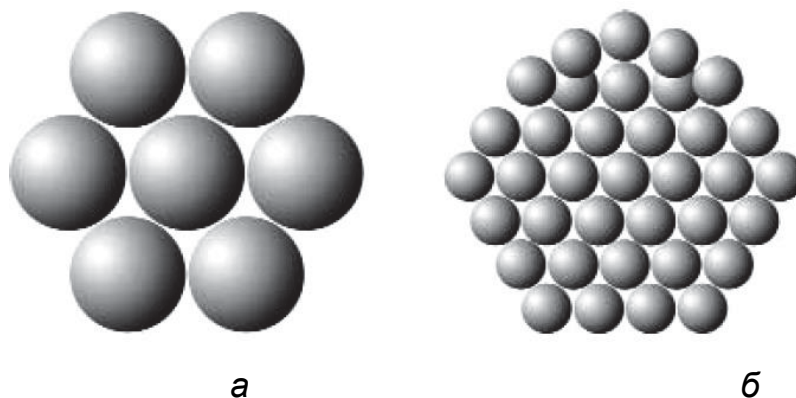


Рисунок 4.1 - Схема розташування атомів в наночастинках (а)
і в об'ємному матеріалі (б)

Частка приповерхневих атомів пропорційна відношенню площині поверхні S до її об'єму V . Якщо позначити характерний розмір частки як R і прийняти, що частинки мають сферичну форму, то в міру зменшення їх розміру все більша частка атомів виявляється на вільних поверхнях: $a \sim S / V \sim R^2 / R^3 \sim 1 / R$. Таким чином, в нанокристалічних матеріалах, починаючи з діаметра зерна 6 нм, обсяг поверхневого шару стає більше об'ємної частки кристалів.

Положення атомів поблизу поверхні відмінні геометрично і фізично від положень, займаних атомами в масі кристала. Поверхневі атоми мають властивості, відмінні від об'ємних, оскільки вони пов'язані з «сусідами» по-іншому, ніж в обсязі (змінюється координаційне число, симетрія локального оточення, тощо).

У поверхневих атомів, на відміну від атомів, що знаходяться в обсязі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. Для атомів, які знаходяться на виступах і заглибленнях поверхні, ненасиченість зв'язків ще вища. В результаті в приповерхневому шарі може статися атомна реконструкція і виникнення іншого порядку розташування атомів, що призводить до викривлення кристалічної решітки і навіть до зміни її типу. У загальному випадку поверхневі атоми знаходяться на більш близьких відстанях один від одного, ніж атоми в обсязі кристалічної решітки, які володіють підвищеним запасом енергії.

Поверхня навіть самого ідеального кристала може вважатися великим двовимірним або навіть об'ємним дефектом і служить стоком (майже нескінченної ємності) для більшості дефектів кристалічної будови, в першу чергу, вакансій та дислокацій. При малих розмірах частинок цей ефект помітно зростає, що може призводити до виходу більшості структурних дефектів на поверхню і очищення матеріалу наночастинки від дефектів структури і хімічних домішок.

Встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням у порівнянні з внутрішніми обсягами кристалічного матеріалу, що багато в чому визначає механічні властивості

(міцність, пластичність). Ще одним аспектом є прояв тонких фізичних ефектів, пов'язаних зі специфічним характером взаємодії електронів з вільною поверхнею. З'являються аномалії поведінки електронів, квазічастинок (фононів, плазмонів, магнонів) та інших елементів елементарних збуджень, які тягнуть за собою зміну фізичних властивостей наноструктурних систем в порівнянні з масивними матеріалами. Все це разом взате істотно змінює механічні, електричні, оптичні і інші властивості і дозволяє розглядати приповерхневий шар як якесь нове стан речовини.

Оскільки властивості нанорозмірних частинок багато в чому визначаються поверхневими ефектами, то для масивного об'єкта, що складається з конгломерата наночастинок, його властивості будуть визначатися ефектами, що виникають на кордонах наночастинок. «Аномалії» властивостей наноматеріалів, перш за все, об'ємні (компактні), обумовлені також тим, що при зменшенні розміру зерна збільшується протяжність поверхонь розділу і їх внесок в механізми міцності і пластичності матеріалу.

У структурі наноматеріалів виділяють відносно слабо спотворені центральні частини зерен («внутрізеренну фазу») і сильно спотворені зони вздовж кордонів зерен шириною близько декількох нанометрів («зерно-граничну фазу») (рис. 4.2). Кількісне співвідношення даних зон стає істотним при нанометровому масштабі зерен (менше 100 нм).

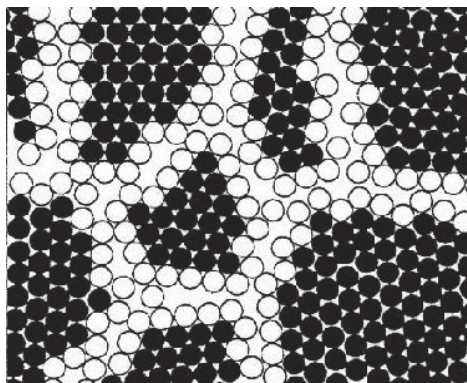


Рисунок 4.2 - Модель будови нанокристалічного матеріалу

Створені особливі структурні моделі зерен і їх межі в наноструктурних матеріалах. Головним в них є уявлення про нерівноважні межі зерен з гранично високою щільністю практично всіх видів дефектів (вакансій, домішкових атомів, дислокацій, тощо), високою надлишковою енергією і далекодіючими пружними напруженнями. Нерівновісність меж зерен викликає виникнення високих значень напружень і спотворення кристалічної решітки, появу значних зсувів атомів, аж до втрати далекого порядку.

Властивості стають істотно залежними від будови меж зерен: ширини прикордонної зони, в якій параметр решітки відхиляється від стандартного значення, разорієнтації зерен і границь, дефектності границь, величини вільного об'єму.

Одна з причин специфіки властивостей наноматеріалів - збіг розмірів кристалітів з «характерними» розмірами для різних фізичних явищ і властивостей, оскільки «характерні» розміри лежать в діапазоні 10^{-9} - 10^{-7} м, що відповідає середнім розмірам атомів і молекул в звичайних матеріалах.

Так, при розгляді будь-якого процесу перенесення (протікання електричних елементів струму, теплопровідності, пластичної деформації, тощо) носіями приписують деяку ефективну довжину вільного пробігу R_f . Якщо розмір частки речовини $R \gg R_f$, розсіювання (або захоплення і загибель) носіїв відбувається в обсязі і слабо залежить від геометрії об'єкту. При $R < R_f$ ситуація радикально змінюється і все характеристики перенесення починають сильно залежати від розмірів зразка.

У зв'язку з цим правомірно очікувати вплив різних розмірних дефектів на властивості наночастинок або наноструктур, розміри яких подібні або менші, ніж характерний кореляційний масштаб того чи іншого фізичного явища або характерна довжина, що фігурує в теоретичному описі якої-небудь властивості або процесу. У розмірному інтервалі 1-100 нм наночастинки перебувають на границі квантового та класичного мікросвітів, і це метастабільне перебування багато в чому також визначає виключний комплекс фізико-хімічних властивостей.

Багато фізичних явищ в наномасштабе обумовлені хвильової природою частинок (наприклад, електронів), поведінка яких підпорядковується законам квантової механіки. Якщо об'єкт має атомарний масштаб в одному, двох або трьох напрямках, його властивості можуть різко відрізнятися від об'ємних для того ж матеріалу через прояви в поведінці квантових закономірностей. Наприклад, коли хоча б один з розмірів об'єкта стає порівнянним з довжиною хвилі де Бройля для електронів λ , вздовж цього напрямку починається розмірне квантування. Хвилі де Бройля пов'язані з будь-якою мікрочастинкою і відображають їх квантову природу. Для металів $\lambda = 0,1-1$ нм, для напівпровідників $\lambda \sim 100$ нм.

4.2 Фізичні та хімічні властивості

Фізичні властивості. Особливістю наноматеріалів є збіг розмірів наночасток з «характерними» (критичними) розмірами для багатьох фізичних явищ і властивостей. Якщо розмір часток менше певної для кожного властивості характеристичної довжини, можлива поява нових фізичних властивостей.

У порівнянні зі звичайними матеріалами в наноматеріалах змінюються такі фундаментальні характеристики, як модуль пружності, питома теплоємність, температура плавлення, коефіцієнт дифузії, магнітні та електричні властивості. Стає іншою фізична сутність багатьох процесів.

Далі більш детально розглянемо зміни деяких фізичних властивостей при зменшенні розміру елементів структури до нанодіапазону.

- *Зміна температури плавлення в залежності від розміру частинки* - один з перших ефектів в наноматеріалах, який привернув увагу дослідників. При переході до нанорозмірного стану відбувається істотне зниження температури плавлення $T_{пл}$. В залежності від матеріалу і розміру елементів наноструктури зменшення $T_{пл}$ може становити сотні градусів за шкалою Кельвіна. Наприклад, $T_{пл}$ золота становить зазвичай 1340 К, перехід до

нанорозмірного стану викликає істотне зниження цього параметра, рис. 4.7; при розмірі зерен 2 нм температура плавлення золота становить 400 К, тобто знижується майже на 1000 К. Зменшення температури плавлення спостерігається також у інших металів (Sn, Pb, Cu, Al, Bi), у деяких хімічних сполук.

- *Зменшення елементів структури до нанокристалічних розмірів істотно змінює дифузійні процеси.* Наприклад, коефіцієнт граничної дифузії в наноматеріалах значно вище, ніж в крупнозернистих аналогах (на 3 порядки і більше), що дозволяє їх легувати нерозчинними або слаботорозчинними в звичайні-них умовах елементами за рахунок більш розвиненою зерен структури.

Підвищується також коефіцієнт самодифузії.

- *Для багатьох металів в наноструктурному стані спостерігається підвищення теплоємності і збільшення коефіцієнта термічного розширення, зменшення теплопровідності, температуропровідності.*

- *Нанометровий розмір призводить до зміни електропровідності матеріалів.* Питомий електроопір металевих наноматеріалів (наприклад, Fe, Cu, Ni, Pd, а також сплавів на їх основі) істотно підвищується внаслідок розсіювання електронів на межах зерен, а діелектрична проникність знижується при зменшенні розміру зерна.

Неметалеві матеріали, наприклад, керамічні, проявляють більш високі значення електропровідності в порівнянні зі звичайним станом. Наноструктури на основі вуглецю демонструють широкий діапазон електричних властивостей - від діелектричних до надпровідності: один і той же матеріал (вуглецеві нанотрубки) при різному впливі, наприклад, легуванні або зміні геометрії може бути діелектриком, провідником, сверхпровідником.

- *Розмірна залежність характерна і для магнітних властивостей наноматеріалів - коерцитивної сили, залишкової намагніченості, магнітоопору.* Зокрема, зі зменшенням розміру зерна до нанометрового діапазону спостерігається зростання коерцитивної сили, магнітоопору.

- Фізичні аспекти специфіки наноматеріалів, включаючи можливості прояви квантових ефектів, визначають особливі електронні властивості частинок з розмірами порядку квантової довжини хвилі носіїв провідності (електронів, дірок) і дозволяють створювати особливі квантово розмірні структури - квантові ями, дроти, точки.

Хімічні властивості. Існують численні експериментальні свідчення відмінності речовин в нанорозмірному стані від макро- і мікро- структурних аналогів хімічних властивостей.

Можна виділити наступні особливості їх прояву:

- *Більшість методів синтезу призводить до отримання наночастинок в нерівноважному метастабільних станів, що, з одного боку, ускладнює їх вивчення та практичне використання в нанотехнологічних процесах, а, з іншого, дозволяє здійснювати незвичайні і неможливі в рівноважних умовах хімічні перетворення.*

- *Наночастки представляють собою системи, що володіють надлишковою точною енергією і високою хімічною активністю. Частки розміром ~ 1 нм практично без енергії активації вступають в процеси агрегації та в реакції з іншими хімічними сполуками, в результаті яких отримують речовини з новими властивостями. «Запасена» енергія таких об'єктів визначається некомпенсованістю зв'язків поверхневих і приповерхневих атомів. Зокрема, аномально високу реакційну здатність виявляють металеві нанокластери.*

Вуглецеві кластери (фулерени), володіючи високою електровід'ємністю (здатністю в з'єднаннях притягувати до себе електрони), виступають в хімічних реакціях як сильні окислювачі. Приєднуючи до себе радикали різної хімічної природи, дані наночастинки можуть утворювати широкий клас хімічних сполук з різноманітними фізико-хімічними властивостями (магнітними, електричними, оптичними).

- *Велика кривизна поверхні наночастинок і зміна характеру зв'язку атомів на поверхні призводить до зміни їх хімічних потенціалів. Внаслідок*

цього суттєво іншою буде розчинність і каталітична, в тому числі біокаталітична, здатність наночастинок і їх компонентів.

- *Висока питома поверхня (в розрахунку на одиницю маси) наноматеріалів збільшує їх здатність до адсорбції (тобто поглинання речовин з розчинів або газів), капілярні властивості (здатність втягувати всередину рідини під дією сил поверхневого натягу).* Наприклад, вуглецеві нанотрубки мають високі сорбційні характеристики (поглинають водень, азот, кисень, пари води, вуглекислий газ, органічні домішки з водних розчинів, тощо) і є своєрідним високоємним акумулятором і нанофільтром; проявляють капілярні ефекти (в тому числі по відношенню до розплавів і розчинів металів - заліза, нікелю, кобальту, свинцю, тощо).

