

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

О. В. Саввова,
О. В. Бабіч

ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ
В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності G1 – Хімічні технології та інженерія)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2025

УДК 666.3-1(072)

Саввова О. В. Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії : конспект лекцій для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія / О. В. Саввова, О. В. Бабіч ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025. – 92 с.

Автори:

д-р техн. наук, проф. О. В. Саввова,
канд. техн. наук, доц. О. В. Бабіч

Рецензент

О. І. Пилипенко, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій,
протокол № 5 від 15.11.2024*

© О. В. Саввова, О. В. Бабіч, 2025

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 НАНОМАТЕРІАЛИ В СТРУКТУРІ СУЧАСНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА.....	5
Тема 1.1 Потенціал і тенденції інноваційного розвитку високотехнологічних і традиційних секторів економіки України.....	5
Тема 1.2 Наноматеріали в структурі сучасного матеріалознавства. Історія розвитку наноматеріалів	12
Тема 1.3 Методи конструювання матеріалів і об'єктів на нанорівні.....	26
Контрольні питання.....	34
2 НАНОСТРУКТУРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ.....	36
Тема 2.1 Кластерні структури.....	36
Тема 2.2 Основи технології наноматеріалів.....	52
Тема 2.3 Методи отримання наноматеріалів. Фізичні методи	60
Тема 2.4 Методи отримання наноматеріалів. Хімічні методи.....	72
Контрольні питання.....	78
3 ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОТЕХНОЛОГІЙ У РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ.....	82
Контрольні питання.....	90
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	91

ВСТУП

На сьогодні важливим для визначення нових стратегічних цілей і напрямів ефективного розвитку є впровадження інноваційних матеріалів. Саме сучасна хімічна технологія є потужним фактором науково-технічного прогресу. Без хімічної технології неможливий розвиток паливно-енергетичного комплексу, металургії, транспорту, зв'язку, будівництва, електроніки, медицини, сфери побуту тощо.

Розширення та вдосконалення підготовки магістрантів у напрямку вивчення інноваційних матеріалів та речовин в хімічній інженерії може не тільки забезпечити створення якісної світоглядної бази, але водночас стати чинником успішного виконання інженерних розробок та вирішення технологічних «ноу-хау» в хімічній галузі.

Цей конспект лекцій призначений для поглиблення знань студентів щодо вивчення основних напрямів розвитку інноваційних матеріалів, їхніх видів, властивостей та сфер застосування та є важливою частиною курсу «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії».

З метою полегшення сприйняття матеріалу конспект лекцій розділений на три розділи, які відповідають модулям дисципліни за освітньо-професійною програмою G1 – Хімічні технології та інженерія другого (магістерського) рівня вищої освіти.

1 НАНОМАТЕРІАЛИ В СТРУКТУРІ СУЧАСНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Тема 1.1 Потенціал і тенденції інноваційного розвитку високотехнологічних і традиційних секторів економіки України

*Поняття інноваційності. Історичні форми співвідношення
суспільного відтворення та інновацій*

Інноваційність є визначальною характеристикою сучасних науково-технічних, виробничих, соціально-економічних та усіх суспільних процесів. Від оволодіння інноваційними механізмами розвитку залежить доля України: чи рухатиметься вона в напрямку долучення до розвинених країн, чи залишиться країною на узбіччі науково-технічного та соціального прогресу. Це пов'язано з загальними закономірностями суспільного розвитку, згідно з якими у світі відбувається перехід від переважно відтворювального до інноваційного типу розвитку.

Інноваційність – це не тільки ключ до динамічного розвитку, добробуту, особистого успіху, а й засіб забезпечення суверенітету країни, її конкурентоспроможності у сучасному світі. Саме ці обставини – на тлі того, що Україна за індикаторами інноваційного табло Євросоюзу є інноватором, що тільки формується, – стали об'єктивним підґрунтям для ініціації розробки цього складного питання.

Застосування логіко-історичної методології поряд з низкою загальних і спеціальних методів дослідження дало можливість показати, що людина за своєю сутністю як творець того, чого в природі не існувало (а сюди належить весь суспільний розвиток), є інноватором. Тому перехід до інноваційного типу розвитку має величезне гуманістичне значення. Він є процесом перетворення людини з агента науково-технічного та

соціального прогресу на його дійсний суб'єкт, розгортання творчого потенціалу людини і його реалізації у створенні власного світу. Але перехід до інноваційного типу розвитку відкриває не тільки великі перспективи, а й створює значні ризики для стабільності і збалансованості самого розвитку.

