

Міністерство освіти і науки України  
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
Фізико-технічний факультет

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК  
З ДИСЦИПЛІНИ  
«ПЕРСПЕКТИВНІ НАНОМАТЕРІАЛИ»

Дніпро  
2022

Міністерство освіти і науки України  
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
Кафедра технології виробництва ДНУ ім. О.Гончара

Н.Є. Калініна, Т.В. Носова, С.І. Мамчур

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК  
З ДИСЦИПЛІНИ  
«ПЕРСПЕКТИВНІ НАНОМАТЕРІАЛИ»  
ДЛЯ БАКАЛАВРІВ, МАГІСТРІВ, АСПІРАНТІВ PhD  
СПЕЦІАЛЬНОСТІ 132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО  
ГАЛУЗІ ЗНАНЬ 13 МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ**

Схвалено вченою радою фізико-технічного факультету Дніпровського  
національного університету імені Олеся Гончара  
як навчальний посібник протокол №19 від 17.10.22 р.

Дніпро  
2022

УДК 669.018

Рецензенти: д-р техн. наук, проф., зав. кафедри технології металів і матеріалознавства ХНАДУ, м. Харків  
Д.Б. Глушкова;  
д-р техн. наук, зав. кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів ПДАБА, м. Дніпро  
В.М. Волчук.

«Перспективні наноматеріали» для бакалаврів, магістрів, аспірантів PhD спеціальності 132 Матеріалознавство, галузі знань 13 Механічна інженерія: Навчальний посібник / Н.Є. Калініна, Т.В. Носова, С.І. Мамчур. – Д.: ДНУ ім. О.Гончара, 2022.

Для бакалаврів, магістрів, аспірантів PhD<sup>1</sup> кафедри технології виробництва ДНУ, які навчаються за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

---

<sup>1</sup> У розділі 2 брав участь аспірант PhD Мороз Я.В.

## ЗМІСТ

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	5
1.1 Наноматеріали та нанотехнології – історія, сучасність та перспективи.....	5
1.2 Основні терміни та визначення.....	6
1.3 Основи класифікації та типи структур наноматеріалів.....	9
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	13
2.1. Електронна мікроскопія.....	13
2.2. Сканівний зондовий мікроскоп.....	15
2.3. Дифракційний аналіз.....	18
2.4. Седиментаційний аналіз.....	19
3. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	21
3.1 Особливості властивостей наноматеріалів.....	21
3.2 Структурні особливості і кристалографія наночастинок.....	24
3.3. Межі поділу в наноматеріалах.....	39
3.4. Вплив розміру зерен і меж поділу на фізико-механічні властивості наноматеріалів.....	41
3.5. Будова вуглецевих нанотрубок.....	43
4. ОСНОВНІ ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	51

# 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМАТЕРІАЛІВ

## 1.1 Наноматеріали та нанотехнології – історія, сучасність та перспективи

Термін «нанотехнологія» вперше запропонував японець Н. Танігучі в 1974 р. На можливість створення матеріалів з розмірами зерен менше 100 нм, що повинні відповідати високим вимогам та мати кращі властивості проти традиційних мікроструктурних, вказав німецький вчений Г. Глейтер у 1981 р. Він же і незалежно від нього І.Д. Морохов увели в наукову літературу поняття нанокристалів. Пізніше Г. Глейтер ввів також терміни нанокристалічні, наноструктурні, нанофазні, нанокомпозитні матеріали.

Сьогодні зацікавлення новим класом матеріалів у галузі як фундаментальної і прикладної науки, так і промисловості постійно збільшується. Це обумовлено такими причинами:

- прагнення зменшити розміри виробів;
- унікальні властивості матеріалів у наноструктурному стані;– необхідність розробити і впровадити нові матеріали з якісно та кількісно новими властивостями;
- розвиток нових технологічних прийомів та методів, що базуються на принципах самоформування і самоорганізації;
- практичне впровадження сучасних приладів для дослідження і контролю наноматеріалів (для прикладу, зондова мікроскопія, рентгенівські методи, нанотвердість);
- розвиток і впровадження нових технологій (іонно-плазмові технології обробки поверхні та створення тонких шарів і плівок, LIGA-технології, що є послідовністю процесів літографії, гальваніки і формовки, технології отримання та формування нанопорошків тощо).

Розвиток фундаментальних і прикладних уявлень про наноматеріали та нанотехнології вже у найближчі роки може призвести до кардинальних змін у багатьох сферах людської діяльності: в матеріалознавстві, енергетиці, електроніці, інформатиці, машинобудуванні, медицині, сільському господарстві, екології. Поряд з комп'ютерно-інформаційними та біотехнологіями, нанотехнології є фундаментом науково-технічної революції в ХХІ сторіччі.

Додаткові капіталовкладення в наноструктурні дослідження для медикобіологічного і хіміко-фармацевтичного застосування можна порівняти з вкладеннями коштів у аналогічні дослідження в галузі електроніки. У розвинених країнах усвідомлення ключової ролі в недалекому майбутньому нанотехнологій призвело до розробки широкомасштабних державних програм для їх розвитку. Зокрема, у 2000 р. у США ухвалено пріоритетну довготермінову комплексну програму „Національна нанотехнологічна ініціатива”, яку розглядають як ефективний інструмент, здатний забезпечити лідерство США в першій половині поточного сторіччя. Дотепер бюджетне фінансування цієї програми збільшилося порівняно з 2010 р. у 2,5 рази. Аналогічні програми прийняті вже у більш ніж тридцяти країнах світу, в тому числі Європейським союзом, Японією, Китаєм, Бразилією та низкою інших

країн. Новітні відкриття в галузі нанотехнологій зачіпають найважливіші проблеми фізики, біології та техніки. Досить показовим фактом є дуже велика частка наукових публікацій, що торкаються цих питань.

## 1.2 Основні терміни та визначення

Темпи розвитку досліджень у галузі нанодисперсних матеріалів і зростальний потік нових наукових і технологічних знань вимагають уточнення відповідних понять. Однак часто їх по-різному трактують різні автори, що пояснюють двома підходами до їх розгляду. Згідно з першим об'єкти наносвіту розглядають, ураховуючи лише їх нанорозмірні параметри. За другим – беруть до уваги їх особливі властивості, що проявляються через притаманні їм нанорозміри.

Префікс «нано» в термінах наносвіту означає зміну масштабу в  $10^9$  раз: 1 нм (1 нанометр) =  $10^{-9}$  м, що складає одну мільйонну міліметра. У табл. 1.1 наведені розміри деяких об'єктів у діапазоні від 10 м до 1 Å (1 Å =  $10^{-10}$  м, тобто 1 Å в 10 разів менший нанометра та відповідає діаметру атома водню).

Таблиця 1.1 – Розміри об'єктів в навколишньому світі

Розмірна область	Характерний розмір	Об'єкт
Макросвіт	5...10 м	Акула
	1,5...2 м	Людина
	10 см = $10^{-1}$ м	Птах
	1 мм = $10^{-3}$ м	Піщинка
Мікросвіт	100 мкм = $10^{-4}$ м	Товщина аркуша паперу
	10 мкм = $10^{-5}$ м	Товщина людської волосини
	1 мкм = $10^{-6}$ м	Еритроцит крові
Наносвіт	100 нм = $10^{-7}$ м	Компонент в інтегральних схемах
	10 нм = $10^{-8}$ м	Вірус
	1 нм = $10^{-9}$ м	Білкова молекула, діаметр спіралі ДНК
	0,1 нм = $10^{-10}$ м	Атом водню

Прийнято вважати, що об'єкти наносвіту – це такі об'єкти, характерні розміри яких лежать у межах від 1 до 100 нм. Головна особливість нанооб'єктів – їх своєрідні властивості, які в багатьох випадках можуть проявлятися і тоді, коли розміри нанооб'єктів перевищують встановлені межі в 100 нм, тоді їх називають нанодисперсними матеріалами (до 1 мкм). Отже, префікс «нано» – це узагальнене відображення об'єктів досліджень, прогнозованих явищ, ефектів і способів їх опису, а не просто характеристика протяжності структурного об'єкта.

Як видно з таблиці згідно зі зазначеним розмірним обмеженням нанооб'єктів, верхня межа нанорозмірної області відповідає компонентам в інтегральних системах, широко застосовуваних сьогодні в електронній техніці. З іншого боку, розмір багатьох вірусів  $\sim 10$  нм, а розмір білкових молекул  $\sim 1$  нм (наприклад, радіус подвійної спіралі молекули ДНК дорівнює саме 1 нм).

Одним з найпоширеніших термінів наносвіту є «наноматеріали». Поняття «матеріали» тісно пов'язане з поняттям «речовина». *Матеріали* – це такі речовини, які використовують для вирішення практичних завдань. Речовини – один з видів матерії. Основні характеристики речовин – структура і властивості. *Структура* – це сукупність складових її елементів, що мають стійкі взаємозв'язки, забезпечують їх цілісність і збереження властивостей. *Властивості* – це їх якісні або кількісні ознаки, що відображають індивідуальність кожної з них або, навпаки, спільність з іншими речовинами і проявляються за порівняння різних речовин.

Всі речовини, врешті, складаються з елементарних частинок (протонів, нейтронів, електронів тощо). Природні науки (фізика, хімія, біологія) вивчають головню речовини, організовані в атоми і молекули. *Атом* – це електрично нейтральна система, складається з позитивно зарядженого ядра, утвореного нуклідами (протонами і нейтронами), і негативно зарядженої оболонки, сформованої електронами. Атом – найменша частинка хімічного елемента, сукупність нуклідів і електронів, що характеризується певним порядковим номером, який числово дорівнює модулю заряду нуклідів і однозначно визначає хімічну індивідуальність елемента та його місце в Періодичній системі хімічних елементів. Усе різноманіття речовин обумовлено різними поєднаннями атомів між собою. Зв'язуючись один з одним, атоми одного або різних хімічних елементів утворюють складніші частинки – молекули. Кількість атомів, що входять до складу молекул, коливається в дуже широких межах: від двох (наприклад, молекула водню) до декількох сотень і тисяч (наприклад, молекули полімерів).

Речовини можуть перебувати в різних агрегатних станах: плазмовому, газоподібному, рідкому та твердому. За своїм походженням вони бувають природними і синтетичними. Можуть мати різні фізичні, хімічні або біологічні властивості, що залежать від їх структури.

Основна відмінність матеріалів від речовин у тому, що перші характеризуються функціональними властивостями, які визначають галузі їх практичного застосування. Служать для виробничої діяльності або вирішення проблем охорони здоров'я, чи довкілля. На практиці найпоширеніші твердотільні матеріали, що зазвичай є спеціально приготованими зразками з певними конструкційними ознаками.

До наноматеріалів відносять матеріали, які мають нанометровий масштаб розмірів хоча б в одному з трьох вимірів. При цьому нанометровий масштаб розмірів може відноситися як до зразка матеріалу загалом, так і до його структурних елементів. Відповідно, в першому випадку нанооб'єктом є безпосередньо зразки матеріалів, у другому – їх структурні елементи.

Наноматеріали, як і звичайні матеріали, можуть перебувати в різних агрегатних станах. На практиці найпоширеніші твердотільні наноматеріали.

Найбільш характерними їх особливостями є:

- поява нетрадиційних видів симетрії структури і особливих видів з'єднань меж поділу фаз;
- провідна роль процесів самоорганізації в структуроутворенні;
- висока каталітична активність поверхні наночастинок та їх ансамблів;
- особливий характер протікання процесів передачі енергії, заряду, що відрізняються низьким споживанням енергії, високою швидкістю і синергетичними ознаками.

До основних причин прояви вищевказаних особливостей наноматеріалів і наносистем відносяться: висока питома поверхня і пов'язана з нею підвищена енергетична активність наночастинок; вирішальна роль розмірних ефектів, що проявляється як в індивідуальних наночастинках, так і в їх ансамблях – через значну протяжність меж поділу. Все це проявляється в механізмах впорядкування, властивостях наночастинок та їх ансамблів, у закономірностях різних процесів.

З поняттям наноматеріалів тісно пов'язане поняття наносистем. Загалом під системами розуміють певним чином впорядковані елементи, що можуть бути як матеріальними об'єктами, так і нематеріальними. Наприклад, Періодична система є сукупністю символів хімічних елементів, розташованих у певному порядку, згідно з їх атомними номерами. В свою чергу, системи, утворені матеріальними об'єктами, можуть підрозділятися на різні види залежно від характерних їх ознак. Зокрема, предметом вивчення в фізиці, хімії і біології є системи, що є сукупністю матеріальних об'єктів, характеризуються відповідно фізичними, хімічними або біологічними властивостями, а також їх взаємозв'язками. Наприклад, у фізиці – це квантово-механічні системи, тобто нуклідно-електронні, дискретні значення енергії яких визначають набори квантових чисел, в хімії – системи хімічних реагентів, в біології – системи біокомпонентів, що утворюють органи рослин і тварин.

У практичній діяльності особливо важливу роль відіграють функціональні системи, тобто такі системи матеріальних об'єктів, які використовують для вирішення практичних завдань і мають функціональні властивості, що визначають галузі їх практичного застосування. Їх виготовляють на основі різних матеріалів, що підрозділяють на сировину (матеріали, які раніше не переробляли) і напівфабрикати (матеріали після попередньої переробки). Також функціональні системи мають конструкційні ознаки, відрізняючись при цьому конструкційною складністю. Зазвичай вони є пристроями, конструкція яких визначається конфігурацією, розмірами, просторовим розташуванням та взаємозв'язком складових їх компонентів.

Функціональні наносистеми, подібно до наноматеріалів, характеризуються нанометровим масштабом розмірів хоча б в одному з трьох вимірів. Їх властивості, як і властивості наноматеріалів, можуть проявлятися вельми незвичайно через притаманний їм нанометровий масштаб розмірів. На практиці найчастіше використовують твердотільні функціональні наносистеми.



Наноматеріали розвиваються в тісному взаємозв'язку з нанотехнологіями, які є сукупністю методів і засобів, що дають можливість контролювано створювати наноматеріали, а також оперувати ними, тобто застосовувати їх за тим чи іншим призначенням. Таким чином, нанотехнології забезпечують вирішення таких трьох взаємопов'язаних завдань:

- отримання наноматеріалів із заданими структурою і властивостями;
- дослідження структури і властивостей наноматеріалів;
- застосування наноматеріалів певного призначення.

На сьогодні термін «наноауки» не має достатньо точного визначення. Це пояснюють тим, що її становлення відбувалося поступово, під час розвитку і злиття низки різних наукових напрямків, і дотепер цей процес ще далекий від завершення. Наука про наноматеріали і наносистеми ґрунтується на фізиці, хімії і біології, передусім, на тих їх розділах, в яких вивчають об'єкти, що складаються зі зліченної кількості атомів або молекул, тобто такі об'єкти, в яких суттєво проявляються сильна залежність властивостей від розмірів, дискретна атомно-молекулярна структура речовини, квантові закономірності її поведінки. На практиці найпоширеніші твердотільні наноматеріали, тому найважливішим науковим базисом для їх розвитку є фізика твердого тіла.

### **1.3 Основи класифікації та типи структур наноматеріалів**

Наноматеріали мають низку структурних особливостей, що обумовлені параметрами, які можуть стосуватися і структури, і її окремих елементів. Вони проявляються у їх незвичайних властивостях наноматеріалів.

Існують різні види наноматеріалів, кожному з яких притаманна специфічна структура і властивості. Особливості наноматеріалів і створюваних на їх основі наносистем проявляються в розмірних ефектах, серед яких важливе місце займають квантові. Наноматеріали підрозділяють за структурою на наночастинки і наноструктурні матеріали (рис. 1.1).

До наночастинок відносяться:

- нанокластери, серед яких розрізняють впорядковані, що характеризуються певним порядком розташування атомів (молекул) і сильними хімічними зв'язками, і неупорядковані, в яких відсутній порядок в розташуванні атомів (молекул) і слабкі хімічні зв'язки;
- нанокристали, що характеризуються впорядкованим розташуванням атомів (молекул) і сильними хімічними зв'язками – подібно до масивних кристалів;
- фулерени, що складаються з атомів вуглецю (або інших елементів) та утворюють структуру у вигляді сфероподібного каркаса;
- нанотрубки, що складаються з атомів вуглецю (або інших елементів) та утворюють структуру у вигляді циліндричного каркаса;
- супермолекули, що складаються з молекули-основи з просторовою структурою, в порожнині якої міститься стороння молекула;

- біомолекули – складні молекули біологічної природи з полімерним будовою (ДНК, білки);
- міцели, що складаються з молекул поверхнево-активних речовин та утворюють сфероподібну структуру.



Рис. 1.1. Класифікація наноматеріалів за структурою

Наноструктурні матеріали є ансамблями наночастинок. Тут наночастинки грають роль структурних елементів. Наноструктурні матеріали підрозділяють за характером взаємозв'язку наночастинок на консолідовані та нанодисперсні.

*Консолідовані* – це компактні твердофазні матеріали, що складаються з наночастинок, які мають фіксоване просторове положення в об'ємі матеріалу і жорстко зв'язані безпосередньо одна з одною.

До консолідованих наноматеріалів відносять:

- матеріали, що складаються з нанокристалів, які зазвичай називають нанокристалітами;
- фулерити, що складаються з фулеренів;

- фотонні кристали, що складаються з просторово впорядкованих елементів, які порівнянні за розміром з половиною довжини світлової хвилі;
- шаруваті наноккомпозити (надрешітки), що складаються з шарів різних матеріалів нанорозмірної товщини;
- матричні наноккомпозити, що складаються з твердофазної основи – матриці, в об'ємі якої розподілені наночастинки;
- нанопористі матеріали;
- наноаерогелі, які містять прошарки нанорозмірної товщини, що розділяють пори.

Згідно з наведеною вище термінологією наноматеріали можна розділити на чотири основні категорії (рис. 1.2). Перша охоплює матеріали у вигляді твердих тіл, розміри яких в одному, двох або трьох вимірах не перевищують 100 нм. До таких матеріалів можна віднести нанорозмірні частинки (нанопорошки), нанодроти і нановолокна, дуже тонкі плівки(товщиною менше 100 нм), нанотрубки тощо. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елемента або кристаліта (для частинок порошку) до декількох їх шарів (для плівки). У зв'язку з цим першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малою кількістю структурних елементів, або наноматеріали у вигляді нановиробів.