- *Для багатьох наноструктурних матеріалів (покривів, об'ємних матеріалів) характерна підвищена стійкість до окислення, що пояснюється великою кількістю кордонів зерен і високими швидкостями дифузії, і висока корозійна стійкість.*

4.3 Принципи класифікації наноматеріалів

В даний час існує декілька підходів до класифікації наноматеріалів: по геометричним параметрам їх структури; за складом, розподілу і формі структурних складових; з фізичного принципу; за походженням і топологією, тощо. При цьому слід враховувати, що класифікаційні ознаки і межі між окремими групами наноматеріалів досить умовні.

Вирішальну роль у віднесенні конкретного об'єкта до того чи іншого класу грають міждисциплінарні межі, що історично склалися, умовності, традиції, термінологічні переваги. Одним з найбільш поширених є геометричний принцип (мірність). Даний підхід важливий не тільки з формальної сторони, але також пов'язаний з тим, що геометричні параметри наноматеріалів істотно впливають на їх властивості. Згідно геометричному принципу, нанооб'єкти можна класифікувати з різних точок зору. Одні дослідники пропонують

охарактеризувати мірність об'єкта кількістю вимірів, в яких об'єкт має макроскопічні розміри. Інші беруть за основу кількість наноскопічних вимірювань.

Найбільш простим є варіант, коли хімічний склад кристалітів і границь зерен однаковий, наприклад, в чистих однорідних металах з нанокристалічною рівноважною структурою. Друга група представляє НСМ з кристалітами різного хімічного складу, зокрема, багат шарові структури. Для матеріалів третьої групи хімічний склад зерен і границь різний. Четверту групу НСМ складають матеріали, в яких нанорозмірні компоненти (шари, волокна, рівновісні кристаліти) розподілені (дисперговані) в матриці іншого хімічного складу.

Відповідно до фізичного принципу матеріали класифікують за «характерним» (граничним) структурним розміром, що визначає конкретну фізичну властивість. Наприклад, критерієм «нанорозмірних» для міцності властивостей є розмір бездефектного кристала, для електропровідності - довжина вільного пробігу електронів, для магнітних властивостей - розмір однодоменних кристалів, тощо. У зв'язку з тим, що значення «характерних» розмірів відрізняються для різних властивостей і матеріалів, даний принцип не отримав широкого визнання.

Так, відповідно до класифікації за походженням (по нанобазису) розрізняють наступні види наноматеріалів:

— класичні твердотільні НСМ: наночастинки, нанотрубки; металеві, напівпровідникові та діелектричні тонкі плівки; нанокристали, тощо;

— синтетичні НСМ: нанополімери, синтетичні нановолокна і тонкі плівки, наноколлоїди, тощо;

— нанорозмірні біоструктури: біомолекулярні комплекси, модифіковані віруси, органічні наноструктури, тощо.

За топологією (безперервністю) наноструктурні матеріали ділять на наступні групи:

- безперервні НСМ: багат шарові матеріали, наноплівки, нанотрубки;
- дискретні НСМ: наночастинки, квантові ями, квантові точки,

нанорозмірні точкові дефекти;

– комбіновані НСМ: періодичні багатокомпонентні структури, гетерогенні структури, багатооб'єктні складні структури.

Питання для самостійного контролю

1. Які особливості речовини наносистем в порівнянні з традиційними об'єктами з мікроскопічними характеристиками?

2. Вкажіть характерні риси структурного стану наноматеріалів, що визначають їх «аномальні» властивості.

3. Назвіть основні критерії поняття наноматеріалів.

4. У чому специфіка фізичних і хімічних властивостей наноматеріалів в порівнянні з традиційними аналогами? Поясніть на основі конкретних прикладів.

5. Дайте характеристику механічних властивостей наноматеріалів.

6. Яка роль наноматеріалів в розширенні меж міцності існуючих матеріалів?

7. Поясніть факт реалізації в наноматеріалах оптимального поєднання властивостей міцність - пластичність.

8. Які структурні аспекти визначають властивість сверхпластичності наноматеріалів?

9. Які основні принципи класифікації наноматеріалів Вам відомі?

10. Вкажіть групи наноматеріалів за геометричною ознакою. Наведіть приклади.

Лекція 5.

НАНОПОРОШКИ

План

5.1 Особливості структури та властивостей

5.2 Области застосування нанопорошків

5.1 Особливості структури і властивостей

Серед різних груп наноматеріалів, представлених сьогодні на світовому ринку нанопродукції, нанопорошків належить першість.

- **Нанопорошки:** 30-40%
- **Нанотрубки:** 20-25%
- **Нанодроти:** 15-20%
- **Фулерени:** 5-10%
- **Квантові точки:** 3-5%
- **Інші наноматеріали:** 5-10%

Електроніка, оптика і обробна промисловість споживають більше 70% світового виробництва нанопорошків. Методи традиційної порошкової металургії засновані на використанні порошків, у яких розміри часток складають від 0,5 до 500 мкм.

До нанопорошків (ультрадисперсного порошків) відносять порошки з розміром частинок менше 100 нм, см. рис. 5.1.



Рисунок 5.1 - Класифікація дисперсних матеріалів

В даний час отримані і досліджені властивості нанопорошкових систем

самого різного складу на основі заліза, нікелю, кобальту, міді, срібла, золота, вольфраму, молібдену; оксидів заліза, нікелю, кобальту, міді, алюмінію, магнію, титану; карбідів і нітридів різних елементів. Їх застосування - вже реальність, а не віддалена перспектива.

Особливістю нанопорошків є те, що вони представляють собою самостійну групу наноматеріалів і в той же час є вихідним матеріалом для отримання об'ємних (компактних) наноматеріалів, в тому числі твердих сплавів, керамічних і композиційних матеріалів.

Нанопорошки (англ. *nanopowder*) згідно з ISO — це тверда порошкоподібна речовина штучного походження, що містить нанооб'єкти, агрегати або агломерати нанооб'єктів. Нанопорошки притаманно те, що складові наночастки «злипаються» й формують агрегати, які, у свою чергу, утворюють крупніші поєднання — агломерати. Агрегати та агломерати і визначають основні характеристики нанопорошків, що поводять себе як окремі частки внаслідок прагнення системи до зниження надлишкової поверхневої енергії, яка властива речовинам у подрібненому стані. Без використання особливих методів неможливо запобігти взаємодії індивідуальних часток у нанопорошках. Збереження наночасток у порошках можливе при використанні їх у вигляді суспензій з додаванням ПАР або речовин, які перешкоджають злипанню окремих часточок.

Нанопорошки характеризуються: середніми розмірами часток та розподіленням часток за розмірами; середніми розмірами кристалів та розподілом кристалів за розмірами; ступенем агломерації часток; питомою площею поверхні; хімічним складом часток; морфологією часток; вмістом вологи та інших адсорбатів; сипкістю (плинністю); насипною щільністю; кольором та ін.

Нанопорошки відрізняються від звичайних порошків, вони можуть текти, їх можна склеювати, ущільнювати тощо. Порошковий матеріал може набувати різних форм, поєднуватися в угруповання, тим самим впливати на технологічні властивості. Частка нанопорошку сама по собі вже є унікальним нанооб'єктом.

Вона характеризується хімічною природою, складом, щільністю, а також розміром, хімічним складом поверхневого шару, хімічним складом шарів адсорбованих речовин, змочуваністю, розчинністю поверхневого шару та ін.

Перехід від грубодисперсного стану до стану в нанометровому діапазоні супроводжується зміною ряду фундаментальних властивостей речовини (фізичних, хімічних, механічних), що і послужило виділенню нанопорошків в окремий клас дисперсних матеріалів, застосування яких відкриває широкі можливості в області створення новітніх матеріалів і технологій, принципово нових приладів і пристроїв.

У порівнянні з порошками традиційних розмірів нанопорошки характеризуються рядом особливостей:

- Утворення нанопорошків відбувається в умовах, далеких від рівноважних, тому їх частки є нерівноважними, в них запасена надлишкова енергія в порівнянні зі звичайним грубозернистим матеріалом.

- Нанопорошки відрізняються істотно більшими значеннями питомої поверхні в порівнянні з традиційними порошковими матеріалами. Під питомою поверхнею, найважливішою характеристикою будь-якої системи, розуміють величину поверхні одиниці маси або одиниці об'єму порошкового матеріалу.

Зазвичай для порошків металів, використовуваних в технології порошкової металургії, питома поверхня рідко перевищує $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Для нанопорошків значення питомої поверхні складають від $20\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$ при діаметрі 100 нм , до $110\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$ при діаметрі 10 нм . Значення питомої поверхні відіграють важливу роль у визначенні технологічних властивостей порошку, виборі технології та режимів отримання компактних виробів.

- Для нанопорошків характерна висока реакційна здатність, саме тому нанопорошки часто застосовують в якості каталізаторів.

- Малі розміри частинок нанопорошків можуть призводити до зміни їх оптичних та електричних властивостей. Наприклад, наночастинки золота можуть мати різний колір, залежно від їх розміру та форми.

- Нанопорошки можуть мати кращі механічні властивості, такі як

міцність, твердість і в'язкість, порівняно з макроскопічними матеріалами.

Звичайні порошки отримують методами подрібнення крупних часток до часток потрібного розміру та ступеня подрібнення. Але такий метод не підходить для отримання нанопорошків. Усі спроби подрібнити речовину менше визначеного розміру зазнають невдачі. Висока надлишкова поверхнева енергія часток у нанокристалічному стані призводить до злипання часток та встановлення рівноваги в системі. Тому нанопорошки зазвичай синтезують хімічними методами з розчинів або газової фази. Тільки в таких умовах можливо отримувати найдрібніші наночастки.

Методи отримання нанопорошків: кристалізація; рекристалізація; фазові перетворення; високі механічні навантаження; повна або часткова кристалізація аморфних структур. Вибір методу отримання наноматеріалів визначається сферою їх застосування та бажаним набором властивостей кінцевого продукту (гранулометричний склад, форма часток, склад домішок, питома поверхня), які можуть варіювати залежно від способу отримання в досить широких межах.

5.2 Застосування нанопорошків

Нанопорошки як самостійний матеріал в диспергованому стані мають вже досить широкі області застосування:

Каталіз: Нанопорошки використовуються як каталізатори для хімічних реакцій, що може призвести до більш швидких, ефективних та екологічно чистих процесів (якості каталізаторів в ряді хімічних виробництв; якості порошкових легуючих матеріалів (наповнювачі полімерів, гум); в якості фарбувальних і магнітних пігментів; в якості сорбентів для вилучення з води токсичних металів - урану, миш'яку, свинцю, кадмію, тощо;

Сенсорика: Нанопорошки використовуються для створення датчиків, які можуть виявляти гази, рідини, біомолекули та інші речовини з високою чутливістю.

Медицина: Нанопорошки використовуються для доставки ліків, діагностики захворювань та розробки нових біоматеріалів, біологічно активних препаратів.

Композитні матеріали: Нанопорошки додають до композитних матеріалів для покращення їх міцності, твердості, в'язкості та інших властивостей.

Оптика та електроніка: Нанопорошки використовуються в оптоелектронних пристроях, сонячних батареях та світлодіодах.

Косметика: Нанопорошки використовуються в косметичних продуктах для покращення текстури, вбирання та інших властивостей.

Також можна відмітити їх застосування в якості компонентів низькотемпературних високоміцних припоїв для пайки в електронній промисловості; при дифузійному зварюванні; використання між зварювальними деталями тонкого прошарку нанопорошків відповідного складу дозволяє зварювати різномірні матеріали, в тому числі важкозварювальні сплави металу з керамікою, забезпечує зменшення температури зварювання, тиску пресування, підвищує міцність зварного з'єднання; в якості присадок до мастильних матеріалів для вузлів тертя насосів і гідроагрегатів; присадок до моторних мастил для легкового і вантажного автотранспорту; в якості наноабразиву (для надтонкою полірування); у виробництві споживчих товарів - тканин, віконних покриттів, покриттів на керамічних виробах побутового призначення, що володіють ефектом самоочищення.

За останні роки відзначається значне зростання наукового, промислового та комерційного інтересу до нанотехнологій та наноматеріалів. нанопорошки привертають до себе увагу науковців можливістю виявлення нових властивостей у традиційних речовин та матеріалів при переході їх до ультрадисперсного стану. Унікальні властивості часток нанопорошків відкривають шляхи використання їх у терапії онкологічних та генетичних захворювань, створені на їх основі біосумісних матеріалів, імплантатів, методів діагностування захворювань, а також спрямованої доставки лікарських речовин

до органів, тканин і клітин. Уже сьогодні нанопорошки оксидів заліза використовують як контрастні речовини для магнітно-резонансних досліджень, нанопорошок срібла наносять на антибактеріальні пов'язки, нанооб'єкти золота використовують для біологічних методів маркування. Проводяться дослідження стосовно розробки нанокристалічних ЛП швидкої доставки, наносфер для вдихання препаратів із біосумісним кремнієм. Нанопорошки входять до складу прискорювачів росту кісток, застосовуються для виявлення вірусів та лікування онкологічних захворювань.