Під інноваціями зазвичай можуть розумітися декілька понять: впровадження нового або значно удосконаленого продукту (товару, послуги) чи процесу; новий метод продажів; новий організаційний метод у діловій практиці, організації робочих місць та зовнішніх зв'язків.

У Законі України «Про інноваційну діяльність» інновації визначено як «новостворені і (або) вдосконалені конкурентоспроможні технології, продукція або послуги, а також організаційно-технічні рішення виробничого, адміністративного, комерційного або іншого характеру, що істотно поліпшують структуру та якість виробництва і (або) соціальної сфери».

Для пояснення поняття інновації Йозеф Шумпетер, із іменем якого пов'язують розроблення поняття «економічна інновація», використовував термін «здійснення нових комбінацій». Він писав, що «форма та зміст розвитку в нашому розумінні в такому випадку задаються поняттям здійснення нових комбінацій». Це поняття охоплює п'ять таких випадків:

- 1) виготовлення нового, тобто ще невідомого споживачам блага або створення нової якості того чи іншого блага;
- 2) упровадження нового, тобто в галузях промисловості ще практично невідомого, методу (способу) виробництва, основою якого не обов'язково є нове наукове відкриття і який може полягати також у новому способі комерційного використання відповідного товару;
- 3) освоєння нового ринку збуту, тобто такого ринку, на якому нова галузь промисловості цієї країни досі ще не була представлена незалежно від того, існував цей ринок раніше чи ні;

4) одержання нового джерела сировини або напівфабрикатів незалежно від того, чи існувало це джерело раніше, чи його просто не брали до уваги або воно вважалося недоступним, чи воно тільки ще має бути створеним;

5) проведення відповідної реорганізації, наприклад, забезпечення монопольного стану (шляхом створення тресту) або підлив монопольного стану іншого підприємства.

Тенденції інноваційного розвитку високотехнологічних секторів економіки України

Біотехнології. Сфера біотехнологій є плацдармом для інвестицій у майбутнє та формування біоекономіки. Основними напрямками розвитку сучасних біотехнологій вважаються: біологічні макромолекули, їхнє конструювання та перетворення; клітинні та тканинні культури та їхнє конструювання; біоінформатика; нанобіотехнології, що застосовуються в медицині, фармацевтичній і біотехнологічній промисловості, біоенергетиці та сільському господарстві. Застосовування біотехнологій дозволяє вирішувати багато проблем нашого часу, зокрема пов'язаних із діагностикою та лікуванням рідкісних або небезпечних хвороб; недостатністю харчового забезпечення; запобіганням забрудненню навколишнього середовища тощо.

Розвиток сфери нанотехнологій та наноматеріалів. На сьогодні саме нанотехнології стають з'єднуючою ланкою між іншими революційними технологічними напрямками, які виникли за останні 20–30 років: комп'ютерною революцією останньої третини XX століття, біотехнологічною революцією останнього десятиліття минулого століття та бурхливим прогресом когнітивної науки на початку XXI століття. Конвергенція чотирьох революційних науково-технологічних напрямків, а

саме: N – нанотехнологій; В – біотехнологій; І – інформаційно-комунікаційних технологій та С – когнітивних наук (конвергенція NBIC-технологій), та розвиток кожного з них дозволяє одержати якісно нові можливості для усіх сфер суспільного життя. Термін «наноматеріали» охоплює велику групу різних матеріалів (наноструктурні, нанофазні, нанопоруваті, нанокомпозитні, а також нанопорошки, нанотрубки, нанокапсули, нановолокна, наночастинки, наноплівки тощо), одержаних з використанням нанотехнологій. Наноматеріали створюються і реалізуються виробникам кінцевої продукції в усіх індустріальних секторах економіки.

В Україні проблемам розвитку нанотехнологій та створенню нових матеріалів приділяється значна увага. За останні роки було започатковано низку програм та ініційовано дослідницькі проєкти з розвитку вітчизняної нанотехнологічної сфери. Проте на сьогодні в Україні немає єдиного рамкового нормативно-правового документа, який визначав би основні параметри, цілі та напрями розвитку нанотехнологічної сфери. Крім того, вітчизняне інституційне середовище розвитку нанотехнологій характеризується браком єдиного постійно діючого державного органу, відповідального за забезпечення спадкоємності етапів і довгострокове функціонування на цій основі наноіндустрії в Україні.