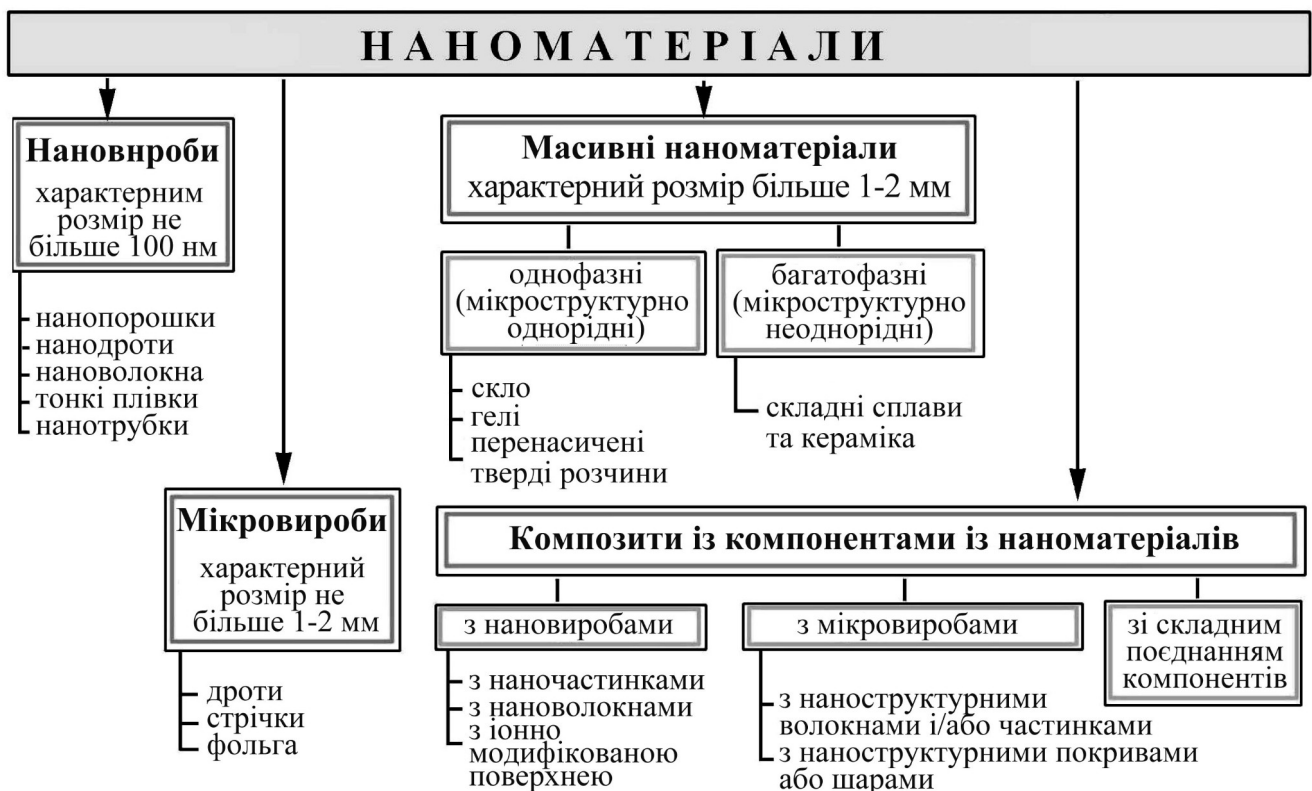


Рис. 1.2. Класифікація наноматеріалів

Друга категорія містить матеріали у вигляді малорозмірних виробів з характеристичним розміром у діапазоні 1 мкм...1 мм. Зазвичай це дріт, стрічка, фольга. Такі матеріали містять вже багато структурних елементів і їх можна

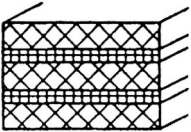
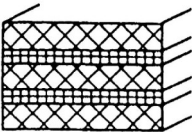

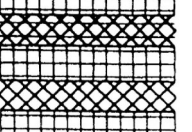
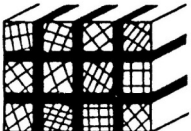
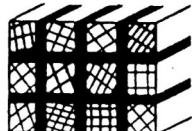
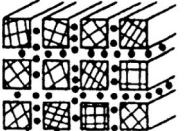
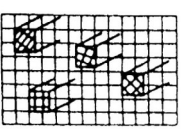
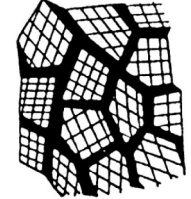
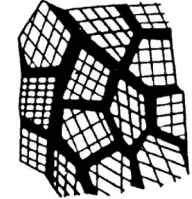
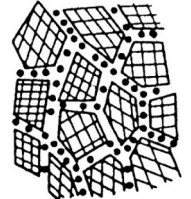
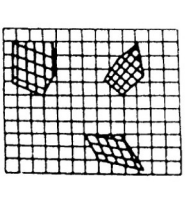
класифікувати як наноматеріали з великою кількістю структурних елементів (кристалітів) або наноматеріали у вигляді мікрровиробів.

Третя категорія – це масивні (або інакше – об’ємні) наноматеріали з розмірами виробів з них у макродіапазоні (більше декількох мм). Вони складаються з дуже великої кількості нанорозмірних елементів (кристалітів) і фактично є полікристалічними матеріалами з розміром зерна до 100 нм. У свою чергу третю категорію наноматеріалів можна розділити на два класи.

До першого входять однофазні матеріали (згідно з термінологією мікроструктурно однорідні матеріали), структура і / або хімічний склад яких змінюється за об’ємом матеріалу тільки на атомному рівні. Їх структура, як правило, знаходиться в нерівноважному стані. До таких матеріалів відносяться, наприклад, скло, гелі, пересичені тверді розчини.

До другого класу можна віднести мікроструктурні неоднорідні матеріали, що складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) з різною структурою і/або складом. Це багатофазні матеріали, наприклад, на основі складних металевих сплавів. Друга і третя категорії наноматеріалів підпадають під вужче визначення нанокристалічних або нанофазних матеріалів.

До четвертої категорії відносять композиційні матеріали, що містять компоненти з наноматеріалів. При цьому як компоненти можуть виступати наноматеріали, віднесені до першої (композити з наночастинками і/або нановолокнами, вироби зі зміненим іонною імплантацією поверхневим шаром або тонкою плівкою) і другої категорій (наприклад, композити, зміцнені волокнами і/або частками з наноструктурою, матеріали з модифікованим наноструктурним поверхневим шаром або покритвом). Можна виділити також композиційні матеріали зі комбінованим використанням наноконпонентів.

Характер розподілення	Кристалітне			Матричне
Хімічний склад	склад кристалітів та меж однаковий	склад кристалітів різний за однакового складу меж	склад і кристалітів, і меж різний	кристаліти розподілені у матриці іншого складу
Форма кристалітів:				
шарувата				
волокниста				
рівновісна				

### Рис. 1.3. Основні типи структури наноматеріалів

Властивості наноматеріалів суттєво залежать від характеру розподілу, форми і хімічного складу кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються. Тому доцільно класифікувати структури наноматеріалів за цими ознаками (рис. 1.3). За формою кристалітів наноматеріали можна розділити на шаруваті (пластинчасті), волокнисті, стовпчаті, і рівновісні. Зрозуміло, що товщина шару, діаметр волокна і розмір зерна при цьому набувають значень близько 100 нм і менше. Виходячи з особливостей хімічного складу кристалітів та їх меж, зазвичай виділяють чотири групи наноматеріалів. До першої відносять такі, в яких хімічний склад кристалітів і меж поділу однакові. Їх називають також однофазними. Прикладами таких матеріалів є чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою і шаруваті полікристалічні полімери. До другої групи відносять матеріали, в яких склад кристалітів різниться, але межі ідентичні за хімічним складом. Третя група охоплює наноматеріали, в яких як кристаліти, так і межі мають різний хімічний склад. Четверта група – наноматеріали, в яких нанорозмірні виділення (частки, волокна, шари) розподілені в матриці, що має інший хімічний склад. До цієї групи належать, зокрема, дисперснозміцнені матеріали.

## 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Зменшення розміру кристалітів нижче деякого граничного значення може призводити до суттєвої зміни властивостей. Розмірні ефекти з'являються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш чітко проявляється, коли він менше 10 нм. Таким чином, розмір часток - один з найважливіших параметрів, що визначають специфіку властивостей і галузь застосування наноматеріалу.

Можна прийняти умовний розподіл речовин за абсолютним розміром зерен. Матеріали зі середнім розміром зерен більше 1 мкм – крупнокристалічні, полікристалічні зі середнім розміром зерен від 100...150 до 40 нм – субмікроекристалічні, а зі середнім розміром менше 40 нм – нанокристалічні.

Фізично перехід до нанокристалічного стану пов'язаний з появою розмірних ефектів у властивостях. Якщо відсутні розмірні ефекти – немає і нанокристалічного стану. Для оцінки переходу в нанокристалічний стан можна використовувати такі фізичні параметри, як розмір магнетних доменів у феромагнетиках, довжина вільного пробігу електрона, довжина хвилі пружних коливань.

### 2.1. Електронна мікроскопія

Електронна мікроскопія – це спосіб візуалізації. Існують два основні методи електронної мікроскопії – сканівна (растрова), що працює у

відображених електронах, і мікроскопія на просвіт. Сканівна дає інформацію про зовнішню форму частинки і видимі розміри, але не про її будову. Електронна на просвіт дає змогу побачити структуру частинки. Для вивчення будови наночастинок і визначення їх розмірів оптимальним є їх поєднання з дифракційним методом.

Електронна мікроскопія дає можливість вивчати об'єкти, розміри яких істотно менші 1 мкм. У кінці 40-х років ХХ століття її використовували в матеріалознавчих дослідженнях. Зокрема, визначено розмір часток золота діаметром 1,5...10 нм, отриманих випаровуванням і конденсацією. Здатність розрізняти окремі колонки атомів у кристалі призвела до появи методу електронної мікроскопії на просвіт високої роздільної здатності. Сьогодні цим методом можна вивчати розподіл атомів у кристалічних і колоїдних частинках, різні дефекти кристалічної структури, бачити взаємне розташування молекул у біологічних об'єктах, наприклад, у спіралі ДНК. Електронною мікроскопією можна безпосередньо визначити розміри наночастинок і нанокристалітів, тому її широко застосовують як у дослідженнях наноматеріалів, так і в нанотехнологіях сучасної електроніки. Це єдиний прямий метод вивчення будови наночастинок, одержуваних з колоїдних розчинів.

Використовуючи електронну мікроскопію, вдалося побачити незвичайну наноструктуру, отриману після впорядкування нестехіометричного карбіду ванадію. Під мікроскопом за збільшення порошку карбіду ванадію приблизно в 100 разів видно лише великі (до 20 мкм) окремі агломерати неправильної форми. Але за суттєвого збільшення стає зрозуміло, що ці частки мають складну структуру і є сукупністю великої кількості дуже малих частинок нанометрового діапазону. На мікрофотографії (рис. 2.1), отриманій за збільшення в 30000 разів на растровому електронному мікроскопі високої роздільної здатності DSM 982 Gemini, видно, що нанокристаліти карбіду ванадію мають форму викривлених пелюсток, які, зростаючись, і утворюють наноструктуру, що нагадує корали.

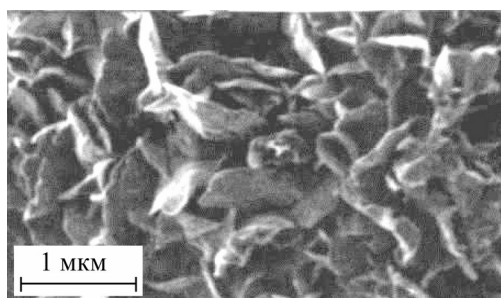


Рис. 2.1 Нанокристаліти порошку упорядкованого карбіду ванадію  $V_8C_7$  ( $VC_{0,875}$ )

Для використання електронної мікроскопії на просвіт високої роздільної здатності слід особливо ретельно підготувати зразки. Для чіткого зображення структури на атомному рівні потрібно, щоб товщина фольги була того ж порядку або менше, ніж розмір зерен, тобто  $\sim 5$  нм. Тому тут один з напрямків пов'язаний з розробкою нових методів приготування тонкої фольги.

Для вивчення атомної та молекулярної структури поверхні часто застосовують сканівну зондову мікроскопію, яка маючи високу роздільну здатність, дає можливість оцінювати розміри спостережуваних об'єктів, візуалізувати окремі атоми і молекули, будувати тривимірні зображення. Її різновидами є сканівна тунельна (СТМ) та атомно-силова (АСМ) мікроскопія.

У сканівному тунельному мікроскопі в ролі отвору є найтонший металевий (вольфрамовий) зонд, вістря якого може мати всього один атом і розмір  $\sim 0,2$  нм. Принцип його роботи заснований на проходженні електроном потенційного бар'єра, що утворений розривом електричного ланцюга – невеликим проміжком між зондувальним мікрівістряма і поверхнею зразка. Якщо між металевим зондом і поверхнею досліджуваного провідника створити невелику різницю потенціалів (до декількох вольт) і наблизити зонд до поверхні, то за деякої відстані між ними з'явиться слабкий тунельний струм, який дуже чутливий до ширини зазору: зазвичай його значення зменшується в 10 разів за збільшення зазору на 0,1 нм. Стійкі зображення поверхонь можна отримати, коли значення тунельного струму становлять  $10^{-9}$  А. При цьому відстань від зонда до поверхні складає частки нанометра. Щоб одержати зображення поверхні, металевий зонд переміщують над нею, підтримуючи постійне значення тунельного струму; траєкторія руху зонда збігається з профілем поверхні.

В атомно-силовому мікроскопі контролюють силу взаємодії між мікрівістряма і поверхнею зразка, і він надчутливий для вимірювання профілю поверхні. Як зонд використовують мініатюрну на макрорівні пружну пластинку (кантилевер, від англ. cantilever – консоль), на вільному кінці якої методами літографії формують вістря з твердого матеріалу (наприклад, кремнію або нітриду кремнію). Під час переміщення зонда уздовж поверхні реєструють відхилення кантилевера. У цьому випадку контури постійної сили відповідають профілю поверхні. Для детектування відхилення використовують напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 670 нм. Лазерний промінь спрямовується на покритий дзеркальним шаром бік кантилевера, зворотну до досліджуваної поверхні, і відбивається від неї. Відбитий промінь потрапляє в спеціальний фотодіод, який реєструє амплітуду зміщення кантилевера. Головним недоліком АСМ є відсутність одночасної інформації про всю поверхню, так як у кожен момент часу є інформація тільки від ділянки, яка безпосередньо реєструється зондом. Сучасну АСМ використовують для дослідження будь-яких матеріалів – від провідних до напівпровідників та діелектриків.

За всіх переваг електронної мікроскопії слід враховувати, що це – локальний метод, який дає уявлення про розміри об'єктів тільки в полі спостереження.

## 2.2. Сканівний зондовий мікроскоп

В основі сканівної мікроскопії (рис. 2.2) – детектування локальної взаємодії, що виникає між зондом і поверхнею досліджуваного зразка під час їх

взаємного зближення до відстані  $\sim \lambda$ , де  $\lambda$  – характерна довжина загасання взаємодії “зонд–зразок”. Залежно від природи цієї взаємодії розрізняють такі основні види мікроскопів:

- сканівний електронний (SEM) – вимірює струм вторинних і відбитих електронів;
- сканівний тунельний (СТМ) – вимірює тунельний струм;
- сканівний силовий (ССМ) – вимірює силову взаємодію;
- сканівний оптичний мікроскоп ближнього поля – вимірює електромагнетне випромінювання.

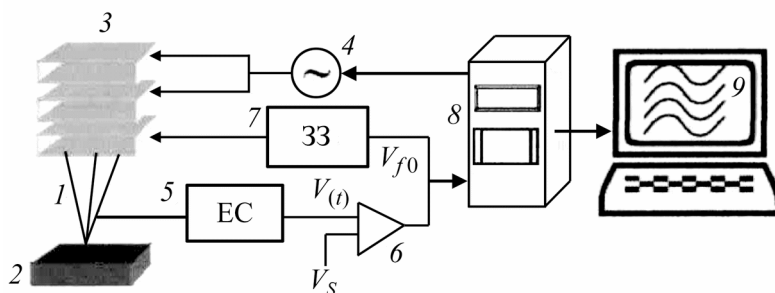


Рис. 2.2 Загальна схема сканівного зондового мікроскопа:

1 – зонд; 2 – зразок; 3 – п’єзоелектричні двигуни x, y, z; 4 – генератор напруги розгортки; 5 – електронний сенсор; 6 – компаратор; 7 – електронний ланцюг зворотного зв’язку; 8 – комп’ютер; 9 – зображення.

Сканівну силову мікроскопію, у свою чергу, підрозділяють на атомно-силову, магнетно-силову тощо, залежно від виду взаємодії. Найважливішими методами сканівної зондової мікроскопії є СТМ та АСМ. Саме з ними пов’язаний прогрес у розвитку техніки наноструктурних досліджень.

Під час вимірювання тунельного струму в тунельному сенсорі використовують перетворювач струм–напруга, включений у ланцюг протікання струму між зондом і зразком (рис. 2.3). Можливі два варіанти включення: із заземленим зондом (напругу зсуву подають на зразок відносно заземленого зонда) і з заземленим зразком (напругу зсуву прикладають до зонда відносно зразка).

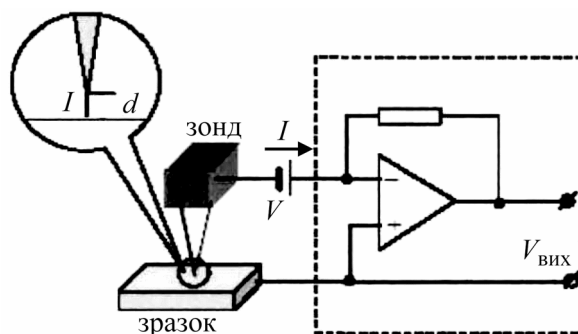


Рис. 2.3 Схема тунельного сенсора



Давачем силової взаємодії зазвичай є кремнієвий кантилевер з оптичною схемою реєстрації його вигину внаслідок силової взаємодії між зразком і зондом, розташованим на кінці кантилевера (рис. 2.4).

Розрізняють контактний, неконтактний і переривчасто-контактний (“напівконтактний”) режими силової мікроскопії. Під час контактного зонд впирається в зразок. У цьому випадку за вигину кантилевера під дією контактних сил відбитий від нього промінь лазера зміщується щодо центра квадрантного фотодетектора, так що відхилення кантилевера можна визначити за відносною зміною освітленості верхньої та нижньої половинок фотодетектора.