Питання для самостійного контролю

1. Що розуміють під нанопорошками?
2. Яку роль відіграють нанопорошки серед різних груп наноматеріалів?
3. Нанопорошки яких матеріалів отримані і досліджені в даний час?
4. Які особливості структури і властивостей нанопорошків в порівнянні з порошками традиційних розмірів?
5. Назвіть основні методи отримання нанопорошків.
6. У чому сутність механічних методів?
7. Які хімічні методи виробництва нанопорошків Вам відомі?
8. На чому ґрунтуються фізичні методи виробництва нанопорошків?
9. Опишіть сутність методу випаровування-конденсації в умовах швидкого охолодження, методу електричного вибуху дротів.
10. У яких областях можливо практичне застосування нанопорошків різних матеріалів?

Лекція 6.

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

План

- 6.1 Алотропні форми вуглецю
- 6.2 Основні методи отримання фулеренів
- 6.3 Властивості фулеренів
- 6.4 Невуглецеві фулерени
- 6.5. Графен
- 6.6 Невуглецеві нанотрубки

Особлива роль серед різних груп наноматеріалів належить вуглецевим багатоатомним кластерним утворенням - фуллеренам, нанотрубкам.

Інтерес до даних структурам зумовлений низкою причин.

- Вуглець - унікальний хімічний елемент, що становить основу живої природи; відрізняється здатністю з'єднуватися з більшістю елементів і утворювати молекули самого різного складу і будови.

За своїм унікальним і різноманітним властивостям, часто протилежним для різних форм, з вуглецем навряд чи зрівняється хоч один елемент Періодичної системи Менделєєва. Це еталон прозорості і "абсолютно" чорне тіло; діа- і парамагнетик; діелектрик і метал; напівпровідник і напівметал; надтвердий і дуже м'який матеріал; теплоізолятор і один з найкращих провідників тепла. Настільки унікальні властивості - причина того, що і чистий вуглець, і матеріали, що його містять служать об'єктами фундаментальних досліджень і застосовуються в незліченних технічних процесах.

Відкриття в останні роки дивного різноманіття форм вуглецю (фулеренів, гіперфулеренів, нанотрубок, графену, тощо) змушує по-новому поглянути, а в ряді випадків і переглянути уявлення о фундаментальних процесах, що відбуваються за участю вуглецю в живій і неживій природі.

- На основі вуглецю можливе створення біополімерів, синтетичних

полімерів, різноманітних пластмас.

- Вуглецеві наноструктури особливо яскраво демонструють різноманітні наноефекти, виявляють цілий ряд дуже незвичайних властивостей.
- Фулерени і нанотрубки представляють собою елементарні об'єкти нанотехнологій, на основі яких можливе створення цілого ряду мають практичне значення макрооб'єктів - матеріалів і пристроїв.
- Потенціал використання даних структур (особливо, нанотрубок) перевершує потенціал інших наноструктур.

6.1 Алотропні форми вуглецю

Досить довгий час були відомі три основні алотропні модифікації вуглецю - графіт, алмаз і сажа (аморфний вуглець), рис. 6.1. Однак з середини минулого століття вуглецеве сімейство стало швидко поповнюватися. спочатку були відкриті одновимірний варіант вуглецю карбін і гексагональна різновид алмазу лонсдейліт.

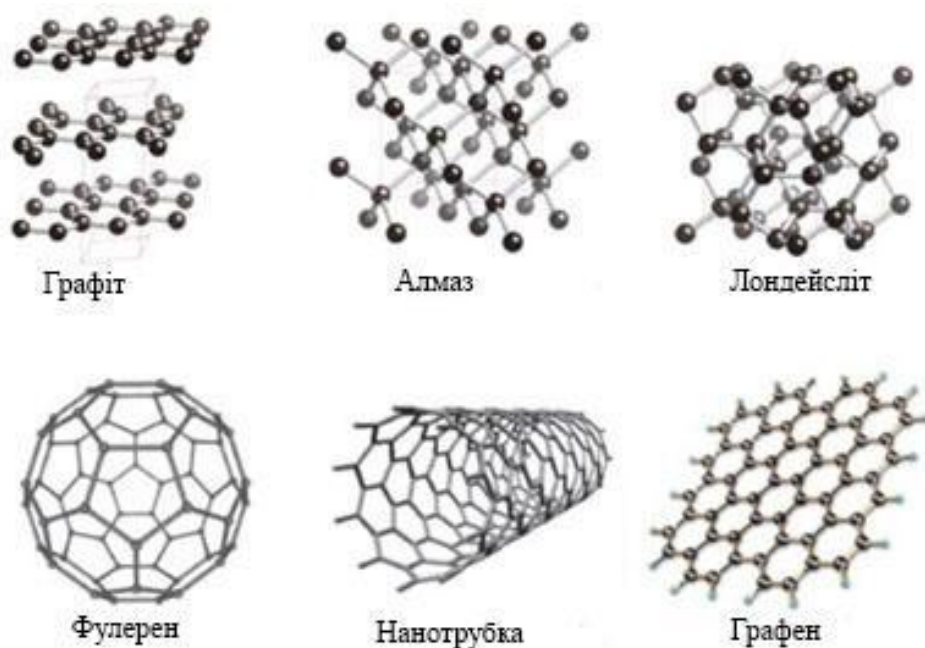


Рисунок 6.1 - Алотропні модифікації вуглецю

Далі (1985 г.) були виявлені молекули фулеренів C_{60} і їх похідні C_n . Менш

ніж через 10 років світ дізнався про існування циліндричної модифікації вуглецю - одновимірних одношарових і багатшарових вуглецевих нанотрубах. І, нарешті, в 2004 р групою вчених була виявлена двовимірна форма вуглецю – графен.

Для того, щоб зрозуміти принципи будови нанорозмірних структур вуглецю, розглянемо спочатку найбільш відомі алотропні модифікації вуглецю - графіт і алмаз.

Структура кристалічної решітки *графіту* наведена на рис. 6.1, 6.2, а. Кристали графіту складаються з паралельних площин (шарувата структура), в яких атоми розташовані у вершин правильних шестикутників. Відстань між сусідніми атомами в площині (сторона шестикутника) 0,142 нм, між сусідніми площинами - 0,335 нм. Кожен атом у площині пов'язаний з трьома сусідами сильними неполярними ковалентними зв'язками. Між атомами, розташованими в різних площинах, формується слабкий Ван-дер-Ваальсовий зв'язок.

У графіті в утворенні зв'язків бере участь три електрони, четверті електрони атомів вільні. Подібна структура зумовлює характерні властивості графіту - низьку твердість і здатність легко розшаровуватися навіть при малих на- навантаженнях (застосовується в якості твердого змащення); електричну провідність, в площинному напрямку перевищує провідність в поперечному напрямку в 10000 разів (завдяки електричній провідності графіт застосовують в якості матеріалу електродів в електрохімічних та електротехнічних пристроях); високу теплопровідність, також залежить від напрямку (графіт застосовують як футеровочний матеріал).

Елементарна комірка *алмазу* є тетраedr, в центрі і чотирьох вершинах якого розташовані атоми вуглецю. Координаційне число вуглецю в решітці алмазу, розташованих на рівному найменшій відстані від даного атома, дорівнює чотирьом. Всі атоми віддалені один від одного на відстань 0,154 нм. Всі чотири валентні електрони атомів вуглецю утворюють високоміцні ковалентні зв'язки С-С. Завдяки високій енергії ковалентних зв'язків алмаз характеризується високою міцністю, твердістю (самий твердий з відомих в

природі мінералів).

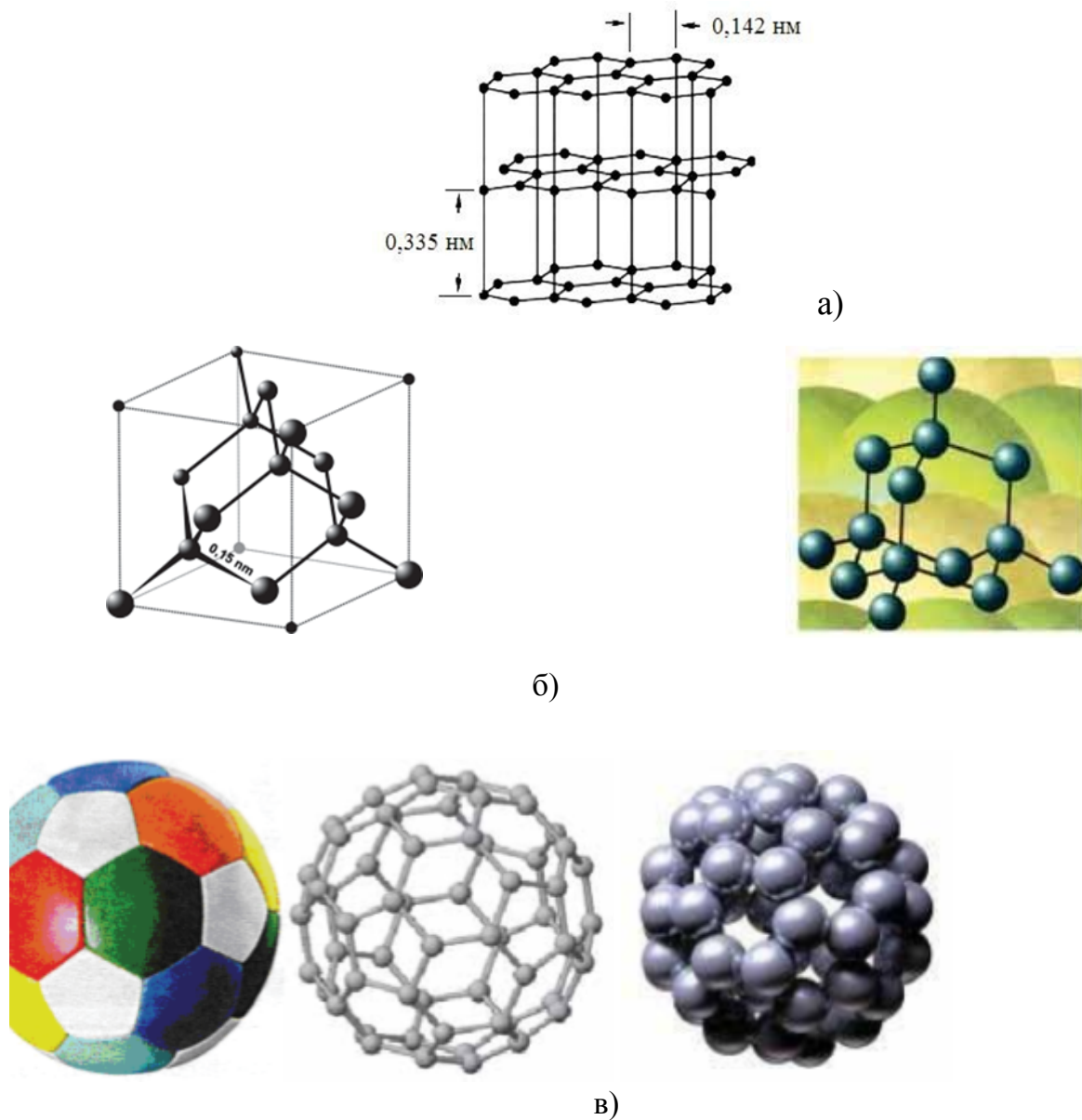


Рисунок 6.2 - Кристалічні грати графіту (а); алмазу (б); молекула фулерена (аналогія з футбольним м'ячем) (в)

Електрони провідності відсутні, він є діелектриком. Особливістю алмазу, пов'язаною з його структурою, є висока температура плавлення (3550°C), хімічна інертність. Алмаз менш стабільний, ніж до 1970 К і нормальному тиску. Перетворюється в графіт при температурі 4100 К.

При високому тиску і температурі 1200-2200 К з високорієнтованного графіту утворюється гексагональний алмаз з кристалічною решіткою типу

вюрцита - лонсдейліт (параметри решітки $a = 0,252$ нм, $c = 0,412$ нм). **Лонсдейліт**, також відомий як гексагональний алмаз, є рідкісною поліморфною формою вуглецю, схожою на алмаз. На відміну від кубічного алмазу, який є найпоширенішою формою, лонсдейліт має гексагональну кристалічну структуру. Перетворення вуглецю на лонсдейліт відбувається при певних екстремальних умовах тиску та температури:

1. Ударні навантаження:

- Найчастіше лонсдейліт утворюється при метеоритному ударі, коли вуглець, що міститься в метеориті або в місці удару, піддається раптовому й інтенсивному тиску та нагріванню.
- Висока швидкість удару та стиснення призводять до перебудови кристалічної структури вуглецю, перетворюючи його з кубічного алмазу на гексагональний лонсдейліт.

2. Вибухи:

- Лонсдейліт також може утворюватися при сильних вибухах, таких як вибух атомної бомби.
- Швидке виділення енергії та високий тиск, що супроводжують вибух, можуть призвести до перетворення вуглецю в лонсдейліт.

3. Лабораторні умови:

- Вчені також можуть створити лонсдейліт в лабораторних умовах, використовуючи високий тиск і температуру.
- Цей метод зазвичай включає стиснення вуглецю в пресі або за допомогою ударних хвиль при температурах від 1000 до 2000°C.

Важливо зазначити, що умови, необхідні для перетворення вуглецю на лонсдейліт, є екстремальними.

Лонсдейліт має унікальні властивості, які роблять його цінним матеріалом для різних застосувань:

- Висока твердість: Лонсдейліт майже такий же твердий, як алмаз, що робить його одним з найтвердіших матеріалів у світі.