Розбудова «зеленої економіки» як основа інноваційного розвитку. Продовження економічного розвитку без кардинальної зміни сучасної економічної моделі призведе до розгортання екологічних загроз та унеможливить процес сталого розвитку. Для кардинального покращення основних параметрів функціонування вітчизняної економіки та її переходу на «зелену» траєкторію розвитку потрібно зосередитись на підтримці таких інноваційних пріоритетів, необхідний потенціал розвитку яких Україна наразі має. Розглянемо складові цих пріоритетів більш детально.

Першим пріоритетом є підвищення енергетичної продуктивності, до якого належать:

- розвиток нанотехнологій у сфері альтернативної енергетики й нанофізики;
- розроблення матеріалів для сонячних батарей, компонентів ядерних реакторів, кабелів для систем транспортування та передачі електроенергії, матеріалів для контейнерів з радіоактивними відходами й відходами спалювання викопного палива, нанокомпозитів твердих речовин з підвищеною здатністю для акумулювання водню і високою провідністю іонів;
- розвиток альтернативних джерел енергії (зокрема – ядерної енергетики), створення більш ефективних методів обробки, транспортування і поховання радіоактивних відходів та використання природного урану;
- розроблення устаткування для реакторів на швидких нейтронах, які відтворюють у процесі роботи ядерне паливо, що дозволить підвищити ефективність використання ядерних ресурсів;
- проведення досліджень, орієнтованих на підвищення безпеки функціонування об'єктів ядерної енергетики;
- розроблення нових енергозберезувальних технологій, включно з високоефективними мініенергетичними установками та енергозберезувальними способами передавання енергії, новими поколіннями генераторів гідро- та атомної енергії;
- розвиток ефективних технологій використання сонячної та вітрової енергії;
- розроблення та удосконалення засобів і систем контролю за використанням електричної та теплової енергії.

Другий пріоритет орієнтований на ефективне запобігання викидам та очистку води й повітря, зокрема за рахунок:

- використання фільтрів на основі мікро- і наномембран, зокрема шляхом розширення використання фільтрів із нановолокон і нанотрубок, що демонструють високу ефективність під час очищення води, а також застосування покриття з наноструктурованих матеріалів, здатних до самоочищення під дією сонячного випромінювання;
- забезпечення модернізації існуючих та розроблення нових поколінь засобів транспорту і зв'язку.

Третій пріоритет спрямовано на покращення матеріальної (неенергетичної) продуктивності:

- застосування інновацій у галузі нанотехнологій, які дозволять суттєво скоротити обсяг використовуваних матеріалів, зокрема за рахунок зростання міцності й твердості наноструктурованих металів, застосування нанопорошків тощо;
- розроблення принципово нових матеріалів із комплексом заданих властивостей, що вимагають мінімальної обробки та є екологічно чистими;
- створення новітніх технологій поглибленої переробки вичерпних ресурсів та вторинної сировини;
- розробка сучасних конструкційних матеріалів із підвищеним терміном експлуатації.

Четвертий пріоритет спрямований на підвищення продуктивності сільськогосподарських земель та передбачає:

- розвиток досліджень у галузі агробіотехнології (селекція / виведення високопродуктивних порід сільськогосподарських тварин та сортів рослин з високою врожайністю, стійких до впливу різних негативних факторів і створення систем біозахисту та засобів охорони навколишнього середовища);

- розроблення нанотехнологічних захисно-стимулюючих сумішей для насіння рослин та прогресивних систем відгодівлі худоби;
- розвиток екологічно орієнтованих систем агрогосподарювання, зокрема ґрунтозахисних систем обробки, технологій сучасного органічного землеробства;
- розроблення новітніх видів машин, обладнання й технологій для тваринництва і рослинництва, які забезпечать більш високий техніко-технологічний рівень агровиробництва, скорочення викидів, скидів, забруднення, недопущення деградації земель тощо.

Останній та не менш вагомий пріоритет відповідає за екологічну ефективність:

- розвиток нанотехнологій, орієнтованих на ефективне збирання та запобігання скиду забруднюючих речовин в навколишнє середовище і якісного очищення води й повітря (наприклад, застосування керамічних мембран);
- використання сучасних приладів та систем контролю й вимірювання стану навколишнього природного середовища.