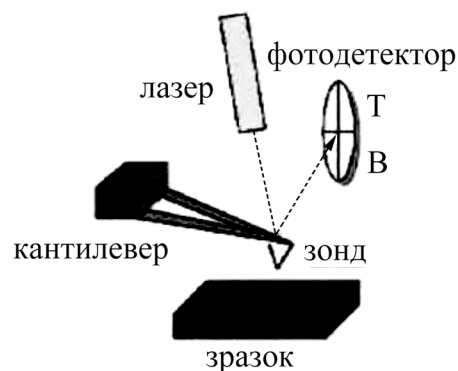


Рис. 2.4 Схема силового сенсора

За неконтактного режиму зонд віддалений від поверхні та знаходиться в зоні дії далекодійних притягувальних сил. Тут сили тяжіння і їх градієнти слабкіші, ніж відштовхувальні контактні сили, тому для їх детектування зазвичай використовують модуляційну методику. Для цього кантилевер розгойдують за допомогою п'єзовібратора по вертикалі на резонансній частоті. Далеко від поверхні амплітуда коливань кантилевера максимальна, проте з наближенням до поверхні внаслідок дії градієнта сил тяжіння резонансна частота коливань змінюється. При цьому зменшується амплітуда його коливань, яку реєструють оптичною системою за відносною зміною перемінної освітленості верхньої та нижньої половинок фотодетектора.

Під час використання “напівконтактного” режиму також застосовують модуляційну методику вимірювання силової взаємодії. Тут зонд частково торкається поверхні, перебуваючи поперемінно як в області тяжіння, так і в області відштовхування.

Існують і інші, простіші, способи вимірювання силової взаємодії, за яких відбувається пряме перетворення силової взаємодії в електричний сигнал, наприклад, спосіб, заснований на прямому п'єзоєфекті, коли вигин п'єзоматеріалу під дією силової взаємодії призводить до появи електричного сигналу.

Для прецизійного механічного сканування зондом досліджуваного зразка шляхом його переміщення відносно нерухомого зразка або переміщення зразка відносно нерухомого зонда використовують п'єзоелектричні двигуни. Робота таких двигунів зазвичай заснована на зворотному п'єзоєфекті, який полягає в

зміні розмірів п'єзоматеріалу під дією електричного поля. Найчастіше як п'єзоматеріал застосовують п'єзокераміку типу ЦТС (цирконат-титанат свинцю  $Pb(ZrTi)O_3$  з різними додатками).

Сканування поверхні подібне до руху електронного променя по екрану в електронно-променевої трубки: зонд рухається уздовж лінії (рядки) спочатку в прямому, а потім у зворотному напрямках (рядкова розгортка), потім переходить на наступний рядок (кадрова розгортка). Зонд рухається за допомогою сканера невеликими кроками під дією пилкоподібних напруг, які подають з генератора розгортки.

Сканівні електронні мікроскопи за принципом дії подібні на звичайний телевізор з електронно-променевою трубкою. Ідея СЕМ-техніки полягає в тому, що поверхню зразка сканують електронним пучком, створюваним зовнішнім джерелом під напругою порядку декількох десятків кіловольт. Відхиляють пучок магнетним полем, створюваним електричним струмом у котушках, яке пропорційне прикладеній до котушки напрузі. Опромінювана під час сканування поверхня починає випромінювати або вторинні електрони, або кванти світла, які реєструють, посилюють, перетворюють за інтенсивністю тощо, після чого подають на екран електронно-променевої трубки, створюючи видиме зображення поверхні.

Методи отримання збільшеного зображення в сканівних електронних мікроскопах суттєво відрізняються від використовуваних в електронній мікроскопії на просвіт. Скануючи досліджувану поверхню тонким, але досить інтенсивним пучком електронів, і подаючи сигнали від детектора вторинних і відбитих електронів на екран, можна отримувати збільшене зображення поверхні. При цьому, звичайно ж, необхідно узгоджувати швидкість сканування поверхні і швидкість сканування екрана.

Оптомінювальний пучок електронів, що випускає електронна гармата, проходить послідовно керівну лінзу-конденсор, відхилювальну котушку, лінзу-об'єктив і створює на поверхні зразка невелику освітлену "пляму", розміри якої можна регулювати керівною системою. При цьому виникають вторинні і відбиті електрони, кількість яких залежить від характеристик поверхні: шорсткості, атомного складу, електричного потенціалу освітлюваної ділянки кристала. Заміряючи і аналізуючи інтенсивність таких електронів, можна отримати на екрані збільшену картину конкретної ділянки поверхні і переводити її в фотографічне зображення. У сканівних електронних мікроскопах, як і в просвічувальних, необхідно підтримувати високий вакуум.

### 2.3. Дифракційний аналіз

Серед непрямих методів визначення розміру часток основне місце займає дифракційний, який є найпоширенішим і доступним. За його допомогою можна визначити не тільки фазовий склад, параметри кристалічної решітки, статичні та динамічні зміщення атомів з положення рівноваги і мікронапругу в ґратці, але й розмір зерен.

Електронною мікроскопією не вдається визначити параметри ґратки, атомні зміщення і мікронапруги з високою точністю, як рентгеноструктурним аналізом. Визначення дифракційним методом розміру зерен, часток, областей когерентного розсіювання засноване на зміні форми профілю дифракційного відбиття зі зменшенням розміру зерен. Розмір окремого зерна може не збігатися з розміром області когерентного розсіювання. Дійсно, окремі зерна можуть складатися з декількох кристалітів; крім того, за дуже малих зерен ( $D \sim 1-2$  нм) область когерентного розсіювання відповідає внутрішній області зерна. Однак дифракційний метод дає розмір зерен, усереднений за досліджуваним об'ємом речовини, а електронна мікроскопія визначає розмір об'єктів тільки в обмеженому полі спостереження.

У дифракційному аналізі використовують явище зміщення дефектами атомів з вузлів ґратки. Всі дефекти можна розділити на дві групи. Дефекти першої групи послаблюють інтенсивність дифракційних відображень, але не призводять до їх розширення. За це відповідальні дефекти другої групи. До них належать мікрODEформації і малий розмір частинок.

#### 2.4. Седиментаційний аналіз

Визначення розміру частинок седиментаційним методом (методом осадження) засновано на вимірі часу, впродовж якого частинка в рідкому середовищі з відомою в'язкістю  $\eta$  проходить фіксовану відстань  $H$ . Іншим варіантом методу є вивчення розподілу часток по висоті. Під час вагової седиментації визначають масу осаду залежно від часу осадження.

Частинки дисперсної фази в гравітаційному полі осідають, якщо їх густина перевищує густина рідкого середовища, або спливають, якщо вона менша за густина цього середовища. Наслідком седиментації є виникнення градієнта концентрацій частинок по висоті, що призводить до дифузії, спрямованої в бік меншої концентрації.

Порівнянням седиментаційного  $I_{sed}$  і дифузійного  $I_{dif}$  потоків можна встановити, який з процесів переважає в даній системі.

Закон розподілу часток по висоті отримують з рівності потоків дифузії і седиментації, тобто з умови седиментаційно-дифузійної рівноваги  $I_{sed} = I_{def}$ . Потік седиментації розраховують за рівнянням

$$I_{sed} = used \cdot n, \quad (2.1)$$

де  $used = H / t$  – лінійна швидкість седиментації;  $n$  – кількість часток в одиниці об'єму (часткова концентрація).

Умовою рівномірного руху частки є рівність сил тяжіння і тертя, тобто сили опору рідини (або газу) руху тіла в ній. Силу тертя визначає в'язкість середовища. За малої швидкості руху  $used$  і малого розміру тіла силу опору руху тіла із середнім розміром  $R$  описує відома формула Стокса

$$F = \frac{4\pi}{\alpha} \eta R u_{\text{sed}} = \frac{4\pi}{\alpha} \eta R \frac{H}{t}, \quad (2.2)$$

чи (через об'єм  $v \sim R^3$ )

$$F = \frac{4\pi}{\alpha} \eta v^{1/3} \frac{H}{t}. \quad (2.3)$$

Рівняння (2.2) справедливе лише для твердих частинок, що рухаються рівномірно і з невеликою швидкістю в середовищі, яке можна вважати нескінченним порівняно з частинкою, що падає. Відстань між частинками має бути достатньо велика, щоб уникнути взаємодії між ними.

Таким чином, в седиментаційному методі розмір частинки, що падає, обернено пропорційний часу проходження нею шляху. У сучасних седиментографах проходження частинок і їх кількість фіксують за допомогою лазерного випромінювання. Так визначають не тільки розмір окремих частинок, але і їх розподіл за розміром, тобто його дисперсію. Концентрація часток у рідині зазвичай не перевищує 1%. Для седиментації використовують, як правило, водні розчини спиртів, органічні оливи тощо.

Недоліком цього методу є неможливість вимірювати розміри дуже малих (менше 50 нм) частинок. Крім того, для досягнення високої точності необхідно, щоб поверхня частинки добре змочувалася рідиною; у протилежному випадку сила поверхневого натягу утримуватиме малі частки на поверхні, а більші оточуватиме газова оболонка. Необхідно також уникати злипання окремих частинок, що може суттєво спотворити результат.

Ефективний метод визначення розмірів малих часток ґрунтується, з одного боку, на використанні броунівського руху, а з іншого – на аналізі спектрального складу світла, розсіяного суспензією або колоїдним розчином. Засновником цього методу слід вважати А. Ейнштейна.

Розмір малих частинок можна виміряти, використовуючи відому формулу Ейнштейна, що описує броунівський рух сферичних частинок в рідині:

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{\text{dif}}}, \quad (2.4)$$

де  $\eta$  – в'язкість рідини;  $D_{\text{dif}}$  – коефіцієнт дифузії броунівських часток.

Якщо припустити, що всі частинки мають однакові розмір і форму, то можна отримати просте співвідношення між питомою поверхнею  $S_{\text{пит}}$  та лінійним розміром  $R$  частинок. Наприклад, якщо маса кулястої частинки  $m = (4\pi/3) R^3 \rho$  і площа поверхні  $s = 4\pi R^2$ , то її питома поверхня

$$S_{\text{пит}} = \frac{s}{m} = \frac{3}{\rho R} \quad (2.5)$$

Таким чином, що більша питома поверхня, то менший розмір частинок.

### 3. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 3.1 Особливості властивостей наноматеріалів

Найбільш відчутно властивості наноматеріалів та наночастинок змінюються у діапазоні розмірів кристалітів порядку 10...100 нм. Основні фізичні причини цього проілюстровано на рис 3.1.

Для наночастинок частка атомів, що знаходяться в тонкому поверхневому шарі (його товщину приймають, зазвичай  $\sim 1$  нм), порівняно з мезо- і мікročастинками помітно зростає. Дійсно, частка поверхневих атомів буде пропорційна площі поверхні частинки  $S$  до її об'єму  $V$ . Якщо позначити характерний розмір частки (кристаліта) як  $D$ , то:  $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$ .

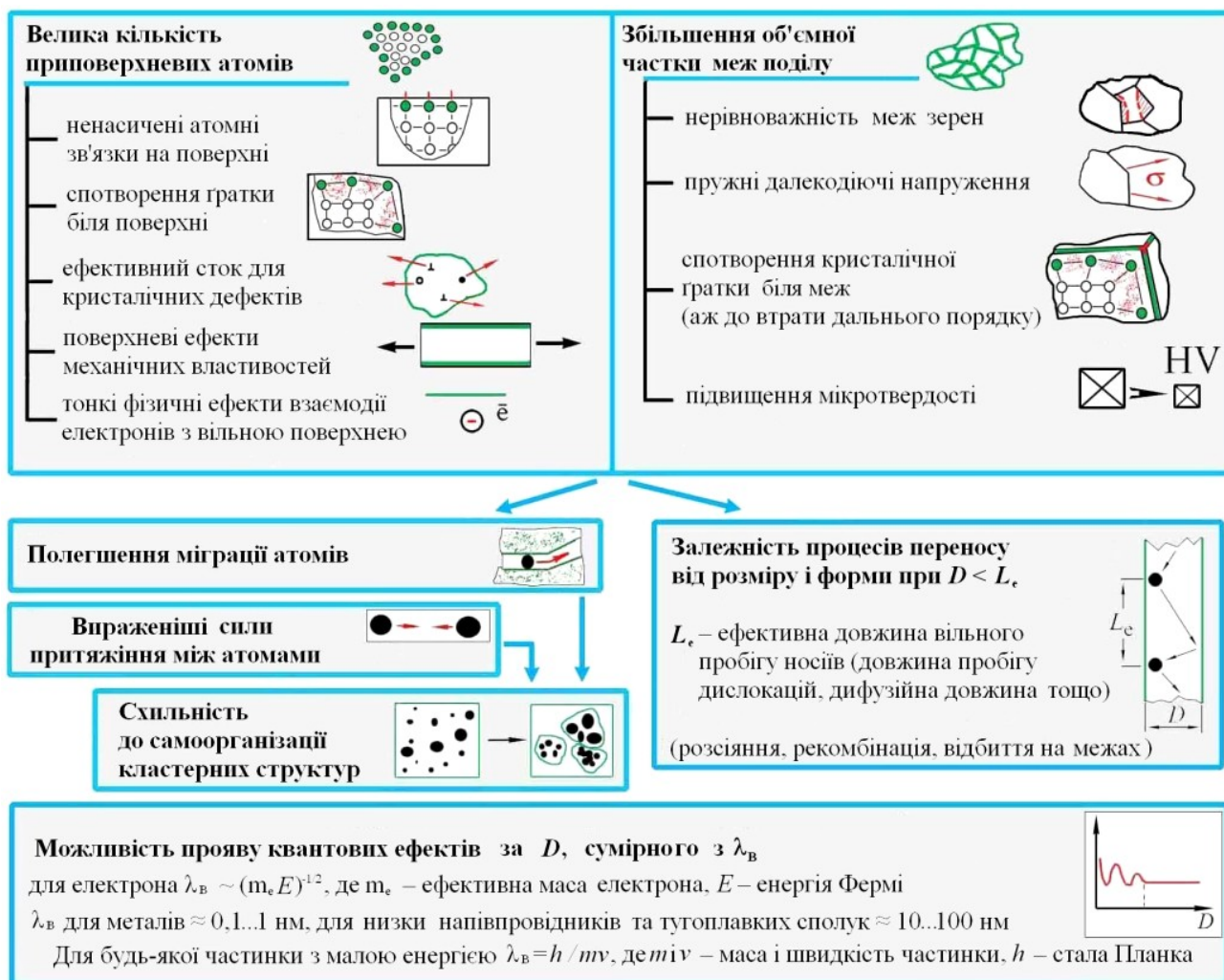


Рис. 3.1 Основні фізичні причини специфіки наноматеріалів

У поверхневих атомах, на відміну від тих, що знаходяться в об'ємі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. Для атомів, що знаходяться на виступах і заглибинах поверхні, ненасиченість зв'язків ще вища. В результаті в поверхневому шарі сильно спотворюється кристалічна ґратка і навіть може змінюватися її тип. Іншим аспектом є той факт, що вільна поверхня є стоком нескінченної ємності для точкових і лінійних кристалічних дефектів (в першу чергу вакансій і дислокацій). За малих розмірів 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. Сьогодні встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням порівняно з внутрішніми об'ємами металевого матеріалу, чим і можна пояснити виникнення деяких фізичних ефектів, в т. ч. фізичної межі плинності та фізичної межі втоми.

Для наночастинок весь матеріал працюватиме як приповерхневий шар, товщину якого оцінюють у діапазоні близько 0,5...20 мкм. Можна також вказати на тонкі фізичні ефекти, що проявляються в специфічному характері взаємодії електронів з вільною поверхнею.

Наступною причиною специфіки властивостей наноматеріалів є збільшення об'ємної частки меж поділу зі зменшенням розміру зерен або кристалітів у наноматеріалах (рис. 3.2). При цьому можна виділити об'ємну частку таких складників: меж поділу, меж зерен і потрійних стиків. Об'ємну частку меж поділу можна оцінити за формулою 3.1:

$$\Delta V_{\text{ГР}} = 1 - [(D-s)/D]^3, \quad (3.1)$$

де  $s$  – товщина меж поділу ( $\sim 1$  нм), а  $D$  – характерний розмір зерна або кристаліта. Об'ємну частку меж зерен – за формулою  $\Delta V_{\text{ГЗ}} = [3s(D-s)^2]/D^3$ , а об'ємну частку потрійних стиків – як різницю  $\Delta V_{\text{ТС}} = \Delta V_{\text{ГР}} - \Delta V_{\text{ГЗ}}$ .

На рис. 3.2 подано розраховані за цими формулами залежності об'ємних часток від розмірів зерна. Зі зменшенням розміру зерна від 1 мкм до 2 нм об'ємна частка міжзерених складників (меж поділу) збільшується з 0,3 до 87,5%. Об'ємні частки міжзерених і внутрішньозерених складників досягають однакового значення (по 50%) за розміру зерна  $\sim 5$  нм.

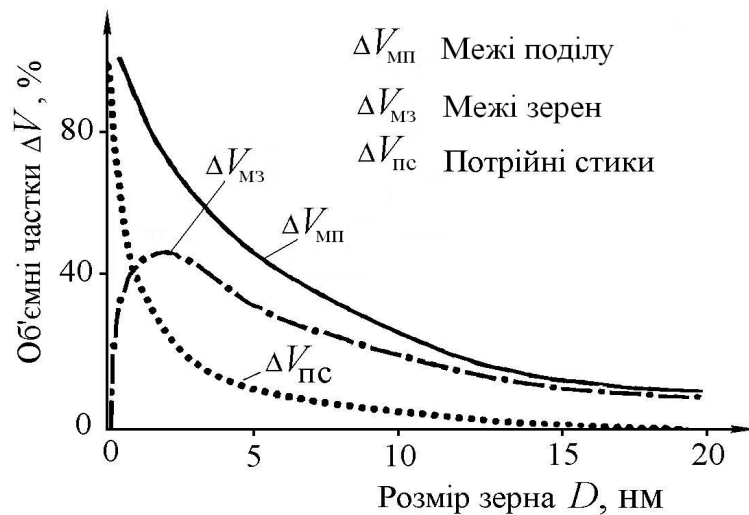


Рис.3.2 Залежність об'ємних часток меж поділу, меж зерен і потрійних стиків від розмірів зерна

За розміру зерна <10 нм починає сильно зростати частка потрійних стиків. З цим пов'язують аномальне падіння твердості в цьому інтервалі розмірів. Комплексні експериментальні дослідження виявили, що межі зерен мають нерівноважний характер, зумовлений зерномежевими дефектами високої щільності (рис. 3.3).

Ця нерівноважність характеризується надмірною енергією меж зерен і далекодіючими пружними напруженнями; межі зерен мають кристалографічно впорядковану будову, а джерелами пружних полів виступають зерномежові дислокації та їх комплекси. Через нерівновісність меж зерен виникають високі напруження і спотворюється кристалічна ґратка, змінюються міжатомні відстані та з'являються значні зсуви атомів, аж до втрати далекого порядку. Результатом є суттєве підвищення мікротвердості.