- Теплопровідність: Лонсдейліт має високу теплопровідність, що робить його перспективним матеріалом для відведення тепла в електронних пристроях.

- Стабільність: Лонсдейліт стійкий до хімічних речовин і високих температур, що робить його цінним матеріалом для екстремальних умов.

Дослідження лонсдейліту все ще перебувають на ранній стадії, але потенційні застосування цього матеріалу є багатообіцяючими.

Ось деякі з потенційних застосувань лонсдейліту:

- Ріжучі інструменти: Лонсдейліт може використовуватися для виготовлення надзвичайно твердих ріжучих інструментів, які можуть обробляти найміцніші матеріали.

- Електроніка: Лонсдейліт може використовуватися для відведення тепла в електронних пристроях, що може призвести до більш потужних і ефективних пристроїв.

- Захисні покриття: Лонсдейліт може використовуватися для виготовлення захисних покриттів, які стійкі до подряпин, стирання та хімічних речовин.

- Космічні дослідження: Лонсдейліт може використовуватися для виготовлення компонентів космічних апаратів, які повинні витримувати екстремальні умови космосу.

Карбін, також відомий як лінійний ацетилен, являє собою екзотичну форму вуглецю, що складається з ланцюгів атомів вуглецю, з'єднаних послідовними подвійними зв'язками. На відміну від графіту (шарової структури) та алмазу (кубічної структури), карбін має одновимірну структуру, схожу на ланцюжок. Відомо кілька форм карбіну, що відрізняються числом атомів в елементарній комірці, розмірами осередків і щільністю (2,68 ... 3,30 г / см³). Карбін зустрічається в природі у вигляді мінералу чаоїта і отриманий штучно - окисної дегідрополіконденсацією ацетилену, дією лазерного випромінювання на графіт, з вуглеводнів або CCl₄ в низькотемпературній плазмі.

Властивості карбіну:

1. Карбін вважається одним з найміцніших матеріалів у світі, перевершуючи навіть міцність графіту та алмазу. Його теоретична міцність на розтягнення може сягати 100 ГПа, що в 2-3 рази більше, ніж у алмазу.
2. Карбін також дуже жорсткий, що робить його стійким до деформації.
3. Карбін хімічно стійкий до більшості речовин, що робить його стійким до корозії та інших хімічних руйнувань.
4. Карбін має високу теплопровідність, що робить його перспективним матеріалом для відведення тепла.
5. Карбін може бути прозорим, що робить його потенційно корисним для оптичних застосувань.
6. Карбін може бути провідником або напівпровідником, залежно від його структури та допінгування.
7. Карбін має дуже малу масу, що робить його перспективним матеріалом для легких конструкцій.

Дана модифікація вуглецю може бути застосована в композитних матеріалах, в якості додатку для покращення їх міцності, жорсткості та теплопровідності; в електроніці (для виготовлення транзисторів та інших електронних компонентів, фотоелементів); в захисних покриттях (підвищує стійкість до подряпин, стирання та хімічних речовин). Карбін може використовуватися для виготовлення біоматеріалів завдяки його біосумісності та механічним властивостям; може використовуватися для зберігання водню завдяки його високій питомій площі поверхні; може використовуватися для виготовлення компонентів космічних апаратів, які повинні витримувати екстремальні умови космосу.

Важливо зазначити, що дослідження карбіну все ще перебувають на ранній стадії. Вчені все ще вивчають його властивості та шукають способи його масового виробництва. Проте, потенційні застосування карбіну є дуже багатообіцяючими, і він може революціонізувати різні галузі.

6.2 Фулерени та основні методи їх отримання

Фулерени - це клас молекул, що складаються з атомів вуглецю, з'єднаних між собою міцними ковалентними зв'язками та утворюють порожнисті структури. Назва "фулерен" походить від архітектора Buckminster Fuller, чий геодезичні куполи надихнули цю назву завдяки схожості форм.

Структура та властивості фулеренів.

Найбільш поширена форма фулеренів - сферична молекула, відома як бакмінстерфулерен (C₆₀), що нагадує футбольний м'яч. Інші форми включають еліпсоїди, нанотрубки та інші багатогранні структури. Розподіл електронів у фулеренах призводить до цікавих електронних властивостей. Найбільш досліджений фуллерен C₆₀ має чорний колір, нерозчинний у воді; є самою «чистою» з алотропною модифікацією вуглецю. Енергія іонізації фуллерена - 7,58 еВ; теплоємність при кімнатній температурі близька до теплоємності графіту і становить 0,68 Дж / (кг К), при кімнатній температурі фулерен є ізолятором.

Вони можуть бути провідниками, напівпровідниками або надпровідниками залежно від розміру, структури та допінгування. Фулерени хімічно стійкі завдяки міцним ковалентним зв'язкам між атомами вуглецю. Фулерени мають високу термостійкість і можуть витримувати екстремальні температури. Фулерени володіють окисної здатністю, проявляють властивості ароматичних сполук, здатні вступати в хімічні реакції різного типу (відновлення, циклоприєднання, гідрування, окислення, полімеризації, тощо). Фулерен не розчиняється у воді, проте, на відміну від алмазу і графіту, розчиняється в деяких органічних розчинниках, що використовується при виробництві та очищення фулеренів.

Для отримання вуглецевих наноструктур з різноманітними розмірами і властивостями розроблено багато методів, суть яких зводиться до хімічного перетворення вуглецю в умовах підвищених температур.

Основними методами отримання фулеренів є:

- *сублімація* (термічне випаровування) графіту з подальшою десублімацією (переходом з газової фази в твердий стан);
- *піроліз* (розкладання при високих температурах) вуглеводнів.

Суть методу сублімації графіту зводиться до виділення фулерену з графітової сажі, що утворюється при термічному розкладанні (випаровуванні) графіту в результаті нагрівання за допомогою електричної дуги, лазерного випромінювання, резистивного нагріву, нагріву плазмовим струменем і т.д.

Одним з найбільш поширених, досить простих і ефективних методів отримання фулеренів є використання дугового розряду між стрижнями з хімічно чистого (піролітичного) графіту у вакуумі з подачею інертного газу.

При помірному нагріванні розривається зв'язок між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання матеріалу, який випаровується на окремі атоми. Випаровується шар складається з окремих фрагментів, які і є основою для побудови молекули C₆₀ і інших вуглець них кластерів, рис. 6.3.

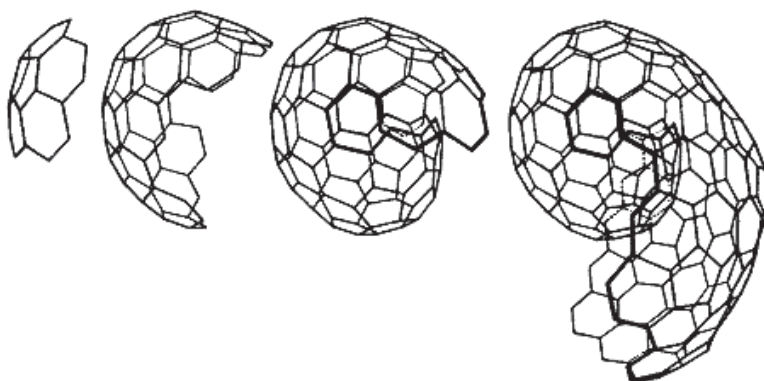


Рисунок 6.3 - Механізм формування фулерена

В результаті утворюється два продукти - фулереновміщуюча сажа (30 - 40% вуглецю), яка осідає на стінках камери, і щільно спечений осад на торцевій поверхні катода, в якому формуються вуглецеві нанотрубки (спочатку ці структури розглядалися як побічні продукти синтезу фулеренів). Далі фулерен виділяється (екстрагується) з сажі різними методами, наприклад, шляхом її розчинення в органічній рідині (бензолі, толуолі, тощо) і подальшого випаровування при нагріванні з формуванням кристалічного осаду - фулерена.

Піроліз вуглеводнів з утворенням фулерена реалізується при їх нагріванні з використанням мікрохвильової плазми, лазерного випромінювання або при частковому спалюванні вуглеводнів.

Метод часткового спалювання вуглеводнів в останні роки інтенсивно розвивається і є серйозним конкурентом усім іншим методам промислового виробництва фулеренів. Як правило, піролізу піддають ароматичні вуглеводні (наприклад, бензол). В якості перспективного промислового методу отримання фулеренів розглядається його виробництво з природного вуглецевого матеріалу шунгіта, запаси якого в земних надрах значні, а вміст фулерена змінюється у великих межах - від десятих часток до декількох десятків відсотків.

Застосування фулеренів.

Дослідження фулеренів ще перебувають на ранній стадії, проте їх унікальні властивості роблять їх перспективними для різноманітних застосувань:

1. Фулерени можуть використовуватися для виготовлення органічних сонячних батарей, органічних світлодіодів та транзисторів.
2. Фулерени можуть бути використані для доставки ліків в організм, захисту ліків від розпаду та цілеспрямованої доставки ліків до хворих клітин.
3. Додавання фулеренів до полімерів може покращити їх міцність, провідність та інші властивості.
4. Фулерени можуть використовуватися для зберігання водню завдяки їх високій питомій площі поверхні.
5. Фулерени можуть використовуватися для створення сенсорів для виявлення біомолекул та інших речовин.

Вчені активно досліджують фулерени та їх потенційні застосування. Деякі з ключових напрямків досліджень включають в себе: розробку нових методів синтезу фулеренів для зниження їхньої вартості та збільшення масштабів виробництва; вивчення способів модифікації структури та властивостей фулеренів для конкретних застосувань; дослідження біологічної сумісності фулеренів для використання в медицині.

6.3 Невуглецеві фулерени, їх властивості та області застосування

Класична концепція фулеренів стосується молекул, що складаються з атомів вуглецю, які утворюють порожнисті структури. Але наука не зупиняється на досягнутому! Існує цілий напрямок досліджень, присвячений створенню неуглецевих фулеренів, де атоми вуглецю замінюються іншими елементами. На практиці подібні структури отримані на основі атомів кремнію. Потенційними застосуваннями кремнієвих фулеренових кулястих молекул є компоненти квантових комп'ютерів, хімічні каталізатори, надпровідники. Перший металевий аналог фулерену синтезований в 2006 р з атомів золота.

До неуглецевих фулеренів можна віднести:

- нітридні фулерени (B-N фулерени): вони складаються з атомів бору та азоту. Вони можуть бути більш стабільними та твердішими, ніж вуглецеві аналоги.

- оксидні фулерени (M-O фулерени): ці фулерени складаються з металевого атома (M) та атомів кисню (O). Вони можуть мати цікаві каталітичні та магнітні властивості.

- боролеві фулерени (B-C фулерени): ці фулерени є комбінацією бору та вуглецю. Вони можуть мати властивості, що поєднують переваги обох елементів.

Заміна вуглецю іншими елементами дозволяє отримувати фулерени з новими та покращеними властивостями. Наприклад, неуглецеві фулерени можуть мати більш високу хімічну стійкість, різні оптичні властивості та магнітні характеристики. Подібні нанокластери золота проявляють досить сильні каталітичні властивості і можуть знайти широке застосування в різних областях: при захисті водневих паливних осередків від забруднення окисом вуглецю; в процесах перетворення парів метану в водень; в автомобілях (сприяють розкладанню оксидів азоту і монооксиду вуглецю в безпечні для людини речовини); в протипожежному захисті (маски для пожежників).

Завдяки різноманітності властивостей, неуглецеві фулерени можуть

знайти застосування в областях, де вуглецеві фулерени не підходять. Невуглецеві фулерени можуть використовуватися для створення нових магнітних матеріалів для зберігання даних та інших застосувань. Деякі неуглецеві фулерени можуть демонструвати надпровідність при більш високих температурах, ніж традиційні надпровідники. Невуглецеві фулерени можуть бути ефективними каталізаторами для хімічних реакцій, вони можуть мати унікальні оптичні властивості, що робить їх корисними для сонячних батарей та світлодіодів.

Одними з найбільш перспективних областей застосування «золотого» фуллерена є біотехнології та медицина. Наприклад, розроблений метод доставки ДНК в живу клітину за допомогою наночастинок золота; досліджується механізм впливу частинок даного металу на аутоімунні захворювання людського організму.

Однак, дослідження неуглецевих фулеренів стикаються з певними труднощами. Синтез цих молекул складніший, ніж синтез вуглецевих фулеренів. Також необхідно детальніше вивчати їх властивості та стабільність. Дослідження неуглецевих фулеренів все ще перебувають на ранній стадії. Вчені працюють над тим, щоб розробити методи їх синтезу, вивчити їх властивості та знайти їм практичне застосування. Але потенціал неуглецевих фулеренів величезний. Вони можуть відкрити двері до нових матеріалів з унікальними властивостями, що вплинуть на різні галузі науки та техніки.

6.4 Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) - це наноматеріали, що складаються з однієї або декількох циліндричних графенових трубок діаметром від 1 до 100 нанометрів. Їх можна уявити як згорнуті в трубку листи графіту, подібні до звичайних трубок. Класифікація ВНТ ґрунтується на двох основних параметрах: кількості шарів та хіральності.

За кількістю шарів вуглецеві нанотрубки підрозділяються на Одностінні нанотрубки (ОНТ) та багатостінні нанотрубки (БНТ) (рис. 6.4).

Одностінні нанотрубки складаються з одного графенового шару, що згорнутий в циліндр. ОНТ мають унікальні електронні властивості й можуть бути металевими або напівпровідними. Багатостінні нанотрубки складаються з декількох (зазвичай 2-20) концентрично розташованих графенових шарів. БНТ мають більшу міцність і жорсткість, ніж ОНТ, але їхні електронні властивості менш різноманітні.

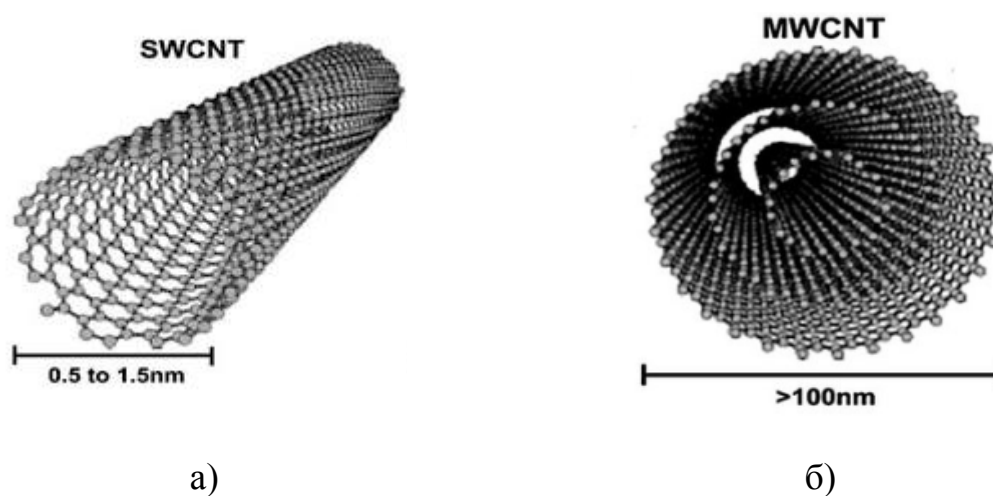


Рисунок 6.4 – Одностінні (а) та багатостінні нанотрубки (б)

За хіральністю БНТ підрозділяються на хіральні та ахіральні (рис. 6.5). Хіральні нанотрубки мають спіральну структуру, подібну до скрученої стрічки. Хіральність впливає на їхні електронні та оптичні властивості. Ахіральні нанотрубки не мають спіральної структури й виглядають як ідеальні циліндри. Їхні властивості менше залежать від напрямку.

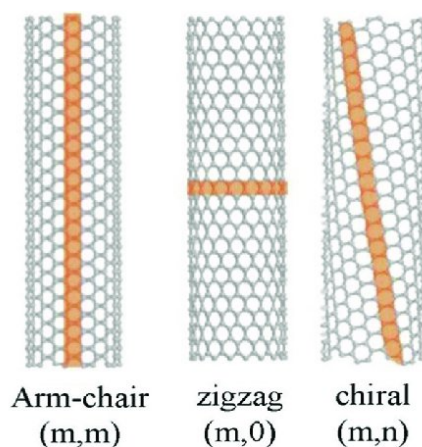


Рисунок 6.5 – Ахіральні (а) та хіральні (б) вуглецеві нанотрубки

Комбінація цих двох параметрів дає змогу класифікувати ВНТ на різні типи: зигзагоподібні ОНТ (мають найпростішу структуру, де атоми вуглецю розташовані в зигзагоподібному візерунку); кріслоподібні ОНТ (мають більш симетричну структуру, де атоми вуглецю розташовані в формі крісла); БНТ типу "російська лялька" (складаються з концентричних шарів ОНТ різного діаметру); БНТ типу "бамбук" (складаються з декількох ОНТ, що щільно упаковані всередині іншої ОНТ).

Важливо зазначити, що класифікація ВНТ є складним завданням, оскільки існує багато проміжних типів та структур. Вчені використовують різні методи для визначення типу ВНТ, включаючи електронну мікроскопію, раманівську спектроскопію та рентгенівський дифракційний аналіз. Різні типи ВНТ мають різні міцності, електропровідності, теплопровідності та інші характеристики.

Вуглецеві нанотрубки характеризуються високою міцністю (один з найміцніших матеріалів у світі, перевершуючи сталь за міцністю на розтягнення в 100 разів); низькою масою (що робить їх перспективними для використання в авіакосмічній та інших галузях); високою електропровідністю; високою теплопровідністю та хімічною стійкістю та біологічною сумісністю.

Області застосування ВНТ:

ВНТ можуть використовуватися в електроніці для виготовлення транзисторів, мікросхем, датчиків та інших електронних компонентів; в

авіакосмічній промисловості для виготовлення легких, міцних та жорстких компонентів літаків та космічних апаратів; в медицині для доставки ліків, діагностики захворювань та імплантації в тіло; можуть використовуватися для зберігання водню завдяки їх високій питомій площі поверхні; можуть використовуватися для очищення води від забруднень; можуть використовуватися для виготовлення батарей з високою ємністю та швидким заряджанням

6.5 Невуглецеві нанотрубки

Крім вуглецевих нанотрубок можливо також формування нанотрубок неорганічних матеріалів - боридов, карбідів, нітридів, оксидів і т.д., що володіють унікальними, відмінними від масивних матеріалів властивостями.

З урахуванням ключової ролі шаруватої структури у формуванні нанотрубок можна зробити висновок про те, що майже всі шаруваті сполуки з відносно слабкою міжшаровою взаємодією можуть бути згорнуті в нанотрубки. До них відносять різні графітоподібні структури, що складаються не тільки з вуглецю, але і з інших 4-, 6-, 8-, 10-, 12-членних кілець, наприклад, BN-кілець (нанотрубки на основі нітриду бору), гексагональних шарів нітриду вуглецю (C_3N_4); халькогенідів типу PbSe, GaSe, їх змішаних сполук, рідкоземельних і актіноїдних борокарбідів (YB_2C_2) і багато інших. Таким чином, теоретично число можливих неорганічних нанотрубок величезна. Практично реалізовано отримання нанотрубок на основі нітриду бору BN, ведуться роботи по синтезу нанотрубок карбіду кремнію SiC.

Приклади невууглецевих нанотрубок:

- нітридні нанотрубки (BNNT): складаються з атомів бору та азоту (рис. 6.5). Вони можуть бути більш хімічно стійкими та твердішими, ніж вуглецеві аналоги.

- оксидні нанотрубки (MO_xNT): складаються з атома металу (M) та атомів кисню (O). Вони можуть мати цікаві каталітичні та магнітні властивості.

- халькогенідні нанотрубки (ChCNT): складаються з атомів халькогенів (S, Se, Te) або їхніх комбінацій. Вони можуть мати унікальні оптичні та електронні властивості.

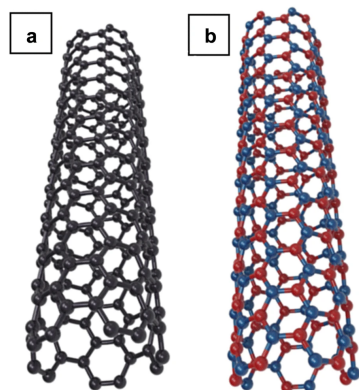


Рисунок 6.5 - Структурна модель ВНТ (а) та нітридної нанотрубки (б). Атоми В і N, що чергуються, показані синім і червоним кольором відповідно на моделі BNNT

Дослідження неуглецевих нанотрубок лише на початковій стадії свого розвитку, однак деякі результати, в тому числі прикладного характеру, вже сьогодні заслуговують на увагу. Наприклад, встановлено, що властивості неуглецевих нанотрубок різноманітніші, ніж вуглецевих, а деякі, наприклад, п'єзоелектричні, у вуглецевих взагалі відсутні. Передбачається, що неуглецеві нанотрубки мають більшу, ніж вуглецеві, ємність для накопичення і зберігання водню та інших газів. Неуглецеві нанотрубки мають набагато більші потенціал в якості хімічних реагентів і каталізаторів. Протеїнова трубка являє собою своєрідний кроковий двигун, здатний перетворювати хімічну енергію в механічну.

6.6 Графен

Графен являє собою двовимірну аллотропну модифікацію вуглецю, утворену шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, що знаходяться в sp^2 -гібридизації і з'єднаних за допомогою σ - і π -зв'язків в гексагональну

двовимірну кристалічну решітку. Атоми вуглецю в графені розташовані у формі шестикутників, схожих на соти. Його товщина становить один атом, що робить його найтоншим матеріалом, отриманим на сьогодні. Його можна уявити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристала. Даний матеріал синтезований в 2004 р в Манчестерському університеті (Великобританія), за його створення вченим А. Гейм і К. Новосьолова в 2010 р. присуджена Нобелівська премія.

Серед чудових властивостей графена - найвища механічна міцність (за цим показником він в 100 разів перевершує сталь аналогічної товщини), висока теплопровідність (коефіцієнт теплопровідності в 10 разів вище, ніж у міді), максимальна рухливість електронів з усіх відомих матеріалів, висока прозорість та легкість.

Отримання графену є складним завданням, але методи постійно вдосконалюються. Деякі з методів отримання графену включають:

- механічне розщеплення графіту: це метод, за який отримали Нобелівську премію з фізики 2004 року. Графіт – природний матеріал, що складається з шарів графену. За допомогою цього методу ці шари розділяють за допомогою клейкої стрічки.

- хімічне осадження на підкладці: цей метод полягає у вирощуванні графенового шару на поверхні іншого матеріалу.

- епітаксія: цей метод полягає у вирощуванні графену на поверхні іншого матеріалу з подібною кристалічною структурою.

Графен має неймовірним потенціалом застосування. Передбачається, що з'явиться новий клас «графенової наноелектроніки» з базовою товщиною транзисторів до 10 нм. Графен все частіше називають «фундаментом» майбутньої електроніки. Поєднання прозорості, гарної електричної провідності та еластичності графена привело до думки використовувати його при створенні сенсорних дисплеїв і фотоелементів для сонячних батарей. Інші можливі області застосування - використання графена в якості високочутливого сенсора для виявлення окремих молекул хімічних речовин; виготовлення електродів в

іоністорів (суперконденсаторах) для використання їх в якості перезаряджаються
ис джерел струму.

Питання для самостійного контролю

1. Чим зумовлена особлива роль вуглецевих багатоатомних кластерних утворень серед різних груп наноматеріалів?
2. Які алотропні модифікації вуглецю Вам відомі? Які з них відносять до наноматеріалів?
3. Що таке фулерен? Які параметри молекули фулерену?
4. Дайте характеристику основних методів отримання фулеренів.
5. Якими властивостями володіє фулерен?
6. Які структури на основі фулерену Вам відомі?
7. Назвіть перспективні області застосування фулеренових матеріалів.
8. Що являють собою неуглецеві фулерени?
9. Якими особливостями структури і властивостей володіють вуглецеві нанотрубки?
10. Охарактеризуйте незвичайні механічні властивості вуглецевих нанотрубок і можливості їх використання.
11. Вкажіть методи отримання вуглецевих нанотрубок. Дайте їх порівняльну характеристику.
12. Які основні області застосування вуглецевих нанотрубок?
13. У чому особливість структури і властивостей графена? Який потенціал його застосування?

Лекція 7.

ОБ'ЄМНІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

План

- 7.1 Загальна характеристика методів отримання
- 7.2 Особливості механічних властивостей наноматеріалів, отриманих інтенсивною пластичною деформацією
- 7.3 Багатошарові наноструктурні покриття

Серед різних груп наноматеріалів особливий науковий і практичний інтерес викликають об'ємні наноматеріали, які володіють рядом незвичайних в порівнянні з традиційними крупнокристалічного аналогами властивостей - фізичних, хімічних, механічних, технологічних і експлуатаційних. До об'ємних (масивних, компактних, нанокристалічних) наноматеріалів відносять матеріали з розмірами виробів з них в макродіпазоні (більше декількох міліметрів), що складаються з великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів), тобто полікристалічні матеріали, зерна яких мають нанометрові розміри (1 ... 100 нм) у всіх трьох напрямках.

У 90-ті роки німецький професор Г. Гляйтер запропонував концепцію наноструктури твердого тіла і практично реалізував спосіб отримання компактних матеріалів з зернами (кристалітами) нанометрового розміру. Їм був введений термін «наноматеріали» (спочатку як нанокристалічні, потім наноструктурні, нанофазні, нанокомпозитні і т.д.). Основною проблемою ефективного практичного застосування об'ємних наноматеріалів за умови реалізації їх основних переваг є забезпечення стабільності наноструктури в процесі обробки і експлуатації.

Великий науковий і практичний інтерес до даних матеріалів викликаний, з одного боку, проявом ряду незвичайних, в порівнянні з традиційними крупнокристалічними аналогами, властивостями, реалізацією особливих

механізмів деформації, переносу заряду і т.д., а, з іншого, можливістю створення на основі даних матеріалів реальних макроскопічних конструкцій і пристроїв, придатних для промислового застосування.

Виробництво цих матеріалів є одним з найбільш фінансованих напрямків розвитку нанотехнологій і базується на модифікації багатьох відомих, досить добре налагоджених і широко застосовуваних технологій, зокрема, порошкової металургії, PVD-методах нанесення покриттів, технологіях обробки матеріалів тиском, тощо.