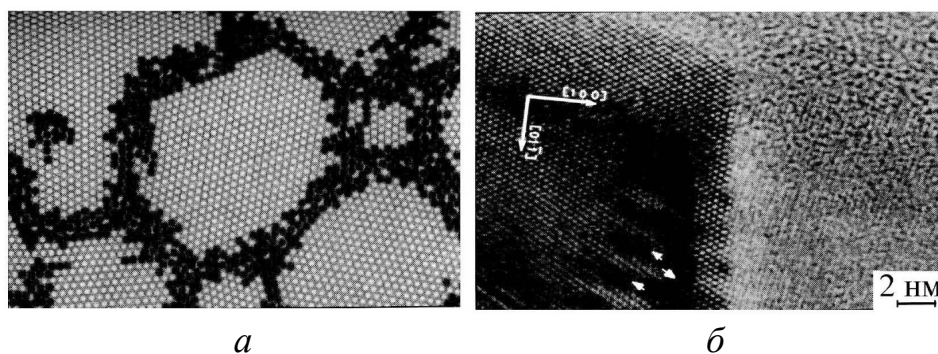


Рис. 3.3 Атомна модель наноструктурного матеріалу (а) (чорним позначені атоми зерномежової ділянки, де зміщення перевищує 10% від міжатомних відстаней) та межі зерна в наноструктурній міді (б) (просвітлювальна електронна мікроскопія, значками відмічені внесені зерномежові дислокації)

Важливим чинником, що діє в наноматеріалах, є також схильність до появи кластерів. Полегшення міграції атомів (груп атомів) уздовж поверхні і межами поділу та наявність сил тяжіння між ними, які для наноматеріалів

більші, ніж для традиційних (рис. 3.4), часто призводять до самоорганізації острівкових, стовпчастих та інших кластерних структур на підкладці. Цей ефект вже використовують для створення впорядкованих наноструктур для оптики і електроніки.

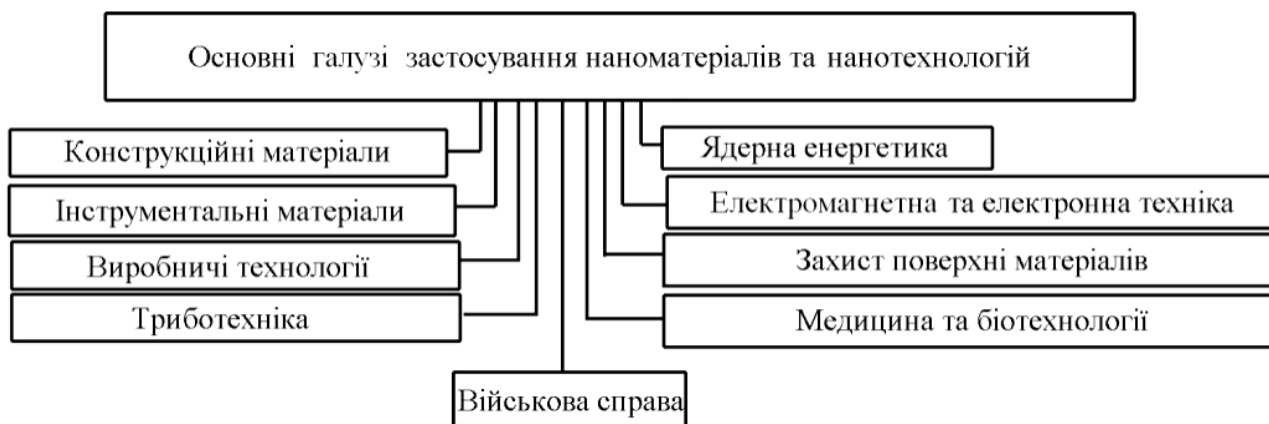


Рис. 3.4 Основні галузі застосування наноматеріалів

Ще одну причину специфіки властивостей наноматеріалів пов'язують з тим, що під час перенесення (дифузія, пластична деформація тощо) зафіксовано деяку ефективну довжину вільного пробігу носіївчого перенесення  $L_e$ . За характерних розмірів зони протікання процесів переносу, набагато більших за  $L_e$ , розсіювання носіїв виражено незначно, але за розмірів, менших  $L_e$ , перенесення починає залежати від розмірів і форми вельми суттєво. Для наноматеріалів величиною  $L_e$  можуть бути, наприклад, дифузійна довжина та довжина вільного пробігу дислокацій.

Для матеріалів з розмірами кристалітів у нижньому нанодіапазоні  $D < 10$  нм деякі вчені вказують на можливість прояву квантових розмірних ефектів. Такий розмір кристалітів стає сумірним з дебройлівською хвилею для електрона  $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$  ( $m_e$  – ефективна маса електрона,  $E$  – енергія Фермі). Для металів  $\lambda_B \approx 0,1-1$  нм, а для низки напівпровідників, напівметалів та тугоплавких сполук перехідних металів  $\lambda_B \approx 10-100$  нм. Для будь-якої частинки з малою енергією (швидкість  $v \ll$  швидкості світла  $c$ ) довжину хвилі Де Бройля визначають як  $\lambda_B = h / mv$ , де  $m$  і  $v$  – маса і швидкість частинки, а  $h$  – стала Планка. Квантові ефекти можна подати, зокрема, у вигляді осцилюючої зміни електричних властивостей, наприклад, провідності.

### 3.2 Структурні особливості і кристалографія наночастинок

Розвинена поверхня ізольованих наночастинок суттєво впливає на їх властивості. Неадитивність термодинамічних функцій, що пов'язана з внеском меж поділу фаз і яку враховують, вводячи поверхневу енергію, призводить до розмірних термодинамічних ефектів. Для наночастинок необхідно враховувати також залежність поверхневого натягу від розмірів частинок. Поверхнева енергія, зокрема, впливає на термодинамічні умови фазових перетворень. У



наночастинках можуть виникати фази, які не існують у цій речовині в масивному стані. Зі зменшенням розміру часток внесок поверхневої енергії у вільну збільшується.

Поверхнева енергія суттєво перевищує об'ємну. Щоб зменшити повну енергію системи, вигіднішою може виявитися така деформація кристала, коли поверхнева енергія зменшуватиметься. Подібне зменшення можна реалізовувати, змінюючи кристалічну структуру наночастинки порівняно з грубозернистим масивним зразком. Поверхнева енергія мінімальна для щільноупакованих структур, тому для нанокристалічних частинок найліпші гранецентрована кубічна (ГЦК) або гексагональна щільноупакована (ГЦУ) структури, що і виявили експериментально.

Особливу увагу слід звернути на структуру кластерів – частинок, що містять менше  $2 \cdot 10^3$  атомів (гігантські кластери можуть містити до 20 тисяч атомів). Відмінною рисою кластерів є немонотонна залежність властивостей від кількості атомів у них. У нанокристалічних дисперсних і об'ємних матеріалах така залежність відсутня, але з'являється залежність властивостей від розміру часток (зерен, кристалітів). Кластер є групою з невеликої (рахункової) і, загалом, змінної кількості взаємодіючих атомів, іонів або молекул. Мінімальна кількість атомів у кластері – два. Верхній межі кластера відповідає така кількість атомів, коли додавання ще одного вже не змінює його властивості. Більшість хімічних змін закінчується, коли кількість атомів в групі досягає 1–2 тисячі.

Теоретичні розрахунки засвідчили, що поряд з ГЦК структурою, що властива масивному кристалу, кластери можуть мати кристалографічну симетрію, для якої характерні осі симетрії п'ятого порядку. Під час моделювання структури малоатомних кластерів враховують два основні положення:

1. Кластери повинні мати щільну упаковку і бути побудовані з найпростіших стабільних атомних конфігурацій; відносна частка тетраедрів серед всіх атомних конфігурацій кластера повинна бути якомога більша.

2. Кластери повинні бути енергетично стійкими. Як структурні елементи кластерів зазвичай розглядають тетраедр, октаедр, куб, кубооктаедр, пентагональну піраміду та ікосаедр.

Загалом на основі аналізу результатів різних авторів розмірної залежності температури плавлення малих частинок можна вважати, що температури плавлення масивних кристалів і малих часток розміром  $>10$  нм майже не помітні. Обумовлене розмірним ефектом помітне зниження температури плавлення спостерігається, коли розмір наночасток стає меншим 10 нм.

Перехід від масивних кристалів до наночасток супроводжується зміною міжатомних відстаней і періодів кристалічної ґратки. Основне питання полягає в тому, чи зменшуються або збільшуються періоди решітки зі зменшенням розміру часток і за якого розміру наночастинок ця зміна стає відчутною. Наявні експериментальні дані досить суперечливі.

Аналізуючи зміну періоду ґратки наночастинок, слід враховувати можливість переходу від менш щільних ОЦК і гексагональної структур до щільнішої ГЦК структури зі зменшенням розміру частинок.

Одним із методів визначення параметрів ґратки наночастинок є електронна дифракція. Аналіз систематичних помилок цього методу виявив, що для точного розрахунку періоду ґратки наночастинок придатні лише деякі дифракційні лінії: наприклад, для кубічних нанокристалів лінія. Розширення цього дифракційного відбиття засвідчило, що в частинках срібла діаметром 3,1 нм і частинках платини діаметром 3,8 нм параметр ґратки зменшується на 0,7 і 0,5% відповідно проти масивних срібла і платини.

Вплив розміру наночастинок на параметр ґратки зауважено не тільки для металів, але й для сполук. Зменшення періоду ґратки мікрокристалічних нітридів титану, цирконію та ніобію залежно від розміру часток описано в працях. Порошок нітридів отримано плазмохімічним методом.

Одержувані плазмохімічним способом субмікрокристалічні нітриди містять, як правило, велику (до 7 ат.%) кількість домішкового кисню. Впровадження кисню в карбіди і нітриди помітно знижує період їх ґратки. Період ґратки кубічних нітридів перехідних металів IV і V груп помітно зменшується зі зниженням вмісту азоту. З урахуванням цього висновки про скорочення періоду ґратки кубічних нітридів зі зменшенням розміру часток не можна вважати надійними.

Експериментальні результати про розмірний ефект параметра ґратки наночастинок неоднозначні, що можна пов'язати з адсорбцією домішок, різним хімічним складом часток, а також зі структурними перетвореннями, спричиненими зменшенням розміру частинок.

Згідно з визначенням, запропонованим Г. Гляйтером, наноструктурні матеріали – це метастабільні системи, в яких характерний розмір елемента структури хоча б в одному напрямку не перевищує 100 нм. Верхньою межею наноструктурного масштабу прийнято вважати 100 нм, хоча більшість явищ, обумовлених проявом масштабного чинника, відноситься до діапазону 1...50 нм. Нижня межа строго не визначена, проте існує термодинамічний граничний розмір ансамблю атомів або молекул, за якого ансамбль є фазою з поверхнею поділу або кластером без такої поверхні.

Поняття елемента структури потребує додаткового пояснення. Відомо, що в ієрархії структурних рівнів, що характеризують будову фізико-хімічної системи, можна виділити:

- атомно-молекулярний (0,1...1 нм);
- супрамолекулярний та кластерний (0,5...5 нм);
- мікроскопічний або зерногетерофазний (5 нм...100 мкм);
- макроскопічний (> 100 мкм).

Згідно з цією класифікацією, наноструктурні системи можна віднести до другого і третього рівнів – кластерного та зерногетерофазного. Таким чином, елементами структури вважають кластери, частинки, зерна, фазові включення або прошарки, між якими існують, як правило, некогерентні поверхні поділу, тобто об'єкти структури, що підпадають під термодинамічне визначення фази.

Серед наноструктурних систем виділяються системи з кластерною структурою, наприклад, закристалізовані аморфні сплави, структури розпаду речовин у нерівноважному стані, а також макромолекули, зокрема фулерени, нанотрубки, супрамолекулярні кластери тощо. Кластерні наноматеріали є окремим видом консолідованих матеріалів, а молекулярні кластери стають елементами структури нанокомпозитів.

Визначення наноструктурних матеріалів передбачає існування чотирьох категорій об'єктів згідно з їх розмірністю; нульвимірні – нанокластери, наночастинки, квантові точки; одновимірні – нанотрубки, нанодропи, волокна; двовимірні – тонкі та нанобагатошарові плівки; тривимірні – нанополікристали.

Г. Гляйтер запропонував класифікувати консолідовані наноструктурні об'єкти відповідно до форми структурних елементів, їх розташування в просторі та хімічного складу. Перша група – це ізольовані або слабо пов'язані між собою малі частинки, тонкі волокна або тонкі плівки. Структурні елементи в таких системах нанорозмірні відповідно в трьох, двох або одному вимірах. Друга група – це наноструктурні по товщині поверхневі шари, що не відокремлені від масивної підкладки або відрізняються від неї хімічним складом та структурою. Ці шари і самі можуть бути наноструктурними, тобто складатися з нанорозмірних зерен. У межах шару структура може бути однорідною, гетерофазною, періодично-шаруватою або градієнтною. Третя група – масивні наноструктурні тіла, що можуть бути однофазними (мікрооднорідними) чи гетерофазними (мікронеоднорідними), але однорідними макроскопічно. Такі тіла або матеріали переважно нанокристалічні, тобто структурні елементи, з яких вони складаються, мають кристалічну будову та характерні нанорозміри, а межі між зернами великокутові.

Першу групу наноструктурних систем за топологічними ознаками можна розділити на три підгрупи. Це, по-перше, гранулярні, що складаються з частинок або гранул і у всіх трьох вимірах мають приблизно однакові розміри, тобто ізодіаметричні. У модельних розрахунках такі частинки в першому наближенні можна розглядати як кулі або кубики.

По-друге, це волокнисті системи, що складаються з волокон довільної довжини зі середнім діаметром поперечного перерізу, що не перевищує 100 нм. Загалом вони можуть мати довільну форму перетину, а їх товщина може змінюватися по довжині. Можна уявити собі наноструктурну систему, що складається з одного безперервного волокна, наприклад, змотаного в клубок.

По-третє, це плівкові або шаруваті системи, що складаються з тонких (менше 100 нм) плівок або пластинок, часто дископодібних. У двох вимірах плівки можуть мати розміри, порівнянні з розмірами тіла.

Системи, що різняться складністю побудови і хімічним складом, Г. Гляйтер запропонував об'єднати в чотири групи:

– зерна і межі поділу мають однаковий хімічний склад; це однофазні наноструктурні полікристали; напівкристалічні полімери, розділені некристалічними прошарками того ж складу; тонкі кристалічні плівки, розділені аморфними шарами;

– складніша структура, ніж у першому випадку, виникає, якщо хімічний склад фаз різний і система багатозафазна; такі наноконпозиційні системи можуть формуватися природним шляхом або штучно, наприклад, змішуванням високодисперсних складників;

– кількість комбінацій побудови наносистеми зростає, якщо і зерна (волокна, шари), і межі зерен (міжфазні) різні за хімічним складом, як, наприклад, у наноструктурній кераміці, межами зерен якої виділяється нова фаза;

– четверта група – об'єднані наноконпозити, особливістю яких є матриця та занурені в неї наноструктурні елементи; в цьому випадку включення і матриця мають різний хімічний склад; приклади матеріалів цієї групи – дисперсно зміцнені сплави, кераміка або полімери.

Всі типи наноструктурних систем можуть відрізнятися характером взаємного розташування структурних елементів у просторі. Тоді їх можна розділити на регулярні та стохастичні. Регулярні, як правило, мають елементи симетрії, в тому числі трансляційної. Волоконні бувають регулярними, якщо волокна певним чином орієнтовані в просторі. Така орієнтація за безперервних волокон може бути одно-, дво- або тривимірною. За одно- або двовимірної орієнтації анізотропія волокнистих структур сильно виражена порівняно з тривимірними, які можуть бути лише слабо анізотропними. Особливі регулярні структури створюють переплетенням волокон. Регулярні шаруваті структури – це послідовність паралельних пластин, товщина яких або однакова, або періодично змінюється. Такі структури називають ортотропними: їх властивості різко відрізняються в одному напрямку та ізотропні в площині, перпендикулярній до цього напрямку.

Стохастичні (випадкові) структури мають багато особливостей і можуть істотно відрізнятися одна від одної. Стохастичні просторові волокнисті можуть формуватися як з дискретних, так і з безперервних волокон. Вони ізотропні і за своїми властивостями подібні до стохастичних гранулярних. Нерегулярні, але і не зовсім хаотичні структури характерні для дискретних волокон. Під дією зовнішніх чинників вони можуть частково орієнтуватися в просторі, створюючи текстури.

Наноструктурні поверхневі шари поділяють на одно- і багатозарові. Їх можна віднести до нанорозмірних за двома ознаками: за товщиною та середнім розміром зерен. У межах кожного шару структура може бути однорідною або неоднорідною. Важливою неоднорідною структурою є градієнтна, якій властива безперервна, переважно монотонна, залежність хімічного складу та структурних параметрів від товщини. Такі структури мають чітко виражену анізотропію властивостей.

Самі шари можуть бути як безперервними, так і острівковими. Існує два види розривності. Один з них – пористість, причому пори повинні бути нанорозмірними. Така структура характерна для відносно товстих шарів. Навпаки, надтонким шарам і плівкам притаманна площинна розривність, коли все поле покриття розділене на окремі сегменти, що мають однаковий чи різний хімічний склад. Таку структуру поверхневого шару або тонкої плівки

називають острівковою, так як вона складається з острівців, розділених широкими рівчаками.

Багатошарові структури бувають дискретними, градієнтними, безперервними і пористими, некогерентними та епітаксійними. В останньому випадку за належної періодичності надграткова структура набуває особливих властивостей. У табл. 3.1 наведена коротка характеристика поверхневих наноструктур.

Таблиця 3.1 – Основні типи поверхневих наноструктур на підкладках

Кількість шарів на підкладці	Характеристика суцільності	Однорідність, межі поділу, градієнтність
Один	Суцільні пористі острівкові	Дискретно-однорідні Градієнтні Некогерентні Когерентні (епітаксіальні)
Багато	Суцільні	Дискретно-однорідні Дискретно-градієнтні Некогерентні
	Пористі	Когерентні неперіодичні Когерентні періодичні

Статистичні системи складаються з однакових за геометрією структурних елементів, які відрізняються і хімічним складом, і кристалічною структурою. До статистичних гетерофазних структур слід віднести і нанопористі, хоча вони при цьому можуть бути однофазними, оскільки пори розглядають як окрему фазу. Інший клас багатофазних структур утворюють матричні системи, які відрізняються основною безперервною в просторі матричною фазою.

Класифікація матричних структур за топологією включень подібна на подану вище класифікацію нанодисперсних систем. Включення можуть бути рівновісними та нерівновісними. У першому випадку їх називають глобулярними, або полієдричними, в інших – голкоподібними і лускатими.

Зерна, шари, включення, кластери і пори. Елементами структури наноматеріалів вважають кластери, частинки, зерна, включення або прошарки, між якими, як правило, існують некогерентні поверхні поділу. Для нанодисперсних систем характерна низка особливостей, спричинених розміром. Головна з них полягає в тому, що наноматеріали містять аномально велику кількість поверхонь поділу типу «тверде тіло–тверде тіло» між нанорозмірними елементами структури. Перераховані елементи структури також обмежені вільною поверхнею, точніше, поверхнею поділу «тверде тіло–газ» або «тверде тіло–рідина».