Найбільш перспективними галузями застосування даних матеріалів є: високоміцні конструкційні та інструментальні матеріали для будівництва, машинобудування, приладобудування, обробки матеріалів; нанокompозити; магнитомягкіє і магнітотверді матеріали, феромагнітні матеріали для електротехнічної й електронної промисловості; пористі матеріали для хімічної і нафтохімічної промисловості (каталізатори, адсорбенти, фільтри і сепаратори); матеріали для паливних елементів, акумуляторів та інших перетворювачів енергії; біосумісні матеріали для застосування в медицині, лікарські препарати, тощо.

7.1 Загальна характеристика методів отримання

Основні методи отримання наноматеріалів можна розділити на ряд технологічних груп, рис. 7.1: методи на основі порошкової металургії (компактування нанопорошків); методи, в основі яких лежить кристалізація аморфних сплавів; методи, засновані на використанні інтенсивної пластичної деформації; «поверхневі» технології (створення покриттів і модифікованих шарів з наноструктурою); комплексні методи, використовують послідовно або паралельно кілька різних технологій.

Кожен з цих методів має свої переваги і недоліки, жоден з них не є універсальним, оскільки застосуємо для цілком визначеного кола об'єктів. Наприклад, порошкові технології не забезпечують отримання безпористих

наноматеріалів. Властивості нанокристалічних металів і сплавів, отриманих за допомогою технології нанесення покриттів, вельми чутливі до домішок.



Рисунок 7.1 - Основні методи отримання об'ємних нанокристалічних матеріалів

Стабілізовані нанокристалічні матеріали, найімовірніше, будуть створюватися не на базі металів, а на основі багатокомпонентних систем. Сполуки металів з киснем, азотом, вуглецем, кремнієм, бором, що мають високу температуру плавлення і високу термічну стабільність, мабуть, стануть основними компонентами матеріалів майбутнього, оскільки дозволять створити наноматеріали, які стабільно працюють і не змінюють своїх властивостей протягом всього терміну експлуатації.

Безпористі наноструктурні об'ємні матеріали (метали, промислові сплави) з високими механічними та експлуатаційними властивостями отримують методами інтенсивної пластичної деформації (деформаційне диспергування), основними з яких є кручення під тиском, всебічна кування, рівноканальне кутовий пресування і т.д. Об'ємні наноструктурні метали і сплави, отримані методами ІПД, можуть розглядатися як перспективні конструкційні та функціональні матеріали нового покоління. Крім того, методи ІПД, будучи, по суті, новими застосуваннями методів обробки металів тиском (ОМТ), мають можливість вбудовуватися в існуючі технологічні ланцюжки на стадіях металургійного переділу злиток - напівфабрикат або напівфабрикат - виріб.

Отримання наноструктурних об'ємних матеріалів з високими механічними властивостями можливо також на основі переходу матеріалу з аморфного в мікро- і нанокристалічний стан в результаті швидкого гарту (термообробки) з розплаву при надвисоких швидкостях охолодження. Отримують вироби у вигляді стрічок, дроту, фольги з високою якістю поверхні з різних металевих сплавів.

До об'ємних наноструктурних матеріалів відносять також нанокристалічні покриття, отримані модифікованими CVD і PVD-технологіями. Найбільш широкі перспективи для отримання наноструктурних покриттів різних складів на конструкційних і інструментальних матеріалах відкриваються із застосуванням вакуумних іонно-плазмових PVD- технологій, які пов'язані з формуванням атомарних потоків матеріалу не тільки за рахунок термічного впливу, а й за участю іонно-плазмових процесів.

7.2 Особливості механічних властивостей наноматеріалів, отриманих інтенсивною пластичною деформацією

Одним з універсальних методів створення нанокристалічної структури в різноманітних об'ємних матеріалах - металевих, керамічних, композиційних - є технологія порошкової металургії, реалізація основних стадій якої має специфічні особливості в порівнянні з традиційним методом компактірування дисперсних середовищ. Як відомо, будь-яка пластична деформація надає суттєвого впливу на структуру і властивості матеріалів. Наприклад, при прокатці або пресуванні, що реалізуються при деформації в області температур нижче температури рекристалізації (холодна деформація), відбувається подрібнення мікроструктури і певне зростання характеристик міцності (наклеп), що обумовлено підвищенням щільності дефектів кристалічної будови, перш за все, дислокацій.

Матеріали, піддані деформації цими традиційними методами, зазвичай володіють зниженою пластичністю, яка є однією з фундаментальних

характеристик, необхідних для розробки нових конструкційних матеріалів і виробів з них.

Методи ІПД забезпечують одночасно високі значення і щільності, і пластичності наноматеріалів.

Дослідження незвичайного поєднання міцності і пластичності в наноматеріалах мають дуже важливе як фундаментальне, так і практичне децю значення. З фундаментальної точки зору ці дослідження цікаві для з'ясування нових механізмів деформації. З практичного боку, створення наноматеріалів з високою міцністю і пластичністю може різко підвищити їх міцність від втоми, ударну в'язкість, знизити температуру крихко-в'язкого переходу. Як відомо, саме втома більш інших факторів часто знижує термін служби і, отже, область трансформаційних змін багатьох перспективних матеріалів.

Дослідження деформаційних механізмів в об'ємних наноструктурних матеріалах, отриманих методами ІПД, дозволили встановити особливості. Наявність ультрадрібних зерен сприяє таким деформаційним механізмам, як зернограничного прослизання, рис. 7.2, обертання зерен, що істотно підвищує пластичність і є передумовою для реалізації сверхпластичності в наноструктурних матеріалах.

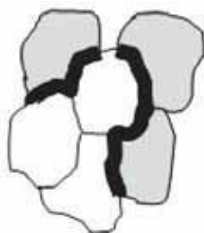


Рисунок 7.2 - Переміщення зерен відносно один одного за рахунок прослизання зерна по границях

Сверхпластичність проявляється як різке збільшення пластичності сплаву при значному зниженні напруги течії, рис. 7.3.

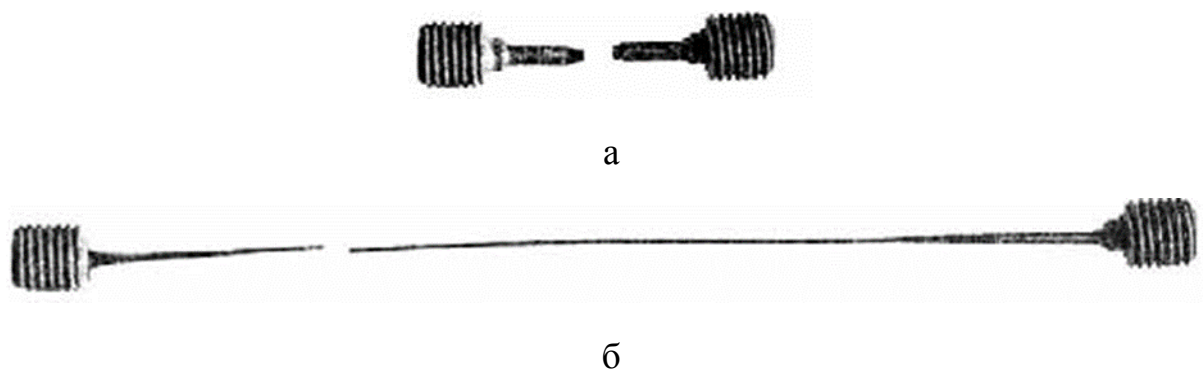


Рисунок 7.3 -Зразки сплаву Zn - 22% Al після випробувань на розтяг при 250°C:

a - крупнокристалічний стан; *б* - нанокристалічний стан

7.3 Багатошарові наноструктурні покриття

Формування багатошарової нанорозмірної структури в покритті призводить до виникнення якісно нових властивостей в порівнянні з одношаровими покриттями. До числа таких властивостей, перш за все, потрібно віднести більш інтенсивне зростання міцності, твердості в порівнянні з адитивною (сумарною) міцністю і твердістю окремих компонентів, що обумовлено великою питомою часткою міжфазних поверхонь розділу з властивими для них явищами, пов'язаними з невідповідністю решіток, двосторонньої дифузії, гальмуванням дислокацій на міжфазних поверхнях і т.д. Крім зростання міцності і твердості, багатошарові структури з плівок нанометрової товщини виявляють ряд інших незвичайних властивостей (хімічних, фізичних) і, в залежності від поєднання матеріалів шарів, можуть бути цікаві для різних практичних застосувань, в тому числі в якості самостійних виробів. Отримання багатошарових наноструктурних надтвердих покриттів на основі чергуються наночарів тугоплавких сполук (TiN / NbN, TiN / ZrN, (TiAl) N / CrN і т.д.), найбільш перспективних для підвищення стійкості ріжучих інструментів, зносостійкості різних виробів машинобудови, засноване на застосуванні методів фізичного осадження речовини в вакуумі. Число шарів в може варіюватися в великих межах, вибирається в залежності від розв'язуваних технологічних завдань і в ряді випадків може досягати двохсот.

При цьому від їх кількості (тобто від товщини кожного шару) істотно залежать механічні властивості та мікротвердість. Зі зменшенням товщини шарів твердість багат шарових покриттів збільшується і досягає, наприклад, для TiN / NbN і TiN / ZrN ~ 70 ГПа при товщині шарів ~ 10 нм. Твердість одношарових покриттів цих же матеріалів становить 20 ... 30 ГПа.

Питання для самостійного контролю

1. Які наноматеріали називають об'ємними?
2. Чим обумовлений великий науковий і практичний інтерес до об'ємних матеріалів?
3. Вкажіть основні методи отримання об'ємних наноматеріалів, переваги та недоліки кожного.
4. У чому специфіка порошкової металургії стосовно отримання наноматеріалів в порівнянні з традиційною аналогічною технологією?
5. Які методи порошкової металургії найбільш доцільні для отримання наноматеріалів і чому?
6. Назвіть основні групи наноматеріалів, які отримують порошковою технологією і перспективні області їх застосування.
7. Опишіть метод інтенсивної пластичної деформації. Вкажіть основні переваги ІПД в порівнянні з іншими технологіями отримання наноматеріалів.
8. Дайте коротку характеристику основним методам ІПД - крутіння під тиском, рівноканальне кутове пресування, всебічне кування.
9. Опишіть особливості механічних властивостей об'ємних наноматеріалів, отриманих інтенсивної пластичної деформацією.
10. Що розуміють під низькотемпературною і високошвидкісною сверхпластичністю? Вкажіть можливі застосування даних ефектів.
11. В яких областях і в якості яких виробів можливе застосування об'ємних наноматеріалів, отриманих ІПД?

12. Які методи контрольованої кристалізації з аморфного стану Вам відомі, в чому сутність їх практичної реалізації?

Лекція 8.

ОСНОВНІ ГАЛУЗІ ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОТЕХНОЛОГІЙ

План

- 8.1 Наноструктурні конструкційні матеріали
- 8.2 Нанокомпозити
- 8.3 Інструментальні наноматеріали
- 8.4 Наноструктурна кераміка
- 8.5 Біотехнологія і медицина

Якісна характеристика нанотехнологій полягає в практичному використанні нового рівня знань про фізико-хімічні властивості матерії. У цьому одночасно і винятковість нанотехнологій - новий рівень знань передбачає вироблення концептуальних змін в напрямках розвитку техніки, медицини, сільськогосподарського виробництва, а також змін в екологічній, соціальній та військовій сферах.

Передбачається, що основними секторами ринку продукції нанотехнологій найближчим часом стануть наступні: наноматеріали, наноелектроніка, фармацевтика і медицина, хімічна промисловість, екологія, транспорт, рис. 8.1.

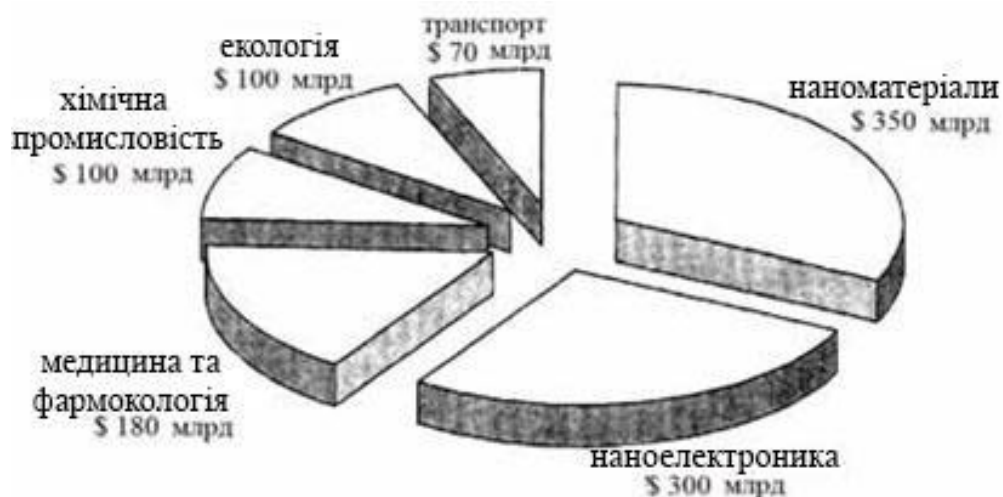


Рисунок 8.1 - Основні сектори ринку продукції нанотехнологій

Деякі приклади принципово нових підходів, пов'язаних із застосуванням нанотехнологій в різних сферах діяльності, розглядаються в наступних підрозділах.

Кілька прикладів сучасних застосувань наноматеріалів:

- в бетоні. Стосовно бетону, було помічено, що доданий наноматеріал сприяє деградації забруднюючих речовин завдяки фотокаталітичній активності, присутній у TiO_2 . Існують конструкції, які вже побудовані з цього матеріалу та інших продуктів, таких як самоочисне скло та косметика, які також використовують TiO_2 .
- використання наносрібла дуже корисно для упаковки харчових продуктів, оскільки воно діє як біоцид, запобігаючи утворенню цвілі та псування продукту, що дозволяє зберігати його протягом більш тривалого періоду часу.
- покращення якості води завжди є постійним полем для досліджень, оскільки вода є дефіцитним і життєво важливим ресурсом для людства. Завдяки дослідженням для досягнення цієї мети були розроблені мембрани з вуглецевими нанотрубками. Зазначені наноматеріали не тільки додають цим мембранам кращі механічні властивості, але також забезпечують більший потік і ефективність щодо відторгнення солі. Вони використовуються як для опріснення води, так і для видалення нафти або забруднюючих речовин. У цій сфері проводиться багато досліджень, і ринок постійно зростає.
- нарешті, наноматеріали також можна знайти в галузі стоматологічної допомоги. Нанотехнології настільки вплинули на цю сферу, що вже йдуть розмови про розвиток наностоматології, де б використовувалися нові біоматеріали і навіть нанороботи. На ринку вже можна знайти брекети з нанокераміки різних кольорних відтінків, які покращують зовнішній вигляд пацієнта.

Наукове співтовариство дуже добре усвідомлює необхідність аналізу можливого впливу цих нових матеріалів, оскільки є докази, які доводять, що в разі прийому, вдихання або поглинання шкірою ці наноматеріали можуть

завдати шкоди не тільки людям, але й іншим живим істотам. Існують дослідження, які показують, що у щурів може розвинутися мікросудинна дисфункція під час впливу наночастинок TiO_2 і що вуглецеві нанотрубки можуть викликати тромбоз судин. Однак досі немає систематичних або остаточних досліджень щодо реального ефекту, який можуть спричинити ці наноматеріали.

8.1 Наноструктурні конструкційні матеріали

Однією з найбільш важливих областей застосування нанотехнологій і наноматеріалів є створення принципово нового класу конструкційних матеріалів - з гранично високою міцністю, що поєднують високу міцність і пластичність, що володіють високою питомою міцністю, здатного змінювати свою структуру і властивості в залежності від зовнішніх впливів, тощо. Цей напрямок сьогодні є однією з найбільш затребуваних областей нанотехнологій.

На основі створення наноматеріалів можливе розширення діапазону міцності конструкційних матеріалів, як за рахунок компактних наноструктурованих матеріалів з високою щільністю дефектів кристалічної будови на кордонах зерен, одержуваних в основному методами інтенсивної пластичної деформації, так і за рахунок створення практично бездефектних наноматеріалів (нанотрубок).

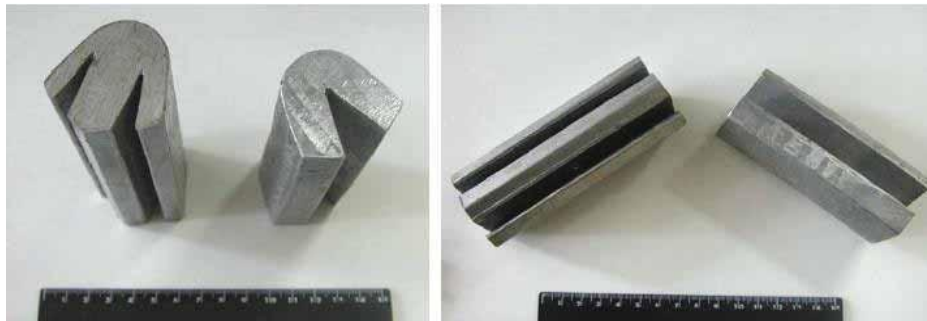
З урахуванням того, що щільність одношарових вуглецевих нанотрубок в 5 разів менше щільності сталі, а міцність більше, ніж в 20 разів вище, питома міцність нанотрубок може більш, ніж в сто разів перевищувати аналогічний параметр для сталі. Це відкриває широкі перспективи для використання даного матеріалу в якості конструкційного в тих областях, де проблеми підвищення вагової ефективності найбільш актуальні - авіації, космічній техніці, будівництві, тощо.

Поєднання високої міцності і пластичності, а також прояв ефекту сверхпластичності в наноматеріалах забезпечує можливість їх ефективної

обробки тиском і отримання на їх основі деталей і виробів складної форми для застосування в різних галузях, рис. 8.2. Наноматеріали конструкційного призначення можуть бути металевими, керамічними, полімерними, композиційними. Багато з груп конструкційних наноструктурних матеріалів являються багатофункціональними. Крім використання для елементів конструкцій, корпусних і інших елементів, основною вимогою до яких є висока міцність, дані матеріали завдяки різноманітним фізико-хімічними, експлуатаційними властивостями можуть мати різні сфери застосування.



а



б

Рисунок 8.2 - Приклади виробів, отриманих надпластичним точним об'ємним штампуванням на основі реалізації сверхпластичності алюмінію і його сплавів: *а* - виріб типу «поршень»; *б* - струмозійомники для електротранспорту з високою зносостійкістю

8.2 Нанокompозити

Перспективним напрямком в області конструкційного матеріалознавства є також створення композиційних матеріалів (нанокомпозитів) з різного роду зміцнювачем у вигляді наночастинок (дисперсно-зміцнюючих), нановолокон, нанотрубок (волокнистих), наношарів (шаруватих), розподілених в матриці з полімерів, кераміки, металів і сплавів. При цьому досягаються властивості, які не можуть бути отримані з іншими наповнювачами.

Наноматеріали в якості наповнювача композиційних матеріалів багатофункціонального. Введення наноматеріалів в якості мультифункціонального наповнювача підвищує не тільки механічні характеристики, що надзвичайно важливо для конструкційного матеріалу, але також приводить до збільшення електропровідності, теплопровідності, розширює діапазон робочих температур композитів.

Дані матеріали вже застосовуються, наприклад, для виготовлення деталей аерокосмічного призначення, космічних антен, оптики, дзеркал, антирадарних покриттів; в якості матеріалу деталей конструкції автомобіля; у військовій промисловості; для виготовлення побутової електронної техніки; у виробництві шлангів і труб для подачі горючих газів і рідин і т.д. Передбачається створення принципово нового класу композиційних матеріалів на основі комбінації різних груп наноматеріалів - фулеренів, нанотрубок і нанодротів, нанопокриттів. Ці матеріали перспективні для мікро- і наноелектроніки, для створення акумуляторів водню, високотемпературних надпровідників, тощо.

8.3 Інструментальні наноматеріали

Наноматеріали представляють інтерес з точки зору використання їх в якості інструментальних. Передумовами для цього є їх високі механічні властивості (зокрема, твердість), більш високі в порівнянні з традиційними матеріалами зносостійкість, термостійкість.

- наприклад, нанопорошки вже застосовуються як абразив для надтонкої механічної обробки поверхонь деталей. Так, нанопорошки металів з включеннями карбідів використовують в якості шліфувального та полірувального матеріалу на кінцевих стадіях обробки напівпровідників, діелектриків.

- склади на основі наноалмазів застосовуються для полірування матеріалів для електроніки, оптики, медицини, машинобудування, ювелірної промисловості і дозволяють отримати бездефектну дзеркальну поверхню твердих тіл будь-якої геометричної форми з висотою нерівностей поверхні до 2 ... 8 нм.

- перспективними в якості інструментальних керамічних являються матеріали в наноструктурному стані на основі оксиду алюмінію Al_2O_3 , оксиду цирконію ZrO_2 , карбідів тугоплавких металів.

Наприклад, на основі нанопорошків карбиду вольфраму WC і кобальту Co, а також на основі TiC/Fe розроблені нанокомпозитні металокерамічні матеріали, що значно перевершують по зносостійкості, міцності та ударної в'язкості аналоги зі звичайною мікроструктурой. Деякі фірми вже використовують подібні матеріали для виготовлення металообробного інструменту, наприклад, мікросверел для обробки друкованих плат.

Існує також досвід виробництва і застосування твердосплавних наноструктурних інструментальних наноматеріалів на основі монокарбиду вольфраму без кобальтової зв'язки (матеріал ВОЛКАР), які застосовуються в процесах високошвидкісної обробки різних важкооброблюваних металів і сплавів і можуть замінити дорогі інструменти на основі алмазу і кубічного нітриду бору.

Основні області застосування даних матеріалів - зносостійкі інструменти для різних технологій обробки, наприклад, ріжучі інструменти (свердла, фрези), мікросверла і інші види інструменту для електронної промисловості, інструменти для обробки тиском (прокатні валки, штампи), гірничорудне устаткування, деревообробні інструменти, фрези для стоматології, тощо.

Якщо врахувати, що підвищення твердості інструмента в 1,3 ... 1,5 рази

забезпечує збільшення його стійкості в десятки разів, то можна уявити, яка буде економічна ефективність від впровадження наноструктурних інструментальних твердих сплавів в промисловість. Існують розробки по застосуванню зміцнюючих нанодобавок (вуглецевих нанотрубок) для алмазно-абразивного інструменту на металевих зв'язках. Введення до складу зв'язки вуглецевих нанотрубок суттєво підвищує її фізико-механічні властивості і адгезію до діамантових зерен. Можливо також створення нових високотвердих інструментальних матеріалів і прецизійних інструментів на основі вуглецевих кластерів - фулеренів, нанотрубок для випробування матеріалів. Наприклад, на основі фулеренів створені пірамідальні індентора для виміру твердості алмазів і алмазних плівок; нанотрубки використовуються в якості голок (діаметром близько декількох атомів) скануючих зондових мікроскопів і т.д.

8.4 Наноструктурна кераміка

Все більш широке застосування останнім часом знаходить наноструктурна кераміка, отримана компактування нанопорошків тугоплавких і тендітних в звичайних умовах речовин різної фізико-хімічної промисловості: оксидів (алюмінію, цирконію, кремнію, берилію, титану, магнію), нітридів (кремнію, бору, алюмінію), карбідів (тугоплавких металів - W, Ti, V, Ta, кремнію, бору), боридів, силіцидів, тощо.

Нанокераміка має низку переваг перед металами: поряд з високою твердістю і міцністю вона має високу жароміцність, що не схильна до корозії, володіє меншою питомою вагою. Основна проблема при створенні виробів з традиційної кераміки - підвищення пластичності, пошук оптимальних методів формування виробів з вихідних порошків, поліпшення якості та продуктивності механічної обробки. Подібні проблеми можуть бути вирішені при зменшенні розмірів зерен кераміки до нанодіапазона - кераміка стає досить пластичною, що дозволяє застосовувати методи ОМТ для отримання виробів (наприклад, штампування, прокатку) і навіть проявляє ефект сверхпластичності (при

підвищених температурах).

Зокрема, отримана кераміка (США), пластичність якої складає 1/3 пластичності свинцю. Ця кераміка має достатню пластичність для отримання виробів гарячої прокаткою, штампуванням. В Японії отримана надпластичні кераміка (SiC-SiN) з відносним подовженням 250 %. Крім високої пластичності, нанокераміка має також велику в'язкість, тріщиностійкість, зносостійкість. Не випадково з'явився термін «керамічна сталь».

Завдяки зазначеним властивостям нанокераміка може бути застосована як конструкційний матеріал - для створення міцних конструкцій і виробів (в основному, оксидна кераміка на основі ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 , тощо), а також, завдяки специфічним електричним, магнітним, оптичним властивостям, як функціональний матеріал.

Зі створенням нанокераміки пов'язують багато перспективних напрямів: виробництво легких, міцних, термостійких матеріалів для різних виробів - корпусних деталей автомобілебудування, будівництва (труби, деталі облицювання будівель), побутової промисловості (облицювання холодильників, меблі, електроприлади), прецизійних інструментів типу мікротонних пластин і хірургічних скальпелів, лопаток турбін, ракетних обтекатель, захисних покриттів космічних кораблів; конструювання паливних елементів, сенсорів, сонячних батарей; елементів мікроелектроніки і мікромеханічних систем; матеріалів для носіїв інформації.

Подібні матеріали також тестуються для використання в якості облицювальних матеріалів космічних станцій, як заміник металевих корпусів балістичних ракет, а також ракет, призначених для запуску супутників; для ілюмінаторів реактивних літаків; військової амуніції (захисних шоломів). Особливу роль відіграє нанокераміка для застосування в медичній практиці, наприклад, при створенні біосумісних матеріалів для імплантатів - в ортопедії та травматології, серцево-судинної і щелепно-лицевої хірургії, стоматології.

8.5 Біотехнологія і медицина

Одним з перспективних напрямків застосування нанотехнологій є біотехнологія, тобто сукупність методів для додання біологічним об'єктам заданих властивостей з метою їх використання в різних галузях виробництва.