Найпростішими елементами структури є кластери або домени, в яких значна частка атомів знаходиться на поверхні. Щільну гексагональну або кубічну упаковку кластерів можна розглядати як центральний атом, оточений першою оболонкою з 12 атомів, потім другою – з 42 атомів, третьою – з 92 атомів і т. д.

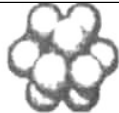

У щільній упаковці на ребрах і вершинах багатогранника знаходиться 9 чи менше поверхневих атомів, тоді як для нормального об'єму характерно 12. Зі зменшенням розміру нанокластерів кількість атомів, розташованих на поверхні, збільшується. Властивості геометричної упаковки кластерів наведено у табл. 3.2. Одночасно для найменших кластерів немає сенсу саме визначення поверхні поділу і поверхневого натягу, оскільки зникають ознаки статистичного ансамблю. Для більшості наночастинок перехідних металів характеристики структури не відповідають таким для об'ємних кристалів. Такими структурами є кубоктаедр, ікосаедр і додекаедр. Кластери з малою кількістю атомів (< 150–200) кристалізуються у формі ікосаедра. Структура стає нестабільною для великої кількості атомів і переходить у кубоктаедр, що є фрагментом гранецентрованої кубічної ґратки. Типовий приклад – перехід ікосаедра в кубоктаедр у частинках золота. Кристалографічні площини, що огранюють наночастинки, відрізняються одна від одної і від макроскопічних аналогів не тільки щільністю атомів на поверхні, але й електронною структурою та хімічною реакційною здатністю.

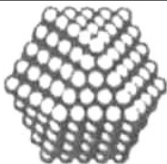

Кластери формують наночастинки, які, в свою чергу, стають зернами наноструктурних матеріалів шляхом коалесценції. У зв'язку з цим управління розміром, формою і структурою наночастинок технологічно важливо через сильну кореляцію між цими параметрами і оптичними, електричними та каталітичними властивостями.

Наночастки зазвичай містять двійники, оскільки кластери зароджуються і ростуть у вигляді двійникових частинок. Двійник – результат створення спільної площини між двома кластерами.

Термодинамічно нанодисперсна частинка є нерівноважною системою з надлишком вільної енергії. Прийнято виділяти нерівноважність трьох типів: морфологічну, структурну і композиційну. Сильно розвинена поверхня визначає морфологічну нестабільність наночастинок. Для поверхневого натягу характерна анізотропія, яка обумовлює фасетування їх поверхні. Структурна метастабільність нерівноважного фазового стану пов'язана з дефектністю наночастинок, стабілізацією дефектів типу вакансій, дислокацій, двійників, дефектів упаковки. Неоднорідність фазового або хімічного складу наночастинок є причиною композиційної метастабільності.

Таблиця 3.2 – Властивості геометричної упаковки кластерів

Кількість атомних шарів	Загальна кількість атомів	Кількість атомів на поверхні, %	Зовнішній вигляд кластера
Один	13	92	
Два	55	76	

Чотири	309	52	
Сім	1415	35	

Структурна нестабільність. Локальне атомне розташування на поверхні може відрізнятись для наночастинок і звичайних частинок. Структура оксиду на фасетках наночастинок відмінна від нормальної і може служити індикатором розбіжностей поверхневої структури в нанорозмірних і традиційних кристалах. Експериментально встановлено суттєве відхилення від стехіометрії оксидів на частинках нанокристалічних каталізаторів. Поверхневий шар частинок  $\text{BaTiO}_3$  має кубічну структуру ґратки, тоді як серцевина наночастинки – тетрагональну. Це явище формування структури ядро–оболонка притаманне багатьом сполукам у нанодисперсному стані. До структурної нестабільності можна віднести зміну доменної структури сегнетоелектриків і феромагнетиків. Зі зменшенням розміру наночастинок багатодоменна структура змінюється на однодоменну.

Під високим тиском у матеріалах, що володіють поліморфізмом, знайдені нерівноважні кристалічні структури. Зокрема, кубічний  $\text{Y}_2\text{O}_3$  переходить у моноклінний, а тетрагональний  $\text{ZrO}_2$  – у високотемпературну кубічну форму. Збереження нерівноважної фази після консолідації наночастинок у полікристал можливе, якщо розмір зерна залишається меншим за деяке критичне значення, а граничні умови такі, що нерівноважна фаза стабілізується.

Поверхнева енергія в наносистемах. Залежність фізичних властивостей твердих тіл від їх лінійних розмірів має фундаментальний характер, оскільки саме від розмірів і морфології залежить співвідношення між кількістю атомів на поверхні та в об'ємі кристала. В атомно-молекулярному масштабі різниця енергій адатомів і атомів в об'ємі кристала обумовлена різною координацією на поверхні і в об'ємі. Внаслідок цього адатоми мають надлишок вільної енергії. У масштабі поверхні вільна енергія обумовлює поверхневий натяг, який кількісно збігається з питомою поверхневою енергією. Вільна поверхнева енергія  $\Delta G_S$  у першому наближенні дорівнює добутку площі всієї вільної поверхні системи  $S$  на поверхневий натяг  $\sigma_S$ :

$$\Delta G_S = \sigma_S \Delta S \quad (3.2)$$

Наближена рівність означає залежність саме поверхневого натягу від розмірів частинок, а точніше – від кривизни їх поверхні. Це впливає з термодинаміки капілярних явищ і може суттєво проявитись в діапазоні нанорозмірів:

$$\sigma_S^{(R)} = \sigma_S^{(0)} \left( 1 - \frac{4\Omega q n}{L} \right), \quad (3.3)$$

де  $\Omega$  – атомний об’єм;  $L$  – ефективний діаметр частинки;  $q$  – коефіцієнт пропорційності між молярним поверхневим натягом і молярною ентальпією випаровування;  $n$  – кількість атомів на  $1 \text{ см}^2$ .

Безпосередньо експериментально виміряти поверхневу енергію твердих тіл (на відміну від поверхневого натягу рідин) складно, але існують методи кількісної її оцінки, зокрема ентальпія сублімації. Такі розрахунки виконували для кристалів з різною природою міжатомної взаємодії – іонних, металевих, ковалентних, а також для низки тугоплавких сполук – карбідів, нітридів, оксидів.

Найпростішу формулу для оцінювання поверхневої енергії металів або простих ковалентних речовин можна подати у вигляді

$$\sigma_S = \Delta H_C / f N_A^{1/3} V_M^{2/3}, \quad (3.4)$$

де  $\Delta H_C$  – ентальпія сублімації;  $V_M$  – молекулярний об’єм;  $N_A$  – число Авогадро;  $f$  – емпіричний чинник, що залежить від типу кристалічної решітки.

Для з’єднань запропонована інша формула, в якій питому поверхневу енергію нормують на ентальпію атомізації  $\Delta H_{at}$ . Координаційне число в об’ємі кристала  $K$  позначено як сума координаційних чисел для обох сортів атомів. Крім того, враховано координаційне число на кристалографічній площині з індексами  $(hkl)$  за умови, що ця площина є поверхнею кристала. Тоді відносна частка розірваних міжатомних зв’язків на поверхні  $n = (1 - K(hkl)) / K$ , а питому поверхневу енергію для площині  $(hkl)$  можна подати формулою

$$\sigma_S = \frac{\Delta H n}{4S_{at} m N_A}, \quad (3.5)$$

де  $S_{at}$  – площа, яку займає один атом на площині  $(hkl)$ ;  $n$  – кількість атомів в умовній молекулі сполуки. Обидві формули мають однаковий фізичний зміст – вільну поверхневу енергію визначають через кількість нереалізованих міжатомних зв’язків.

У табл. 3.3 наведені значення питомої поверхневої енергії для металів і тугоплавких сполук, а також відомі експериментальні дані про поверхневий натяг металів у рідкому стані. Як бачимо, питома поверхнева енергія залежить від ентальпії випаровування (сублімації).

Таблиця 3.3 – Термодинамічні характеристики речовин

Речовина	Ентальпія, кДж/моль	Поверхнева енергія, Дж/м <sup>2</sup>	Речовина	Ентальпія, кДж/моль	Поверхнева енергія, Дж/м <sup>2</sup>
----------	---------------------	---------------------------------------	----------	---------------------	---------------------------------------



Cu	339	1,115	W	845	2,790
Ag	285	0,945	TiC	1342	2,755
Ti	472	1,444	VC	1375	2,960
V	514	1,627	NbC	1580	3,010
Cr	396	1,591	TiN	2155	2,310
Fe	418	1,624	VN	1230	2,790
Ta	781	2,388	NbN	1435	2,850

Наприклад, для багатьох металів і сплавів питома енергія меж зерен приблизно складає 1/3 питомої поверхневої енергії. Енергія реальних меж, що сформувалися в нерівноважних умовах, зокрема притаманні наноструктурним системам, може суттєво перевищувати енергію меж, що зазвичай виникають під час кристалізації або рекристалізації.

Виходячи з наведених вище оцінок питомої енергії поверхні або меж поділу, можна зробити висновок, що в наноструктурних системах поверхнева енергія займає помітну частку загальної енергії. Зокрема, для нанодисперсної системи зі середнім розміром гранул 10 нм (10–8 м) вона досягає 5...10 кДж/моль, що наближається до ентальпії плавлення багатьох металів.

Зазначимо, що основний елемент структури наноматеріалів – зерно. Ансамбль зерен може мати ізотропну і анізотропну структуру, зокрема, текстуру. Крім того, розподіл зерен за розмірами відтворює технологічні особливості отримання наноматеріалів і визначає їх термічну стабільність.

Елементами структури консолідованих наноматеріалів є пори. Згідно з міжнародною номенклатурою, прийнято розрізняти мікро- (< 2 нм), мезо- (2–50 нм) і макропористі (> 50 нм) матеріали. Розмір пор залежить від розмірів зерен, агломератів наночасток, острівців тонких плівок, технології отримання матеріалу. Розмір пор, їх розподіл за розмірами, регулярність або хаотичність розподілу в об'ємі істотно впливають на властивості наноматеріалів. Леткі речовини, зокрема, полімери або нестабільні газовидільні добавки під час відпалу залишають регулярну і стохастичну пористу структуру. Спрямоване створення регулярних пористих структур із заданими розміром і формою пор – один з найважливіших напрямків досліджень формування наноматеріалів. Пори як рівноправні елементи структури, як зерна і кордони зерен здатні впливати на розмірні ефекти в наноструктурних матеріалах. Зокрема, суперпарамагнетні частки оксиду заліза, перебуваючи в умовах мезопор діамагнетної аморфної матриці, стають феромагнетними.

Загалом наноматеріали з пористою структурою, спеціально організованою (наприклад, матриця з регулярно розташованими порами однакового розміру), досить розвинений клас гібридних матеріалів. Створити мезопористі структури можна шляхом взаємодії органічних і неорганічних речовин у процесах типу золь-гель або синтезу в емульсіях. Наприклад, блок-сополімери зручні для приготування мезопористих матеріалів з великим розміром пор (> 30 нм). Оксидні мезопористі матриці можна отримати шляхом топологічних фазових

переходів від ламельних до гексагональних і далі до щільних упаковок з кубічною симетрією.

Зміна характеру просторового розподілу пор від регулярного до хаотичного є передумовою для інженерії нових мікро-, мезо- і макропористих нанокомпозитів на основі колоїдних кристалів. За принципом самозбирання колоїдних систем за механізмом коагуляції можна отримати пористі нанокомпозити, що складаються з наночастинок і полімерів. За подальшої повної або часткової деструкції нестабільних прекурсорів у мезопорах або полімерних оболонках на поверхні наночастинок можна гнучко змінювати склад нанокомпозиту і його властивості.

Межі поділу. В одно- і багатофазних наноструктурах як статистичного, так і матричного характеру межі поділу вважають некогерентними. Винятком є кластерні структури. Нанорозмірні кластери (1...5 нм) можуть мати сегрегаційне походження, тобто відрізнятися від матриці хімічним складом. У цьому випадку не існує і межі поділу кластер–матриця, точніше, є безперервний перехід однієї структури в іншу на відстані, порівнянній з розмірами самого кластера. Системи, яким властива кластерна структура, відомі в фізичному металознавстві, оскільки її мають багато сплавів, в яких починається розпад метастабільних твердих розчинів. Наприклад, типовими представниками кластерів є відомі зони Гінье–Престона, що виникають на стадії перед старінням матеріалу. Відомо також виникнення кластерів під час розпаду мартенситу в загартованих сталях і в багатьох інших випадках.

Унікальність наноструктурних матеріалів полягає в тому, що малому розміру елементів структури відповідає великий об'єм речовини на поверхнях поділу, до яких відносяться межі зерен, міжфазні межі, потрійні стики і четвертинні вузли. Якщо товщина межі зерен 1 нм, системи зі середнім розміром зерен 5 нм містять близько 49% атомів на межах.

Інтенсивна пластична деформація, особливо закрутом, призводить до переважної появи великокутових меж, тобто істотно разорієнтованих і нерівноважних поверхонь поділу.

Для керамічних систем характерні аморфні прошарки межами зерен товщиною 1...2 нм. Домішки в наноматеріалах, особливо під час порошкової технології, неминуче впливають на природу меж, оскільки можливе утворення примезових сегрегацій. Однак останні виявлено і в багатьох легованих непорошкових наноматеріалах. Зокрема, у нанокристалічному нікелевому сплаві з невеликим вмістом фосфору після нагрівання до 400°C у потрійному стіку зафіксовано фосфід нікелю. Джерелом неконтрольованих домішок служить навколишнє середовище, зокрема, середовище синтезу чи зберігання наночастинок.

Важливою властивістю нанодисперсних частинок є висока хімічна активність їх поверхні. Для них не існує нейтрального середовища – навіть у традиційно інертних газах і рідинах поверхня пасивується. Для наночастинок, які слід розглядати як “поверхню в трьох вимірах”, це означає, що управління властивостями наноматеріалів неможливе без контролю складу, структури та хімічної реакційної здатності поверхні частинок. Нова парадигма синтезу

матеріалів “від низу до верху” націлена на використання високої активності поверхні наночастинок, щоб модифікувати її хімічний склад та вплинути на властивості майбутнього консолідованого матеріалу. Одночасно змінюються підходи і в технології консолідації наночастинок – порошок не повинен контактувати зі середовищем випадкового складу. Прикладів такої послідовності поки небагато.

Взаємодія в різних середовищах, наприклад, розчинність елементів середовища, залежить від розміру нанокластерів і частинок. Домішки можуть бути активними та індиферентними для розглядуваних процесу чи властивості. Адсорбційна і хемосорбційна активність наночастинок сприяє стабілізації нерівноважних фаз і алотропних форм, проте створює низку негативних явищ, наприклад, формування фазових сегрегацій. Неконтрольовані фазові сегрегації суттєво змінюють механічні та функціональні властивості матеріалу.

Великі кількості адсорбатів на нанокластері оксиду алюмінію встановили за допомогою інфрачервоної спектроскопії. У чистому вигляді порошку Ni з розміром частинок 50 нм виявлено домішки адсорбованих газів – NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O близько 120 см<sup>3</sup>/г проти 40 і 8 см<sup>3</sup>/г для порошоків з розмірами частинок 5 і 50 мкм. В обох випадках наночастинок зберігали, не застосовуючи спеціальні поверхнево-активні речовини, що захищають поверхню від взаємодії з навколишнім середовищем. Кількість домішок суттєво залежить від методу отримання, обробки та зберігання порошку. Наприклад, порошки після розмелювання або механічного змішування містять більше домішок, ніж отримані іншими способами (тобто конденсація в інертному газі). Оксиди, нітриди, інші фази і сполуки часто виявляють у полікристалічних зразках, одержаних з металевих порошоків, подрібнених у повітрі або в азоті.

Роль сегрегації. Роль контрольованих домішок, або сегрегації, в генезі наноструктурних полікристалічних матеріалів особлива і важливіша порівняно з матеріалами, що мають традиційну структуру. Численні високотемпературні властивості – дифузійна активність внутрішніх меж поділу, стабільність мікроструктури, механічні характеристики, зокрема надпластичність, корозійна тривкість тощо – залежать від структури і складу меж зерен і міжфазних меж. Аномально великі площі цих меж і велика кривизна поверхонь поділу в консолідованому наноструктурному матеріалі створюють унікальні ситуації як для формування сегрегацій, так і для їх розчинення. Прийнято розглядати нерівноважні та рівноважні зернограничні сегрегації, відповідно НЗС і РЗС.

НЗС поділяють на три категорії:

- 1) термічно наведена;
- 2) сегрегація під дією механічної напруги, зокрема капілярного походження;
- 3) стимульована радіацією.

Вакансійне перенасичення, що виникає в цих сегрегаціях, індукує нерівноважні зернограничні сегрегації. НЗС в нанокристалічному матеріалі відбувається в умовах малого радіуса кривизни поверхні кристала і під впливом великих механічних напружень. Тут структура зерен може стати двофазною, де оболонка з'являється як результат сегрегації домішки до межі.

У праці запропоновано кількісну концепцію зернограничних фазових переходів у багатофазних матеріалах, на основі якої можна спроектувати сотні матеріалів, в тому числі наноструктурних. Під зернограничними фазовими переходами розуміють зернограничне плавлення і змочування, фасетування меж зерен, перехід від спеціальної орієнтації межі до випадкової, зернограничне передзмочування або передплавлення, зернограничне маскування (покриття) іншою фазою в твердому стані. Перераховані явища віднесені до фазових переходів, оскільки кут змочування має критичну поведінку і прагне до нуля за певної температури. Експериментально встановлено, що критична поведінка кута змочування – це фазовий перехід першого роду. Доведено також безперервність вільної поверхневої енергії та гістерезис змочування.

Якщо кут змочування  $\phi$  поблизу точки повного змочування ( $\phi = 0$ ) змінюється з температурою пропорційно  $\phi \sim \tau$ , де  $\tau = (T_w - T) / T_w$ ,  $T_w$  – температура, що відповідає умові повного змочування  $\phi = 0$ , то можна очікувати зменшення значення  $\tau$  за переходу в наноструктурну область внаслідок зниження температури повного змочування. Це твердження справедливе, якщо температура фазового переходу  $T_w$  залежить від розміру кристала.

Внаслідок сегрегації домішок на межах змінюються властивості матеріалів. Зокрема, в разі  $TiO_2$ , легованого  $Y_2O_3$ , розчинення  $Y_2O_3$  призводило до гальмування зернограничної дифузійної рухливості, а отже, до зниження швидкості надпластичної плинності. Оксид ітрію сегрегує до меж зерен титанату барію, знижуючи зернограничну дифузійну активність, перешкоджаючи і спіканню, і зростанню розмірів зерен. У потрійних стиках накопичується 2 мас. % оксиду кобальту, який формує рідку фазу з розчином  $CeO_2-Gd_2O_3$ , забезпечуючи усадку і перешкоджаючи росту зерен, але істотно збільшуючи електронну складову переносу заряду в іонному електроліті.