Біотехнологія - багатогранна сфера науки і виробництва, яка вивчає біооб'єкти і біопроцеси на молекулярному і клітинному рівнях. Біотехнологія дозволить вирішити багато проблем в області екології, медицини, сільського господарства, наноелектроніки, національної оборони і безпеки. До подібних проблем можуть бути віднесені розшифровка геномів людини, тварин, рослин, генна інженерія, моніторинг навколишнього середовища, утилізація відходів, зберігання і переробка сільсько-господарської продукції, діагностика та лікування найбільш небезпечних захворювань, тощо. Сформувався новий напрям - нанобіотехнологія, досягнення якої вже використовуються в різних галузях, наприклад:

- *в машинобудуванні* - біомолекули і мікроорганізми вже сьогодні складають основу примітивних наномашин, що синтезують за заданою програмою складні полімери і свої копії; молекули ДНК збирають наночастинки в тривимірні структури;
- *в електроніці* - біологічні об'єкти служать елементами мікросхем і датчиків; на основі нейронів стало можливим з'єднання живих нервів з інтегральними мікросхемами;
- *в енергетиці* - бактерії виробляють горючі гази і ліквідують наслідки нафтових забруднень; на основі бактерій вже створена «жива» нанобатарейка;
- *в екології* - бактерії поглинають шкідливі речовини, очищають стічні води, використовуються для утилізації відходів;
- *в сільському господарстві* - використовуються трансгенні (генетично змінені) рослини і тварини, біологічні засоби захисту рослин, тощо;

- в харчовій, фармацевтичній, хімічній промисловості -бактерії виробляють багато продуктів, харчові добавки, синтезують складні речовини і контролюють склад розчинів, тощо.

З розвитком нанобіотехнології тісно пов'язана якісно нова галузь медичної науки - молекулярна наномедицина, основними напрямками розвитку якої є молекулярна діагностика, профілактична медицина і генна терапія.

Питання для самостійного контролю

1. Які основні сектори ринку продукції нанотехнологій в найближчому майбутньому?
2. Які властивості наноматеріалів забезпечують можливість їх використання в якості нового класу конструкційних матеріалів?
3. Що розуміють під нанокомпозитами, які види зміцнювачів в них можуть бути застосовані?
4. Вкажіть приклади практичного застосування інструментальних наноматеріалів.
5. В яких областях найбільш доцільно використання наноструктурних покриттів, в тому числі багатфункціональних?
6. Які вироби можуть бути виконані з нанокераміки?
7. Що являють собою нанопористі матеріали і які перспективи їх застосування?
8. Назвіть найбільш характерні магнітні властивості наноматеріалів і можливості їх практичної реалізації.
9. У чому проявляється «інтелектуальність» наноматеріалів і де вона використовується?
10. Яка роль нанотехнологій в прогресі мікроелектроніки?
11. Опишіть можливості застосування фулеренів і вуглецевих нанотрубок в якості елементів електронних пристроїв.

12. Які напрямки вдосконалення фотонних пристроїв на базі наноматеріалів Вам відомі?

13. Що розуміють під мікроелектромеханічні і наноелектромеханічні системами?

14. Назвіть основні напрямки застосування нанотехнологій в біотехнології і медицині.

15. Що являє собою «лабораторія на чіпі»?

Лекція 9.

ПОТЕНЦІАЛ І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ НАНОНАУКИ І НАНОТЕХНІКИ

План

9.1 Потенціал і перспективи розвитку нанотехнологій

9.2 Соціальні наслідки нанотехнологій

9.1 Потенціал і перспективи розвитку нанотехнологій

Область нанотехнологій є самим фінансованим і найбільш динамічно видом науково-дослідницької діяльності, який розвивається в світі. Обсяги капіталовкладень в розвиток нанотехнологій в промисло-повільно розвинених країнах щорічно збільшуються, в ряді країн і регіонів (США, Японія, Німеччина, Китай, Європейський союз) створюються пріоритетні цільові програми.

Прикладом може бути довгострокова програма США «Національна нанотехнологічна ініціатива» (NNI) з розвитку нанотехнологій, в рамках якої реалізується близько 5000 науково-дослідних проектів, а також довгострокові нанотехнологіческие програми Японії, Китаю, південної Кореї, Ізраїлю.

Проте, пройшовши початковий період розвитку, нанотехнології перестали бути предметом просто цікавих фізичних досліджень і філософських міркувань, перетворившись в потужний механізм створення нових матеріалів і виробничих процесів. На їх основі в даний час вже створені і виробляються численні вироби (від нових типів «небрудних» тканин, спортивних снарядів, автомобільного скла, що змінюють колір в залежності від освітлення, до мікроелектронних пристроїв, пристроїв спрямованої доставки ліків в організм, тощо). Нанотехнології стали основною тенденцією розвитку сучасної промисловості. Нанотехнології *перетворилися в товар*, нову загальну цінність. Відбувається комерціалізація нанотехнологій.

Нанотехнології є загальновживаним словом у наші дні, але ж що можуть

нанотехнології? Багато хто з нас не усвідомлюють, який надзвичайний вплив вони можуть зробити на наше повсякденне життя. Вчені виявляють, що атоми та молекули поведуться по-різному на наномасштабі/нанорівні. Це також галузь, що швидко розширюється. Вчені та інженери мають великий успіх у вивченні того, що можуть нанотехнології та створенні матеріалів в наномасштабі, щоб скористатися розширеними властивостями, такими як більша міцність, легша вага, підвищена електропровідність та хімічна реакційна здатність порівняно з їх великими еквівалентами.

Що можуть нанотехнології:

1. Швидші, менші та потужніші комп'ютери, які споживають набагато менше енергії, з батареями, що працюють довше. Схеми, виготовлені з вуглецевих нанотрубок, можуть мати життєво важливе значення для підтримання зростання потужності комп'ютера.

2. Швидше, функціональніше та точніше медичне діагностичне обладнання. Технологія Lab-on-a-chip дозволяє проводити тестування в режимі реального часу, що прискорює надання медичної допомоги. Наноматеріальні поверхні на імплантатах покращують знос та протистоять зараженню.

3. Наночастинки у фармацевтичних продуктах покращують їх всмоктування в організмі та полегшують їх доставку, часто за допомогою комбінованих медичних виробів. Наночастинки також можуть використовуватися для доставки хіміотерапевтичних препаратів до певних клітин, таких як ракові клітини.

4. Поліпшення паливної ефективності автомобіля та стійкості до корозії шляхом створення деталей автомобіля з нанокompозитних матеріалів, які легші, міцніші та хімічно стійкіші, ніж метал. Нанофільтри видаляють з повітря майже всі частинки, що потрапляють у повітря, до того, як воно потрапить у камеру згоряння – більше покращуючи пробіг газу.

5. Наночастинки або нановолокна в тканинах можуть підвищити стійкість до плям, водонепроникність і вогнестійкість без значного збільшення ваги, товщини або жорсткості тканини. Наприклад, «нановусики» на штанах роблять

їх стійкими до води та плям.

6. Фільтри для води шириною лише 15-20 нанометрів можуть видаляти наночастинки, включаючи практично всі віруси та бактерії. Ці економічно вигідні портативні системи очищення води ідеально підходять для поліпшення якості питної води в країнах, що розвиваються.

7. Вуглецеві нанотрубки мають різноманітні комерційні цілі, зокрема роблять спортивне обладнання міцнішим та легшим. Наприклад, тенісна ракетка, виготовлена з вуглецевих нанотрубок, менше прогинається під час удару та збільшує силу та точність подачі. Наночастинки, якими оброблені тенісні м'ячі, можуть допомогти їм стрибати вдвічі довше, ніж стандартні тенісні м'ячі.

8. Сьогодні більшість сонцезахисних кремів виготовляються з наночастинок, які ефективно поглинають світло, включаючи більш небезпечний ультрафіолетовий діапазон. Вони також легше поширюються по шкірі. Ці самі наночастинки також використовуються в упаковці харчових продуктів, щоб зменшити вплив УФ та продовжити термін зберігання.

9. Багато пляшок для напоїв виготовляються з пластмас, що містять наноглини, які підвищують стійкість до проникнення кисню, вуглекислого газу та вологи. Це допомагає утримувати карбонізацію та тиск і збільшує термін зберігання на кілька місяців.

10. Завдяки нанотехнологіям можна запрограмувати величезну кількість різноманітних хімічних датчиків для виявлення певної хімічної речовини на дивовижно низьких рівнях, наприклад, однієї молекули з мільярдів.

Ця можливість ідеально підходить для систем спостереження та безпеки в лабораторіях, на промислових майданчиках та в аеропортах. На медичному рівні наносенсиори також можуть використовуватися для точної ідентифікації певних клітин або речовин в організмі.

9.2 Соціальні наслідки нанотехнологій

Розвиток нанотехнологій і наслідки їх використання носять глобальний характер, зачіпають всі сфери людської діяльності - промисловість, інформаційне середовище, охорона здоров'я, економіку, соціальну сферу.

Масштабні зміни, які очікують суспільство в зв'язку з розвитком нанотехнологій, настільки істотні, що, можливо, жадають вироблення нових критеріїв і соціально-економічних показників, формування нових підходів в структурі суспільного виробництва, рис. 9.1.



Рисунок 9.1 - Загальна схема нанотехнологічних досліджень і їх комерціалізації

Найбільш ефективно будуть розвиватися саме ті галузі виробництва, які зуміють знайти реальні програми наукових досягнень в області нанотехнологій.

Впровадження нанотехнологій змушує кардинально змінити структуру багатьох ланок виробничого процесу - від поставки сировини і матеріалів, виготовлення нового обладнання і формування принципово нових технологічних процесів до розробки кардинально іншої системи контролю якості кінцевого продукту і формування законодавчо-правової бази його практичного застосування.

Особлива роль відводиться організації системи передачі нових розробити конструкцію струм і технологій в промисловий сектор економіки. Користуючись отриманою інформацією, промисловість повинна впроваджувати нові технології, тобто комерціалізувати їх і представляти населенню нові продукти та послуги, нові робочі місця і підтримку сталого економічного зростання.

Величезну роль в сфері міжнародної промислової конкуренції, де постійно доводиться порівнювати якість товарів на основі різних показників, набуває стандартизація. Розробка міжнародних норм, безумовно, повинна сприяти розвитку міжнародної торгівлі матеріалами і виробами нанотехнологій, а також збільшення інвестицій в комерційні виробництва.

Нові технології вимагають і нових знань від працівників у всіх ланках виробництва і створення додаткової вартості. Це означає, що розвиток нанотехнологій пов'язано не тільки зі створенням відповідної наукової і економічної обстановки, але і з наявністю кваліфікованих технічних кадрів на всіх етапах виробництва. Впровадження нанотехнологій вимагає зміна ринку робочої сили, з чого випливають і нові вимоги до професійно-технічної та інженерної освіти. Причому принципові зміни суспільства, пов'язані з впровадженням нанотехнологій, вимагають зміни і модернізації системи освіти на всіх етапах навчання. Адаптація до нових нанотехнологічних уявлень повинна починатися в школах, включати професійно-технічну підготовку, поширюватися на університети та інші вищі навчальні заклади.

Міждисциплінарний характер нанотехнологій, об'єднання та інтегрування функції призводять до несподівано нових і незвичайних комбінацій в бізнесі і соціальних відносинах. Оскільки нанотехнологічні товари і вироби мають саме різне призначення, відбувається активізація і поява нових зв'язків між фахівцями з маркетингу, розподілу і продажу в досить далеких один від одного областях. У сфері управління виробництвом особлива увага повинна приділятися новим принципам менеджменту і інвестиційних ризиків.

Питання для самостійного контролю

1. У чому проявляється синергетичний ефект нанотехнологій?
2. Які економічні аспекти розвитку нанотехнологій?
3. Дайте характеристику нанотехнологій як товару.
4. Опишіть перспективні проекти в галузі розвитку нанотехнологій.
5. Які соціальні наслідки впровадження нанотехнологій Вам відомі?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Савченко І.О. Нанохімія та нанотехнології : підручник. Київ: ВПЦ Київський університет, 2019, 448 с.
2. Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В. Наноматеріали: класифікація, технології одержання, особливі властивості, основні методи досліджень та напрями застосування : навч. Посібник. Київ: Університет «Україна», 2020. 236 с.
3. Кущевська Н.Ф., Терещенко О.Я., Папроцька О.А., Малишев В.В. Наноматеріали та нанотехнології : навч. посібник. Київ: Університет «Україна», 2018. 139 с.
4. Васильченко Л.О., Кондир А.І. Фізичні методи дослідження функціональних матеріалів : навч. посібник. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2020, 328 с.
5. Сорочан О.М. Наноструктури та нанокапсули : конспект лекцій з дисципліни «Наноструктури та нанокапсули» для студентів спеціальності «Біомедична інженерія». Маріуполь, 2019. - 86 с.
6. Нанотехнології у ХХІ столітті: стратегічні пріоритети та ринкові підходи до впровадження / Г.О. Андрощук, А.В. Ямчук, Н.В. Березняк, Т.К. Кваша та ін.: монографія. – К. : УкрІНТЕІ, 2011. – 272 с.
7. Нанофізика і нанотехнології : навч. посібник / В. В. Погосов, Ю. А. Куницький, А. В. Бабіч [та ін.] ; МОНМС України, Запоріз. нац. техн. ун-т, Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Нац. авіац. університет. – Запоріжжя, 2011. – 380 с.
8. Пономаренко В. С. Нанотехнологія та її інноваційний розвиток / В.С. Пономаренко, Ю.Ф. Назаров ; Харків. нац. екон. університет. – Харків : ІНЖЕК, 2008. – 280 с.
9. Ткач О.П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні: Навчальний посібник. / О.П. Ткач – Суми: Сумський державний університет, 2014. -126 с