Структура полімерних, біологічних і вуглецевих наноматеріалів. Викладена раніше інформація стосувалася в основному консолідованих структур і напівпровідників. Важливі і деякі інші наноматеріали: нанополімерні та нанобіологічні структури. Для полімерів характерно різноманіття структур зі складною ієрархією організації та підпорядкованості. Методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) встановлені особливості багатьох наноструктурних полімерних матеріалів. Зокрема, в структурі полімерів, що кристалізуються з розплавів або розчинів, виявлено ламелі – гнучкі макромолекули, що складаються у вигляді гармошки і розділені шарами аморфного нескристалізованого полімеру. Товщина шару  $\sim 10...20$  нм, а довжина досягає декількох сотень нанометрів. Залежно від умов кристалізації можуть утворюватися “пачки” ламельних структур (наприклад, у поліетилені).

Додаткові можливості виникають у багатоскладникових полімерних системах, коли кристали складників або розташовані в аморфній матриці, або утворюють роздільні сферолітні структури. На рис. 3.5 проілюстровано еволюцію морфології структур, що виникають у системі полістирол–полібутадієн зі зміною її складу. Це блок-сополімери, макромолекули яких

складаються з монополімерних блоків, що чергуються і розрізняються за складом або будовою. Таким чином, надмолекулярна структура частково закристалізованих полімерів вже, зрозуміло, є нанокристалічною.

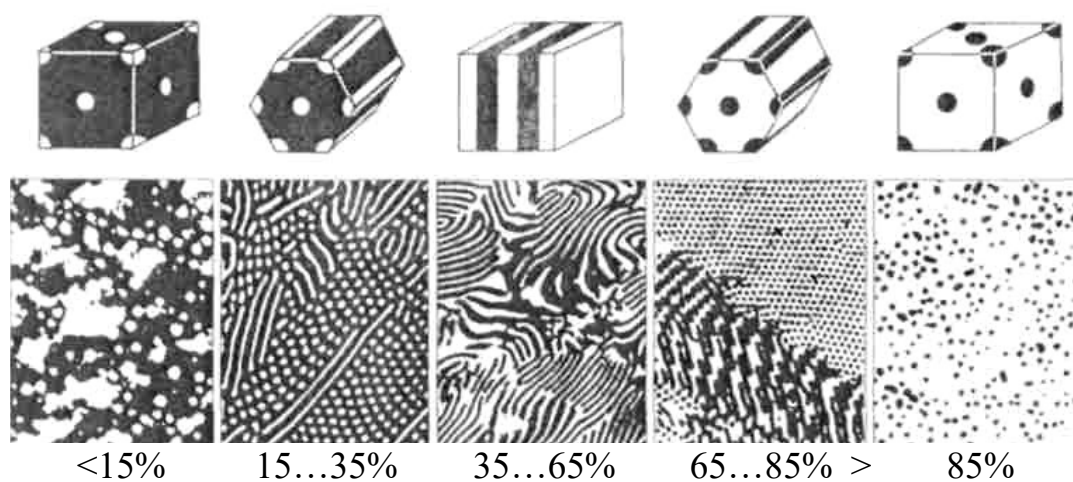


Рис. 3.5 Еволюція морфології структур, що виникають у системі полістирол–полібутадієн

Структура металополімерних наносистем може бути полімерною матрицею з металевими наночастинками, проте молекулярна архітектура сучасних нанокompatитів може бути і набагато складнішою. Існують різні типи лінійних, розгалужених, зшитих і дендримерних полімерних макромолекул. У дендримерах (діаметр 4...15 нм) з деревовидною розгалуженою структурою, що виходить із одного центра, металеві наночастинки можуть розташовуватися у порожнинах. Саме так формуються, наприклад, нанокompatити.

Топографія поверхні багатьох блок-сополімерів характеризується правильною періодичністю, яку використовують для підготовки ґемплатів (шаблонів), призначених для отримання напівпровідникових і металевих нанодротів. Під час температурної обробки частинки спікаються з утворенням довгих нанодротів.

До описаних вище полімерних нанокompatитів стоять близько супрамолекулярні структури, в яких основну роль відіграють вже не молекули, а їх ансамблі, пов'язані за допомогою вандерваальсових і електростатичних сил, а також водневих зв'язків. У супрамолекулярних матеріалах металеві пори зв'язуються і направляються внаслідок органічних лігандів. Обидва компоненти повідомляють структурам про різноманітні фотохімічні, електрохімічні та інші властивості.

Нанотехнології розширили застосування нових понять, що стосуються наноструктури:

- рецептори і субстрати (receptors and substrates) – складники супрамолекулярних ансамблів;
- сполуки типу “гість”–“господар” (guest–host compounds) – об'єкти нанокompatитів;

– шаблонування (templating) – генерування архітектури частинок або пор для подальшого самозбирання;

– самозбирання (self-assembling) – спонтанна асоціація декількох або багатьох складників, що призводить до виникнення ансамблів у вигляді шарів, плівок, мембран тощо;

– самоорганізація (self-organization) – упорядкована самоасоціація (колективна поведінка), що зумовлює виникнення далекого порядку в розташуванні асоціатів.

Тубулярні і цибулинні структури. Відомо, що нанотрубки формують багато речовин та сполук. Найбільш вивченими є вуглецеві нанотрубки, але аналогічні структури утворюють і інші сполуки: BN, MoS<sub>2</sub>, ZnS, GaN, Si, Pt, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiCl<sub>2</sub> – всі з різним типом хімічного зв'язку.

На рис. 3.6 зображено схеми трубок, що утворюються в результаті згортання смуг атомних сіток графіту (графенів) у шовні циліндри. Важлива структурна характеристика нанотрубок – хіральність, що визначається взаємною орієнтацією гексагональної графітової сітки відносно поздовжньої осі нанотрубки. Для одностінних трубок розрізняють три можливих варіанти згортання:

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

– зигзаг – дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі трубки;

– спіралевидні – кожна пара сторін шестикутників орієнтована до осі трубки під кутом, відмінним від 0 і 90°.

На відміну від оніонів вуглець і низка неорганічних сполук формують сферичні молекулярні кластери, відомі під назвою “фулерени” і “фулереноподібні структури” (рис. 3.7).

Дифузія в наносистемах. Особливості дифузійного масопереносу в наноструктурних полікристалах обумовлені великим об'ємом речовини, розташованої на межі зерен і в потрійних стиках, місцях з дефектною кристалічною решіткою.

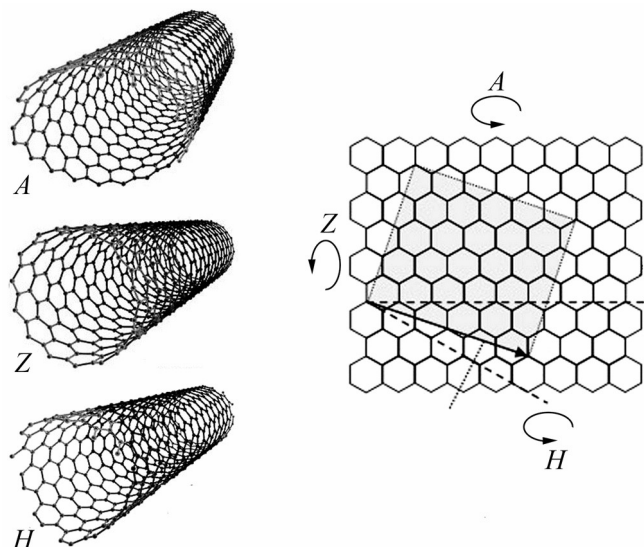


Рис. 3.6 Схеми згортання одношарової нанотрубки типу гофр (А), зигзаг (Z) і хіральної структури (H)

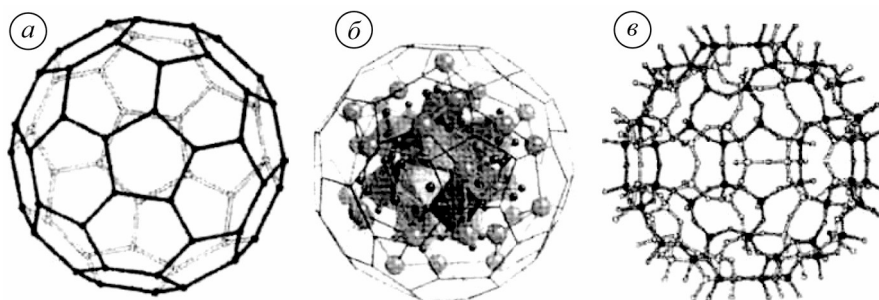


Рис. 3.7 Фулерен і фулереноподібні структури:  
а – C<sub>84</sub>; б – Al<sub>84</sub>O<sub>120</sub>; в – Sr<sub>33</sub>Bi<sub>24</sub>+ δAl<sub>48</sub>O<sub>141</sub>+δ<sub>2</sub>

Отже, частка атомів, які переміщуються по таких місцях у наноструктурних матеріалах, істотно більша, ніж у матеріалах з традиційною структурою. Збільшення сумарного потоку атомів через одиницю площі зі зменшенням розмірів зерен залежить від збільшення об'єму внутрішніх меж поділу. Відомо, що перенесення межами зерен або міжфазними на кілька порядків швидше, ніж в об'ємі, оскільки енергія активації зерномежової дифузії в 2–2,5 рази менша за об'ємне значення. Збільшення ефективного коефіцієнта масопереносу внаслідок зміни масштабу в загальному вигляді можна записати так:

$$D_{\text{еф}} = D_V + (\delta_b/L) D_b, \quad (3.6)$$

де  $D_V$ ,  $D_b$  – коефіцієнти відповідно об'ємної і зерномежової дифузії;  $\delta_b$  – товщина межі.

Згідно з цим визначенням ефективний коефіцієнт дифузії монотонно збільшується зі зменшенням структурного параметра  $L$ . Загальний висновок, який випливає з аналізу експериментальних результатів, полягає в тому, що ефективні коефіцієнти самодифузії в нанокристалічних матеріалах за відносно низьких температур на кілька порядків перевищують значення, екстрапольовані від високих температур.

Для багатьох наноструктурних металів встановлено, що коефіцієнт зерномежової самодифузії мало відрізняється від такого в звичайних бікристалах або полікристалах. Винятком є початкова стадія релаксації нерівноважної структури меж зерен, що протікає зі зменшенням надлишкового вільного об'єму і внутрішніх спотворень ґратки.

На дифузійний масоперенос у наносистемах істотно впливає структура: пористість, будова поверхні і меж. Пористість у потрійних стиках також вносить свій вклад в ефективний коефіцієнт дифузії, описаний кластерною моделлю наноструктур.

### 3.3. Межі поділу в наноматеріалах

Відмінність властивостей нанокристалічних і крупнозернистих полікристалічних речовин пов'язана з малим розміром кристалітів і надзвичайно розвиненими межами розділу, що містять до 50% атомів нанокристалів. Сьогодні багато дослідників компактних нанокристалічних матеріалів вважають, що специфіка їх властивостей (особливо, механічних) в першу чергу обумовлена саме протяжністю і особливою будовою меж поділу.

У полікристалічній речовині існують три типу торкання зерен: поверхні торкання, лінії торкання і точки дотику. Поверхні двох зерен, що торкаються одна до одної, називають межами поділу або інтерфейсами. Лінія торкання може бути загальною для трьох і більше сусідніх зерен. Лінію торкання трьох зерен називають потрійним стиком. Потрійні стики найчастіше зустрічаються серед всіх ліній торкання, які існують у полікристалах. У точці дотику з'єднуються зазвичай близько шести зерен. Межею зерна є його поверхня. Межі зерен на шліфах є перетином інтерфейсів площиною шліфа. Потрійна точка – це перетин лінії торкання трьох зерен площиною.

Густина наноматеріалів, отриманих різними методами компактування нанопорошків, складає до 95...97% від теоретичної. У найпростішому випадку нанокристалічний матеріал, що складається з атомів одного сорту, містить два складники, що різняться за структурою: впорядковані зерна розміром 5...20 нм і міжкристалітні межі шириною до 1,0 нм (рис. 3.8). Всі кристаліти мають однакову структуру і відрізняються тільки кристалографічною орієнтацією і розмірами. Структуру меж поділу визначають тип міжатомних взаємодій (металеві, ковалентні, іонні) і взаємна орієнтація сусідніх кристалітів. За різної їх орієнтації дещо зменшується густина речовини в межах поділу. Крім того, атоми, що належать до меж поділу, мають інше найближче оточення, ніж атоми кристалітів. Дійсно, рентгено- і нейтронографічні дослідження нанокристалічного компактованого n-Pd виявили, що густина речовини меж поділу на 20...40% менша, ніж звичайного Pd, а координаційне число атома, що належить межі розділу, менше, ніж у звичайному кристалі. Ширина меж поділу, визначена різними методами на різних компактних нанокристалічних матеріалах, становить від 0,4 до 1,0 нм.

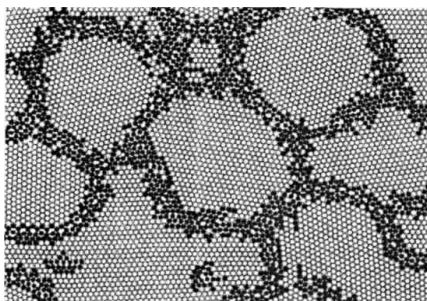


Рис. 3.8 Комп'ютерна модель атомної структури нанокристалічного матеріалу: світлі точки – атоми кристалітів; темні – атоми меж поділу

Вивчаючи отримані у високому вакуумі компактні зразки нанокристалічного заліза n-Fe зі середнім розміром кристалітів 10 нм, виявили, що



95% всіх атомів розташовано у вузлах ОЦК ґратки. Встановлено, що незвичайні результати пов'язані з окисненням поверхні кристалітів; у зразках заліза, отриманих у високому вакуумі з подальшою витримкою у повітрі, тільки  $72 \pm 5\%$  атомів займають вузли ОЦК ґратки; більшість інших його атомів належить аморфній оксидній фазі і лише мала частина розташована у вузлах ґратки кристалічної оксидної фази.

Дослідження ближнього порядку в нанокристалічному компактованому кобальті зі середнім розміром кристалітів 7 нм засвідчило, що зразки містили  $\sim 70\%$  невпорядкованої аморфної фази і  $\sim 30\%$  впорядкованої кристалічної.

Межі поділу компактованих нанокристалічних матеріалів можуть містити три типи дефектів:

- окремі вакансії;
- агломерати вакансій, що утворюються в потрійних стиках кристалітів;
- великі пори на місці відсутніх кристалітів (рис. 3.9).

Ці дефекти є структурними елементами меж поділу.

Модель газоподібної структури не відповідає реальній будові меж поділу в нанокристалічних матеріалах. Альтернативою їй є уявлення про нерівноважні межі поділу, що мають підвищену енергію через присутність дислокацій безпосередньо в межах поділу і некомпенсованих дисклінацій у потрійних стиках. Далекодійне поле напружень нерівноважних меж поділу характеризується тензором деформації, компоненти якого всередині зерна пропорційні  $r^{-1/2}$  ( $r$  – відстань до меж зерна).

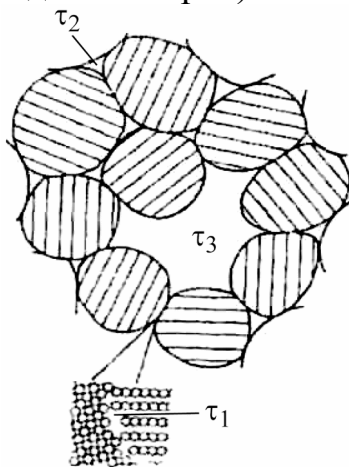


Рис. 3.9 Двовимірна модель нанокристалічного матеріалу з мікроскопічними вільними об'ємами: вакансія в межі поділу ( $\tau_1$ ), вакансійний агломерат у потрійному стикі кристалітів ( $\tau_2$ ) і велика пора ( $\tau_3$ ) на місці відсутнього кристаліта

Отже, поле напруг призводить до виникнення пружних спотворень кристалічної ґратки, розмір яких максимальний поблизу меж поділу. Цю модель запропонували, вивчаючи субмікроскопічні матеріали, отримані різними методами інтенсивної пластичної деформації.

### 3.4. Вплив розміру зерен і меж поділу на фізико-механічні властивості наноматеріалів

На відміну від наночастинок, поверхневі і розмірні ефекти яких вивчені досить детально, аналогічні дослідження теплоємності компактних нанокристалічних матеріалів обмежені. Теоретичний аналіз та експериментальні калориметричні дослідження виявили, що в інтервалі температур  $10\text{K} \leq T \leq \nu D$  теплоємність нанопорошків у 1,2–2 рази більша, ніж відповідних масивних матеріалів. Це обумовлено як власне розмірним ефектом, так і їх надзвичайно розвиненою поверхнею, що додатко впливає на теплоємність.

Теплоємність  $C_p$  зразків Pd ( $D = 6$  нм) і Cu ( $D = 8$  нм), отриманих компактуванням нанокластерів, виміряна за температур 150...300 К. Відносна густина зразків Pd становила 80%, а Cu – 90% від густини безпористого полікристалічного металу. Вимірювання виявили, що значення  $C_p$  зразків Pd і Cu на 29...53 і 9...11% вищі, ніж теплоємність звичайних полікристалічних. Під час нагрівання нано-Pd при  $T = 350$  К зафіксували екзотермічний тепловий ефект, а розмір зерен залишався незмінним або зростав до 10 нм; теплоємність Pd, нагрітого до 350 К, перевищувала теплоємність крупнозернистого паладію тільки на 5%. Припустимо, що підвищена теплоємність обумовлена більш дірчастою структурою меж поділу. Проте сьогодні встановлено, що структура меж поділу в компактованих наноматеріалах мало відрізняється від структури кристалітів. Ймовірно, надлишкову теплоємність спричиняють домішки.

Дійсно, вивчаючи теплоємність наноплатини, можна зробити висновок, що при температурі  $\sim 300$  К велика частина надлишкової теплоємності компактованих наноматеріалів є наслідком збудження домішкових атомів водню, який часто присутній у наноматеріалах, одержаних конденсацією нанокластерів в інертному газі і їх подальшим компактуванням.

Низькотемпературна теплоємність компактованої нанокристалічної міді з розміром зерен 6,0 і 8,5 нм за температур 0,06...10,0 К виявилася в 5–10 разів більшою, ніж грубозернистої. Найбільше збільшення теплоємності спостерігали на зразку з меншим розміром зерен. Збільшення теплоємності міді при  $T > 1$  К може бути обумовлено тим, що слабо зв'язані атоми на поверхні зерен поводяться як лінійні осцилятори Ейнштейна і в фононному спектрі з'являються поверхневі коливальні моди.

Серед механічних властивостей нанокристалічних матеріалів у першу чергу необхідно виділити надзвичайно високу твердість. Розмір зерен відчутно впливає на мікротвердість; цей ефект добре вивчений на металах, сплавах та кераміці з розміром зерен більше 1 мкм. Згідно з законом Холла–Петча

$$\sigma_y = \sigma_0 + k D^{-1/2}, \quad \text{є} \quad (3.7)$$

де  $\sigma_0$  – внутрішнє напруження, що перешкоджає руху дислокацій;  $k$  – стала. При температурі  $T / T_{\text{melt}} < 0,4\text{--}0,5$  ( $T_{\text{melt}}$  – температура плавлення) твердість за

Віккерсом  $HV$  пов'язана з межею плинності  $\sigma_y$  емпіричним співвідношенням  $HV / \sigma \approx 3$ . Звідси випливає розмірна залежність твердості:

$$HV \approx H_0 + kD^{-1/2}, \quad (3.8)$$

де  $H_0$  – стала.

Якщо деформація здійснюється дифузійним ковзанням, то за низької температури  $T / T_{\text{melt}}$  швидкість деформації

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{B\sigma\Omega\delta d_{\text{dif}}}{k_B T D^3}, \quad (3.9)$$

де  $B$  – коефіцієнт пропорційності;  $\sigma$  – прикладене напруження;  $\Omega$  – атомний об'єм;  $\delta$  – товщина межі зерна;  $d_{\text{dif}}$  – коефіцієнт зерномежової дифузії.

З рівнянь (3.7)–(3.9) випливає, що зі зменшенням розміру зерен повинні помітно змінюватись механічні властивості. Зокрема, рівняння (3.7), (3.8) передбачають зміцнення матеріалу зі зменшенням розміру зерна  $D$ . Разом з тим з (3.9) видно, що за нанометрового розміру зерен дифузійне ковзання стає важливим навіть при кімнатній температурі, відчутно збільшуючи швидкість деформації. Таким чином, вплив розміру зерен на міцність нанокристалічного матеріалу неоднозначний і залежить від співвідношення між змінами межі плинності та швидкості деформації. Крім цього, потрібно враховувати можливе збільшення коефіцієнта зерномежової дифузії  $d_{\text{dif}}$  зі зменшенням розміру зерен.

Зазначимо, що керуючи структурою нанокристалічних та аморфних сплавів, можна досягнути високої міцності в поєднанні із задовільною пластичністю. Швидкотвердні аморфні алюмінієві сплави системи Al–Cr–Ce–Co мають високу міцність на розтяг, що обумовлено виділенням в аморфній фазі ікосаедричних наночастинок, покритих шаром алюмінію.

Дослідження виявили, що в структурі аморфних сплавів (металевого скла) безпосередньо після отримання присутні нанообласті, що відповідають різним фазам, тобто вона нанонеоднорідна.

Цікавий ефект надпластичності керамічних наноматеріалів. Надпластичність характеризується винятково великим відносним видовженням матеріалу за розтягу. Вперше це явище продемонстровано в 1934 р. на прикладі видовження сплаву Sn–В більш ніж у 20 разів.

Надпластичність дуже важлива для отримання виробів з керамічних матеріалів формуванням, твердофазним спіканням, гарячим пресуванням за досить низьких температур. Завдяки цій характеристиці досягається висока точність розмірів керамічних виробів складної форми, що мають внутрішні порожнини і поверхні зі змінною кривизною.

Надпластичність кераміки найбільше проявляється, коли розмір зерен менше 1 мкм, причому він повинен зберігатися незмінним за підвищення температури якомога довше. Чинниками, що підвищують пластичність кераміки, є також висококутове розорієнтування меж зерен і невелика кількість

міжзеренної аморфної фази. У наностані деякі керамічні матеріали (наприклад,  $\text{TiO}_2$ ) пластично деформуються вже при кімнатній температурі.

### 3.5. Будова вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки можуть бути одношаровими (одностінними) і багатошаровими (багатостінними). Формування одношарових можна подати як процес згортання смуг плоскої атомної сітки графіту (графена) в безшовні циліндри, торці яких зазвичай закриті напівсферичними ковпачками. Одношарові нанотрубки складаються з шестикутних осередків на бічній поверхні циліндра і п'яти- і шестикутних на торцевих півсферах. Напівсферичні ковпачки – це ніби частини (“половинки”) фулеренів  $\text{C}_{60}$ . Через комбінації з п'яти- і шестикутників на кінцях нанотрубок можна розглядати їх як граничний випадок фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр. Зазвичай діаметр одношарових нанотрубок становить від 0,8 до 5,0 нм, а довжина – від 1 до 500 мкм. Торці нанотрубок можуть бути закриті не тільки напівсферичними, але і конічними ковпачками.

Існують три різновиди нанотрубок, що розрізняються характером розташування шестикутників на бічній поверхні до поздовжньої осі нанотрубок  $c$  (рис. 3.10–3.12):

– нанотрубки типу “крісло”, в яких дві протилежні сторони кожного шестикутника розташовані до осі  $c$  під кутом  $90^\circ$  (орієнтовані перпендикулярно до осі нанотрубки);

– нанотрубки типу “зигзаг”, в яких дві протилежні сторони кожного шестикутника розташовані до осі  $c$  під кутом  $0^\circ$  (орієнтовані паралельно осі нанотрубки);

– хіральні, або спіральні, в яких кожна пара протилежних сторін шестикутників розташована до осі  $c$  під кутом, відмінним від  $0$  і  $90^\circ$ .

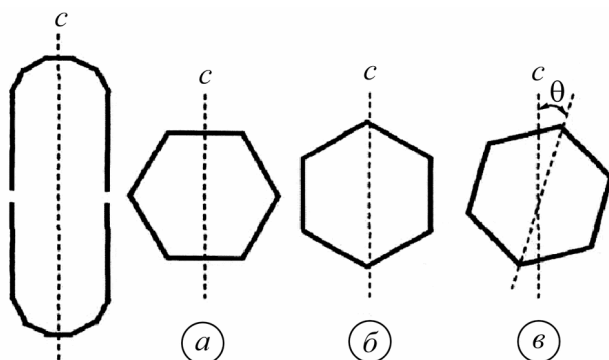


Рис. 3.10 Різні розташування шестикутників бічної поверхні нанотрубок до поздовжньої осі  $c$  : а – структура типу “крісло”; б – типу “зигзаг”; в – хіральна

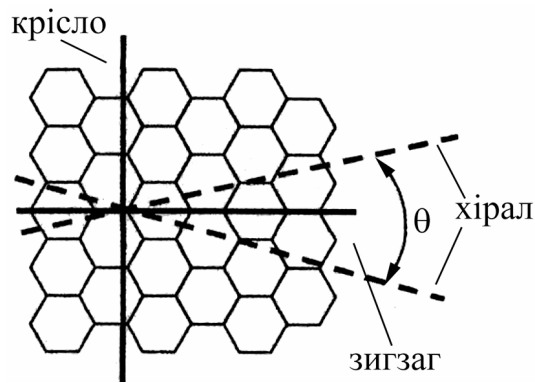


Рис. 3.11 Модель утворення нанотрубок різних типів під час скручування в циліндр листа графена

Для опису структури нанотрубок користуються вектором  $C$ , що з'єднує дві еквівалентні точки на графеновому листі. Цей вектор виражає формула

$$C = na_1 + ma_2, \quad (3.10)$$

де  $a_1$  і  $a_2$  – базисні вектори елементарної комірки аркуша графена (рис. 4.9),  $n$  і  $m$  – індекси (цілі числа,  $n \geq m$ ). При  $n = m = 1$  виходять всі крісельні нанотрубки, при  $m = 0$  – всі зигзагні. За інших значень  $n$  і  $m$  всі нанотрубки є хіральними.

Індекси  $n$  і  $m$  пов'язані з діаметром  $d$  нанотрубки і хіральним кутом  $\theta$  співвідношеннями

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}, \quad (3.11)$$

$$\sin \theta = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}, \quad (3.12)$$

де  $a = |a_1| = |a_2| = 0,246$  нм.

Кут  $\theta$  характеризує відхилення в розташуванні пари сторін шестикутників від конфігурації “зигзага” і набуває значень від 0 до  $30^\circ$ .

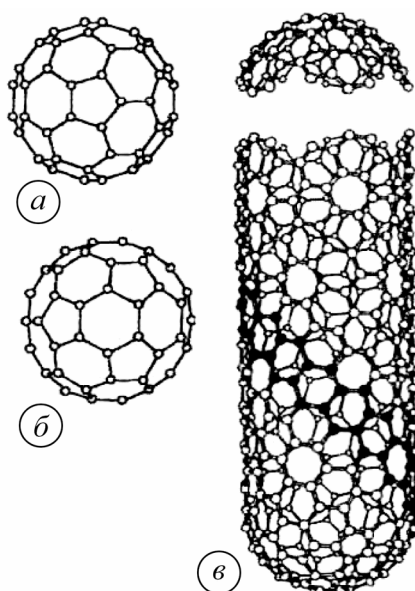


Рис. 3.12 Структурні типи нанотрубок. Ахіральний тип: структури типу “крісло” (а) і “зигзаг” (б); хіральний тип (в)

а

б

Формування структури нанотрубок можна умовно розглядати як процес, що складається двох стадій: розрізання навпіл сфери фулерена  $C_{60}$  і розташування графенового циліндра між двома утвореними половинками. При цьому, розрізаючи фулерен уздовж осі п'ятого порядку, отримуємо нанотрубку типу “крісло”, тоді як розрізаючи його паралельно одній з осей третього порядку, – нанотрубку типу “зигзаг”. Подібно можна сформувати нанотрубки, закриті половинками фулеренів, що складаються з більш ніж 60 атомів.

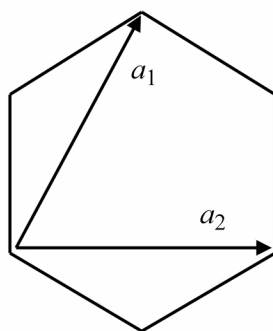


Рис. 3.13 Базисні вектори елементарної комірки графенового листа

Багатошарові нанотрубки порівняно з одношаровими мають складнішу будову. За формою розрізняють багатошарові нанотрубки типу “російської матрьошки” і типу сувою (рис. 3.14). У багатошарових кількість шарів зазвичай не перевищує кількох десятків, а відстані між сусідніми шарами близькі до міжшарової віддалі в графіті (0,34 нм), так що мінімальний діаметр нанотрубок  $\sim 0,7$  нм. Діаметр другого і наступних концентричних атомних шарів визначає діаметр першого внутрішнього шару.

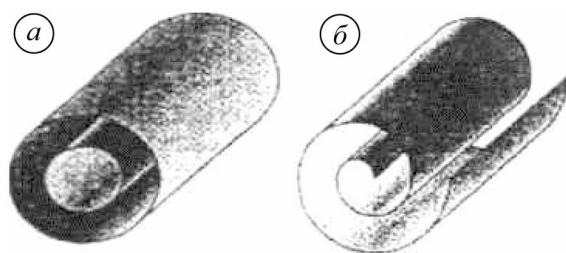


Рис. 3.14 Моделі багатошарових нанотрубок:  
а – рулон; б – сувій

Структура нанотрубок може характеризуватися різними дефектами, які, зокрема, проявляються у впровадженні в циліндричну поверхню нанотрубок, що складається з правильних шестикутників, деякої кількості п'яти- або семикутників. Такі дефекти порушують циліндричну форму нанотрубок.

#### 4. ОСНОВНІ ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Для прикладу можна навести деякі галузі застосування (або інакше «комерціалізації») наноматеріалів за публікаціями останніх років (рис. 3.4). Природно, що цей огляд не є цілісним, однак, може дати потрібне уявлення про перспективи їх використання.

*Конструкційні матеріали.* Наноструктурні об'ємні матеріали відрізняються підвищеними міцністю за статичного і циклічного навантажень, а також твердістю проти матеріалів зі звичайним розміром зерна. Сьогодні їх в основному використовують як високоміцні та зносотривкі матеріали. Зокрема, межа плинності збільшується порівняно зі полікристалічним станом в 2,5–3 рази, а пластичність або зменшується дуже незначно, або, як для  $Ni_3Al$ , зростає в 4 рази. Композити, армовані вуглецевими нановолокнами і фулеренами, розглядають як перспективні матеріали для роботи в умовах ударних динамічних впливів, зокрема для броні і бронежилетів.

*Інструментальні матеріали.* Інструментальні сплави з нанозерном, як правило, стійкіші, ніж з полікристалічним структурним станом. Нанопорошки металів з включеннями карбідів використовують як абразивний матеріал на фінішних стадіях оброблення напівпровідників і діелектриків.

*Виробничі технології.* Важливим і перспективним сьогодні є використання наноматеріалів як складників композитів різноманітного призначення. Додавання нанопорошків (підшихтування) до звичайних порошків під час виробництва сталей та сплавів методами порошкової металургії дає можливість знижувати пористість виробів, поліпшувати комплекс механічних властивостей. Через ефект надпластичності наноструктурні сплави алюмінію і титану перспективні для виготовлення деталей і виробів складної форми і як з'єднувальні шари для зварювання різних матеріалів у твердому стані. Дуже велика питома поверхня нанопорошків (порядку  $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ) сприяє їх застосуванню в низці хімічних виробництв як каталізаторів.

*Триботехніка.* Тут перспективи застосування наноструктурні матеріали пов'язані з їх підвищеною проти звичайного структурного стану твердістю і зносотривкістю. Іншим напрямком у цій галузі є використання полінанокристалічних алмазів і алмазоподібних покриттів, а також надтвердих речовин на базі фулеренів (наприклад, сфероподібних молекул  $C_{60}$ ) і фулеритів (легованих фулеренів, наприклад,  $Fe_xC_{60}$ ). Наноструктурні багатошарові плівки складного складу на основі кубічних  $BN$ ,  $C_3N_4$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $Ti(Al, N)$ , що мають дуже високу або ультрависоку (до 70 ГПа) твердість, добре зарекомендували себе під час тертя ковзання, в тому числі деякі плівки – в умовах ударного зношування. Про розробку надтвердих нітридних плівок з наноструктурою повідомляють також у працях; відзначають високі триботехнічні характеристики плівок з аморфною і наноструктурою з вуглецю і нітриду вуглецю, а також з  $TiC$ ,  $TiN$  і  $TiCN$ . Як самозмашувальні покриття для космічної техніки пропонують багатофазні наноструктурні покриття на основі  $TiB_2-MoS_2$  з твердістю 20 ГПа і коефіцієнтом тертя ковзання по сталі 0,05. Металеві нанопорошки додають до моторних мастил для відновлення поверхонь тертя.

*Ядерна енергетика.* У США і, можливо, в інших країнах дотепер наноматеріали використовують у системах поглинання високочастотного і рентгенівського випромінювань. Таблетки ТВЕЛів виготовляють із ультрадисперсних порошоків  $UO_2$ , а в термоядерної техніці використовують мішені для лазерно-термоядерного синтезу з ультрадисперсного берилію. Рукавички, фартухи та інший захисний одяг з гуми або штучних матеріалів з домішками ультрадисперсного свинцевого наповнювача за однакового ступеня захисту в чотири рази легший, ніж звичайний.

*Електромагнетна та електронна техніка.* Деякі наноматеріали (залізо в поєднанні з шарами халькогенідів) володіють високим комплексом магнетних характеристик і є перспективні для використання в записувальних пристроях. Плівкові наноматеріали з плоскою поверхнею і поверхнею складної форми з магнетом'яких сплавів застосовують для відеоголовок магнітофонів, де вони суттєво перевершують службові властивості традиційних матеріалів. Розроблено наноструктурну нікелеву фольгу та магнетом'який наносплав «Файнмет». Завдяки високим значенням коерцитивної сили низка наноматеріалів перспективні як постійні магніти. Вуглецеві нанотрубки, наплені залізом, а також інтерметалідами самарію з кобальтом типу  $Sm_xCo_y$ , застосовують у магнітних чорнилах і тонері. Вуглецеві нанотрубки, заповнені карбідами тугоплавких металів ( $TaC$ ,  $NbC$ ,  $MoC$ ), придатні як надпровідники. Після додавання нанопорошків до складу деяких надпровідників можуть поліпшуватися такі показники, як температура переходу в надпровідний стан і критична густина струму внаслідок утворення додаткових центрів пінінгу.

Плівки  $Ti-C-V$  з розміром зерна  $\sim 2$  нм мають оптимальні електрофізичні властивості як резистори за високої термічної стабільності порівняно з об'ємними звичайними зразками. Впорядковані структури у вигляді «килимів» з нанодротів можна використовувати як сенсори або елементи екранів з високою роздільною здатністю. З'єднання вуглецевих нанотрубок з різною хіральністю (тобто скрученістю кристалічної решітки до осі трубки) утворює



нанодіод, а трубка, що лежить на поверхні окисненої кремнієвої пластини – канал польового транзистора (рис. 4.1). Для пристроїв запису даних надвисокої щільності, в тому числі для квантових магнетних дисків, розроблено одержуваніелектролітичним осадженням на пористу підкладку з оксиду алюмінію нанодроти зі сплаву  $Fe_{0,3}Co_{0,7}$  діаметром 50 нм (рис. 4.2).



Рис. 4.1 Схема польового транзистора на основі вуглецевої нанотрубки

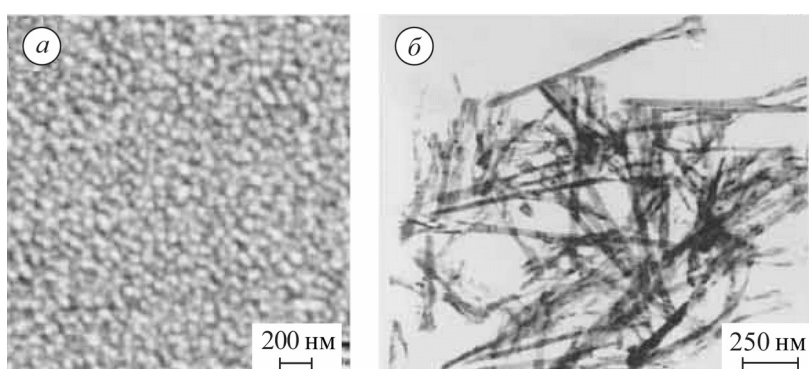


Рис. 4.2 Нанодроти зі сплаву  $Fe_{0,3}Co_{0,7}$  діаметром 50 нм:  
*a* – вид зверху на підкладку з нанодроти (РЕМ); *б* – вид дротів (ПЕМ)

Фулерени і наноматеріали на їх основі – перспективні для створення виробів напівпровідникової, оптичної і фотоелектричної техніки. Композитні фулереноосновні плівки  $C_{60}$ – $CdTe$  за вмісту 15...20 мас.%  $CdTe$  є основою для отримання регулярних наноструктур зі заданими оптичними властивостями (рис. 4.3). Нанотехнології на основі методу іонно-атомного осадження дають можливість одержати для електронних і оптичних виробів наноконпозиції «покриття–перехідний шар–підкладка» з термодинамічно незмішуваних елементів, що відрізняються високою адгезією і тривкістю до зовнішніх термічних і механічних впливів, наприклад, плівки золота на кремнієвих підкладках зі структурою поверхні у вигляді набору атомно-гладких сфероїдальних сегментів (рис. 4.1). Як перспективні напівпровідникові матеріали розглядають епітаксціальні шари  $GaN$ , в т. ч. на сапфіровій підкладці, самоорганізація топографічної наноструктури поверхні яких пов'язана з рухливістю електронів, особливостями мозаїчної структури і хімічним складом (рис. 4.2–4.4).

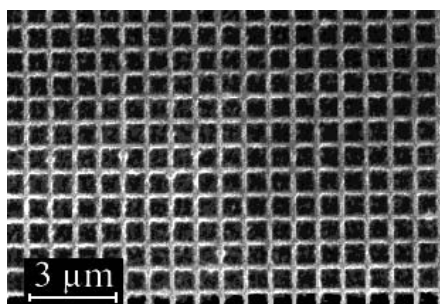


Рис. 4.3 Нанорозмірна композитна сітчаста структура з періодом  $\sim 780$  нм і 15 мас.% CdTe

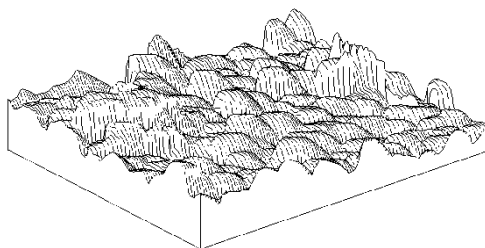


Рис.4.4 Тривимірне зображення ділянки поверхні покритву із золота на кремнієвій підкладці розміром  $3600 \times 3600$  Å, отриманого методом іонно-атомного осадження

*Захист матеріалів.* У деяких випадках для надійного функціонування виробів необхідно забезпечити високі гідрофобні чи олеофобні характеристики їх поверхні. Прикладами таких виробів можуть служити автомобільне скло, ілюмінатори літаків і кораблів, захисні костюми, стінки резервуарів для зберігання рідин, будівельні конструкції тощо. З цією метою розроблено покритви на основі наночастинок оксиду титану з розмірами 20...50 нм і полімерного в'язучого. Такий покритв різко знижує змочуваність поверхні водою, рослинними оліями і спиртовими розчинами.

*Медицина і біотехнології.* Важливою сферою застосування чистих наноструктурних матеріалів, зокрема титану, як імплантантів, протезів і в травматологічних апаратах в медицині. Причиною є поєднання високих механічних характеристик (на рівні складнолегованих сплавів) з високою біологічною сумісністю чистого металу. Наноструктурні плівки вуглецю і композиційні наноплівки на основі вуглецю і Si, SiO<sub>x</sub>, SiN<sub>x</sub> мають високу біосумісність, хімічно, термічно і механічно тривкі, тому перспективні для вузлів біосенсорів, протезів та імплантантів. Нанопорошки лікарських препаратів використовують у медикаментах швидкого засвоєння і дії в екстремальних умовах (поранення під час катастроф і бойових дій).

*Військова справа.* Для прикладу, ультрадисперсні порошки використовують у складі низки радіопоглинальних покриттів для літаків, створених зі застосуванням технології «Стелс», а також у перспективних видах вибухових речовин і запалювальних сумішей. Вуглецеві нановолокна використовують у спеціальних боєприпасах, призначених для виведення з ладу енергосистем противника (т. зв. «графітова бомба»).

*Обмеження у використанні наноматеріалів.* Деякі матеріали з нанорозмірними зернами вирізняються крихкістю. У низці випадків, в тому числі під час використання методів інтенсивної пластичної деформації, вдається знизити прояв цього неприємного ефекту, наприклад, для нанокристалічних міді, титану і титанових сплавів, інтерметаліду  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Проте проблема залишається досить актуальною. Важливим обмеженням для використання наноструктурних конструкційних матеріалів є їх схильність до міжкристалітної корозії через дуже велику об'ємну частку меж зерен. Тому їх не можна рекомендувати для роботи в умовах, сприятливих до такої корозії (дифузія з поверхні елементів впровадження та елементів, що дифундують межами зерен; високі температури в поєднанні з корозійними впливами; радіація; склад сплаву, схильний до змін хімічного складу по межах зерен тощо). Іншим важливим обмеженням є нестабільність структури наноматеріалів, а отже, нестабільність їх фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей. Зокрема, під час термічних, радіаційних, деформаційних і подібних впливів неминучі рекристалізаційні, релаксаційні, сегрегаційні і гомогенізаційні процеси, а також явища розпаду, фазових перетворень, спікання і запливання нанопор і нанокапілярів, аморфізації або кристалізації. Наприклад, вуглецеві нановолокна, призначені для передачі рідини, можуть пошкоджуватися під дією вібрацій і збуджуваної потоком рідини структурної нестійкості вуглецю. Під час формування виробів з нанопорошків досить гостро постає також проблема грудкування (злипання наночастинок) в агломерати, що може ускладнити отримання матеріалів із заданою структурою та розподілом компонентів.

Зазначимо, що на комерційному ринку в даний час найбільш широко представлені такі наноматеріали як нанопорошки металів і сплавів, нанопорошки оксидів (кремнію, заліза, сурми, алюмінію, титану), нанопорошки низки карбідів, вуглецеві нановолокна, фулеренові матеріали.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Borisenko V.E., Ossicini S. *What is what in the Nanoworld* // Wiley-VCH, Weinheim, 2004. – 336 p.
2. *Наноматериалы нанотехнологии* / Под ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко. – Минск: Изд. центр БРУ, 2008. – 376 с.
3. Кобаяси Н. *Введение в нанотехнологию* / Пер. с яп. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
4. Головин Ю.И. *Введение в нанотехнологию*. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
5. Петров Ю.И. *Кластеры и малые частицы*. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
6. *Наноматериалы* / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М.: Угреша, 2007. – 386 с.
7. Андриевский Р.А. *Наноматериалы: концепция и современные проблемы* // Рос. хим. журн. – 2002. – XLVI, № 5. – С. 50–56.
8. Ген М.Я., Петров Ю.И. *Дисперсные конденсаты металлического пара* // Успехи химии. – 1969. – 38, № 12. – С. 2249–2278.
9. *Nitriding of transition metals by mechanical alloying in nitrogen gas* / N. Atsumi, K. Yoshioka, T. Yamasaki, Y. Ogino // *Funct. Mater. Sci. Technol.* (J. Japan. Soc. Powder Metall.). – 1993. – 40, № 3. – P. 261–264.
10. Teresiak A., Kubsch H. *X-ray investigations of high energy ball milled transition metal carbides* // *Nanostruct. Mater.* – 1995. – 6, № 5–8. – P. 671–674.
11. Oleszak D., Matyja H. *Nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying* // *Nanostruct. Mater.* – 1995. – 6, № 1–4. – P. 425–428.
12. Jang J.S., Koch C.C. *Amorphization and disordering of the Ni<sub>3</sub>Al ordered intermetallic by mechanical milling* // *J. Mater. Res.* – 1990. – 5, № 3. – P. 498–510.
13. Федосеев Д.В. *Алмазные и алмазоподобные плёнки* // *Алмаз в электронной технике*. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 171–185.
14. Merzhanov A.G., Sharlyker S.Yu. *Self-propagating high-temperature synthesis of carbides, nitrides and borides* // *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 205–222.
15. Мержанов А.Г. *Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов* // *Успехи химии*. – 2003. – 72, № 4. – С. 323–345.
16. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. *Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder* // *J. Mater. Res.* – 2002. – 17, № 11. – P. 2859–2864.
17. Shindo D., Hiraga K. *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science* – Tokyo: Springer, 1998. – 190 p.
18. *Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия* / А.М. Гусев, А.А. Тулин, В.Н. Липатников, А.А. Ремпель // *Журн. общ. химии*. – 2002. – 72, № 7. – С. 1067–1076.
19. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* – М.: Физматлит, 2005. – 426 с.
20. Суслов А.А., Чижик С.А. *Сканирующие зондовые микроскопы* // *Материалы, технологии, инструменты*. – 1997. – 2, № 3. – С. 78–89.

21. Гусев А.И., Ремпель С.В. Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твёрдых растворов  $(ZrC)_{i-r}(NbC)_i$  // Неорг. материалы. 2003. – 39, № 1. – С. 49–53.
22. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
23. Kang I., Wise F.W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbS equantum dots // J.Amer. Opt. Soc. – 1997. – 14, № 7. – P. 1632–1646.
24. Bernhardt C. Particle Size Analysis. Classification and Sedimentation Methods. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. – 448 p.
25. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. – 1994. – 63, № 12. – С. 1031–1043.
26. Калініна Н.Є., Никифорчин Г.М., Калінін О.В., Маруха В.І., Кирилів В.І. Структура, властивості та використання конструкційних матеріалів – Львів, ФМІ ім. Карпенка, 2017. – 300 с.
27. Tomas G., Goringe M.J. Transmission Electron Microscopy of Materials. – New York: Wiley, 1990. – 404 p.
28. Spence J.C.H. High-Resolution Electron Microscopy. – Oxford: Clarendon Press, 1981. – 400 p.
29. Shindo D., Hiraga K. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. – Tokyo: Springer, 1998. – 190 p.
30. Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия / А.М. Гусев, А.А. Тулин, В.Н. Липатников, А.А. Ремпель // Журн. общ. химии. – 2002. – 72, № 7. – С. 1067–1076.
31. Ремпель А.А., Гусев А.И. Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия // Письма в журн. эксп. и теор. физики. – 1999. – 69, № 6. – С. 436–442.6.
32. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – 2, № 3. – С. 78–89.
33. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
34. Kang I., Wise F.W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // J. Amer. Opt. Soc. – 1997. – 14, № 7. – P. 1632–1646.
35. Bernhardt C. Particle Size Analysis. Classification and Sedimentation Methods – Netherlands. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. – 448 p.
36. Гусев А.И., Ремпель С.В. Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твёрдых растворов  $(ZrC)_i_r(NbC)_i$  // Неорг. материалы. – 2003. – 39, № 1. – С. 49–53.
37. Shindo D. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. – Tokyo: Springer, 1998. – 190 p.
38. Тарасов В.П. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. – Минск: ЦентрБРУ, 2000. – 130 с.
39. Суздаев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книга, 2006. – 592 с.

40. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лоповок В.Н. Физические явления в нанодисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
41. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
42. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
43. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // Успехи физ. науки. – 1992. – 162, № 9. – С. 49–124.
44. Wasserman H.J., Vermaak J.S. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles // Surface Sci. – 1970. – 22, № 1. – P. 164–172.
45. Структура нанодисперсных частиц нитрида титана / В.Ф. Петрунин, В.А. Погонин, Л.И. Трусов и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1981. – 17, № 1. – С. 59–63.
46. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – К.: Наук. думка, 1985. – 248 с.
47. Нейтронография нанодисперсных порошков нитрида циркония / В.Ф. Петрунин, Ю.Г. Андреев, Т.Н. Миллер, Я.П. Грабис // Порошковая металлургия. – 1987. – № 9. – С.90–97.
48. Нейтронографическое исследование нитридов ниобия в нанодисперсном состоянии / В.Ф. Петрунин, Ю.Г. Андреев, В.Н. Троицкий, О.М. Гребцова // Поверхность. – 1982. – № 11. – С. 143–148.
49. Структурные искажения нанодисперсных порошков нитрида титана / В.Ф. Петрунин, Ю.Г. Андреев, Т.Н. Миллер и др. // Порошковая металлургия. – 1984. – № 8. – С. 12–15.
50. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – М.: Наука, 1991. – 286 с.
51. Гусев А.И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. – 308 с.
52. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. науки. – 1998. – 168, № 1. – С. 55–83.
53. Gleiter H. Materials with ultra-fine grain size // Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures / Eds. N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers and H. Lilholt. – Roskilde; Denmark: Rism Nat. Laboratory, 1981. – P. 15–21.
54. Gleiter H., Marquardt P. Nanocrystalline structures – on approach to new materials // Ztschr. Metallkunde. – 1984. – 75, №4. – S. 263–267.
55. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progr. Mater. Sci. –1989. – 33, № 4. – P. 223–315.
56. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Nanocrystalline materials: a first report // Trans. Japan. Inst. Met. Suppl. – 1986. – 27. – P. 43–52.
57. In vacuo x-ray diffraction study of atomic short-range order in inert-gas-condensed Fe / N. Schlorke, J. Weissmuller, W. Dickenscheid, H. Gleiter // Nanostruct. Mater. – 1995. – 6, № 5–8. – P. 593–596.
58. Пул Ч. Нанотехнологии / Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
59. Siegel R.W., Hahn H. Nanophase materials // Current Trends in Physics of Materials. – Singapore: World Scientific Publ. Corp., 1987. – P. 403–420.
60. Matthews M.D., Pechenik A. Rapid hot-pressing of ultrafine PSZ powders// J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – № 7. – P. 1547–1553.

61. Chen D.J., Mayo M.J. Densification and grain growth of ultrafine 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics // Nanostruct. Mater. – 1993. – 2, № 3. – P. 469–478.

62. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. Фуллерены: Учеб. пос. – М.: Экзамен, 2005. – 688 с.

63. Большаков В.И., Куцова В.З., Котова Т.В. Наноматериали і нанотехнології. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2016. – 220 с.

64. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed power / V.V. Ivanov, Yu.A. Kotov, O.M. Samatov et al. // Nanostruct. Mater. – 1995. – 6, № 1–4. – P. 287–290.

65. Иванов В.В., Вихрев А.И., Ноздрин А.А. Прессуемость наноразмерных порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при магнитно-импульсном нагружении // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – №3. – С. 67–71.

66. Gleiter H. Nanostructured materials: state of art and perspectives // Nanostruct. Mater. – 1995. – 6, №1–4. – P. 3–14.

67. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives // Nanostruct. Mater. – 1992. – 1, № 1. – P. 1–19.

68. Gleiter H. Nanostructured materials // Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. – P. 3–35.

69. Wunderlich W., Ishida Y., Maurer R. HREM-studies of the microstructure of nanocrystalline palladium // Scripta Metall. Mater. – 1990. – 24, № 2. – P. 403–408.

70. Thomas G.J., Siegel R.W., Eastmen J.A. Grain boundaries in nanocrystalline Pd: high resolution electron microscopy and image simulation // Scripta Metall. Mater. – 1990. – 24, № 1. – P. 201–206.

71. Mutschele T., Kirchheim R. Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium // Scripta Met. – 1987. – 21, № 2. – P. 135–140.

72. Magnetic properties of nanocrystalline nickel / H.-E. Schaefer, H. Kisker, H. Kronmuller, R. Wurschum // Nanostruct. Mater. – 1992. – 1, № 6. – P. 523–529.

73. Valiev R.Z. Approach to nanostructured solids through the studies of submicron grained polycrystals // Nanostruct. Mater. – 1995. – 6, № 1. – P. 73–82.

74. Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р. Структура и свойства металлических материалов с субмикроструктурной структурой // Физика металлов и металловедение. – 1992. – 73, № 4. – С. 70–82.

75. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Structure and properties of ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. – 1993. – 168. – P. 141–148.

76. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. On the structure, stress fields and energy of non-equilibrium grain boundaries // Acta Metall. Mater. – 1993. – 41, № 4. – P. 1033–1040.

77. Rupp J., Birringer R. Enhanced specific-heat-capacity (cp) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials // Phys. Rev. B. – 1987. – 36, № 15. – P. 7888–7890.

78. Tschope A., Birringer R. On the origin of enhanced specific heat in nanocrystalline platinum // Phil. Mag. Part B. – 1992. – 68. – № 2. – P. 223–229.

79. Novotny V., Meincke P.P.M., Watson J.H.P. Effect of size and surface on the specific heat of small lead particles // *Phys. Rev. Lett.* – 1972. – 28, № 14. – P. 901–903.

80. Gleiter H. Nanocrystalline structures – on approach to new materials? // *Zeitschrift für Metallkunde.* – 1984 – 75, №4. – S. 263–267.

81. Birringer R. Nanocrystalline materials: a first report // *Trans. Japan. Inst. Met. Suppl.* – 1986. – 27. – P. 43–52.

82. Дубров Ю., Большаков В., Волчук В. Пути индентификации периодических многокритериальных технологий. – Saarbrucken, Deutschland: Palmarium Academic Publishing, 2005. – 236 с.

83. Coble R.L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials // *Appl. Phys.* – 1963. – 34, № 6. – P. 1679–1682.

84. Kwarciak J., Pajak L., Lelatko J. Crystallization kinetics of iron-cobalt-silicon-boron (Fe,Co)<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>Bi<sub>3</sub> glasses // *Z. Metallkunde.* – 1988. – 79, № 11. – P. 712–715.

85. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New iron-based soft-magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *J. Appl. Phys.* – 1988. – 64, № 10, part 2. – P. 6044–6046.

86. Носкова Н.И., Пономарёва Е.Т., Мышляев М.М. Строение нанофаз и границ раздела в нанокристаллическом многофазном сплаве Fe<sub>73</sub>Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>i</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub> и в нанокристаллической меди // *Физика металлов и металловедение.* – 1997. – 83, № 5. – С. 73–79.

87. Nanocrystallization and mechanical properties of an amorphous electrodeposited Ni<sub>5</sub>V<sub>25</sub> alloy / Т. Yamasaki, P. Schlofmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino // *Mater. Sci. Forum.* – 1998. – 269–272. – P. 975–980.

88. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищук, В.Е. Борисенко, С.А.Жданок, Н.К. Толочко // Минск: ИЦ БРУ, 2008. – 376 с.

89. Wang J.G., Raj R. Influence of hydrostatic pressure and humidity on superplastic ductility of the /3-spodumene-glass-ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1984. – 67, № 6. – P. 385–390.

90. Суругин А.Г. Кинетика образования малых частиц при объемной конденсации // *Физикохимия нанодисперсных систем.* – М.: Наука, 1987. – С. 15–21.

91. Sutugin A.G., Grimberg A.N., Puchkov A.C. Nucleation in systems with changing temperature and concentration: A microkinetic approach // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1984. – 98. – P. 229–235.

92. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Пер. с англ. под ред. Л. А. Чернозатонского. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

93. Prato M. Fullerene chemistry for materials science applications // *J. Mater. Chem.* – 1997. – 7 (7). – P. 1097–1109.

94. Fleisher R.L. Tracks to Innovation– Nuclear Tracks in Science and Technology. – New York: Springer, 1998. – 210 p.

95. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. Ионно-трековая нанотехнология // *Рос. хим. журн.* – 2002. – 46, № 5. – С. 74–80.