Ухвалення та цілеспрямована реалізація в Україні «зеленого» курсу здатні суттєво покращити ситуацію, але очікувані результати залежать від того, наскільки дієвою і навіть агресивною буде політика у цій сфері. Особливо актуальним в умовах початкового формування вітчизняної нанотехнологічної сфери та неналагодженого процесу виробництва нанотехнологічної продукції є інструмент державного замовлення.

*Академічна наука у генеруванні інноваційної діяльності
в національній економіці*

Не менш актуальною є розробка принципово нових матеріалів з комплексом заданих експлуатаційних властивостей, що вимагають

мінімальної обробки та є екологічно чистими. Серед таких матеріалів найважливішими є нові покоління композиційних і керамічних матеріалів, термопластів, каталізаторів, аморфних металів і сплавів, надтвердих матеріалів, надпровідників та нелінійного оптичного скла. Важливо враховувати, що у найближчі роки можливе зменшення виробництва й експорту металів, тому необхідно концентрувати зусилля на розробці нових перспективних нетрадиційних матеріалів. В Україні перспективними розробками в цій галузі займаються установи НАН України, серед яких необхідно виділити: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля, Інститут монокристалів та інші наукові установи.

Тема 1.2 Наноматеріали в структурі сучасного матеріалознавства

Історія розвитку наноматеріалів

Є відомості, що вже в IV ст до нашої ери римські скловари робили скло, що містило наночастинки металів. Величезна різноманітність прекрасних вітражів в середньовічних храмах також пояснюється наявністю металевих наночастинок у склі.

Нанотехнології досить швидко увійшли в науковий світ і завдяки своїм унікальним властивостям набули застосування майже в усіх галузях виробництва та промисловості, починаючи від військових потреб (матеріали, що роблять літаки невидимими для радіолокації, бронежилети тощо), електроніки (підвищення інтеграції електронних компонент, нові матеріали з підвищеними характеристиками стійкості до температури, збереженням своїх структурних, діелектричних, електрофізичних і магнітних властивостей); розроблення нових сенсорів: газу, тиску і випромінювання (з широким діапазоном хвиль) на основі мембран з

атомарною товщиною), машинобудування (стійкі до спрацювання, антикорозійні, захисні матеріали), будівництва (полегшені конструкції будівель), сонячної, космічної, медичної галузей та закінчуючи побутом (нанопокриття для збереження чистоти вікон; незабруднювальний та водонепроникний одяг).

Розвиток нанотехнологій починається з 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл та Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти. Пізніше, в 1959 році, американський фізик Річард Фейнман (лауреат Нобелівської премії з фізики, 1965 р.) уперше опублікував працю, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу – море місця». У 1974 році японський фізик Норіо Танігучі ввів термін «нанотехнологія», запропонувавши описувати ним механізми розміром, меншим за один мікрон. Німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Рорером був створений сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ), що дозволив маніпулювати речовиною на атомному рівні (1981 р.), за що вони і отримали Нобелівську премію. Пізніше у 1986 році сканувальний атомно-силовий (АСМ) мікроскоп розширив типи досліджуваних матеріалів.

У 1985 році Роберт Керл, Харольд Крото та Річард Смоллі відкрили новий клас сполук – фулерени (Нобелівська премія, 1996 р.).

На три роки пізніше незалежно один від одного французький та німецький вчені Альбер Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО) (Нобелівська премія з фізики, 2007 р.), після чого магнітні наноплівки і нанодроти почали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО стало основою для розвитку спінтроники. З 1997 року компанія ІВМ у промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади – голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО розмірами $10 \div 100$ нм.

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Ііджимою.

У 1998 році було вперше створено транзистор на основі нанотрубок Сізом Деккером (голландський фізик). А у 2004 році він з'єднав вуглецеву нанотрубку з ДНК, уперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

За дослідження властивостей графену (відкритий у 2004 р.) А. К. Гейму та К. С. Новосьолову у 2010 р. присуджена Нобелівська премія з фізики. Відомі фірми IBM та Samsung фінансують наукові проєкти з метою розроблення нових електронних пристроїв, що змогли б замінити кремнієві технології.

Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів

Нанотехнології (НТ) (грецьке слово «nannos», що означає «карлик») – це сукупність методів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою отримання наперед заданих властивостей.

До нанотехнологій належать технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, розмір яких обчислюється у *нанометрах* ($1\text{ нм} = 10^{-9}$ метра), а також здійснювати їхню інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу. Нанотехнології містять: атомне сполучення молекул, локальну стимуляцію хімічних реакцій на молекулярному рівні тощо. Процеси, які відбуваються у нанотехнології підлягають законам квантової механіки.

На сьогодні основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, наноелектроніка, мікроелектромеханічні системи і нанобіотехнології.

До завдань НТ належать:

- одержання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;
- застосування наноматеріалів за певним призначенням з урахуванням їхньої структури та властивостей;
- контроль (дослідження) структури та властивостей наноматеріалів як під час їх отримання, так і в період їх застосування.

Існує два основні підходи до нановиробництва: *згори вниз* та *знизу вгору*. Технологія згори вниз полягає у подрібненні матеріалу, що має великі розміри (масивний матеріал), до нанорозмірних частинок. У разі підходу знизу вгору, навпаки, продукти нановиробництва створюються шляхом вирощування (створення) їх з елементів атомного та молекулярного масштабів.

Виробництво на нанорівні відоме як нановиробництво – передбачає масштабні заходи, надійного та економічно-ефективного виробництва нанорозмірних матеріалів, конструкцій, пристроїв і систем. Воно передбачає дослідження, розроблення та інтеграцію технологій згори вниз і більш складну – знизу вгору або процеси самоорганізації.

Наноматеріали (далі НМ) – це дисперсні або масивні матеріали (структурні елементи – зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм і такі, що мають якісно нові властивості, функціональні й експлуатаційні характеристики, які проявляються внаслідок наномасштабних розмірів.

Об'єкти із розмірами в межах 1–100 нм прийнято вважати *нанооб'єктами*, але такі обмеження є досить умовними. Ці розміри можуть стосуватися як усього зразка (нанооб'єктом є весь зразок), так і його структурних елементів (нанооб'єктом є його структура).

Основні переваги нанооб'єктів і НМ полягають у тому, що через малі розміри в них проявляються нові особливі властивості, не характерні цим

речовинам у масивному стані.

Наносистема – матеріальний об'єкт у вигляді упорядкованих чи самовпорядкованих, пов'язаних між собою елементів із нанометричними характеристичними розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкта нових властивостей, що з'являються у вигляді квантово-розмірних, синергетично-кооперативних, «гігантських» ефектів та інших явищ і процесів.

Наносистемна техніка – повістю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально закінчені системи та пристрої, характеристики яких кардинальним чином відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених за традиційними технологіями.

Нанодіагностика – сукупність спеціальних методів досліджень, спрямованих на вивчення структурних, морфолого-топологічних, механічних, електрофізичних, оптичних, біологічних характеристик наноматеріалів і наносистем, аналіз нанокількості речовини, вимірювання метричних параметрів із наноточністю.

Нанотехніки – машини, механізми, прилади, пристрої, матеріали, створені з використанням нових властивостей та функціональних можливостей систем під час переходу до наномасштабів характеризуються раніше недосяжними і масогабаритними енергетичними показниками, техніко-економічними параметрами чи функціональними можливостями.

Класифікація наноматеріалів

На сьогодні існує кілька підходів до класифікації наноматеріалів: за геометричними параметрами їхньої структури; за складом, розподілом і формою структурних складових; за фізичним принципом; за походженням й топологією тощо. Властивості наноматеріалів визначаються їх

структурою, для якої характерна велика кількість меж поділу (межі зерен і потрійних стиків – ліній стикання трьох зерен). Вивчення структури є одним із найважливіших завдань наноструктурного матеріалознавства. Основний елемент структури – зерно або кристаліт.

Класифікація за розміром. Одним з найпоширеніших є геометричний принцип. Цей підхід важливий не тільки з формальної сторони, але також пов'язаний з тим, що геометричні параметри наноматеріалів суттєво впливають на їхні властивості. Згідно з геометричним принципом, нанооб'єкти можна класифікувати з різних точок зору. Одні дослідники пропонують характеризувати мірність об'єкта кількістю вимірів, у яких об'єкт має макроскопічні розміри. Інші беруть за основу кількість наноскопічних вимірів.

За розмірною ознакою нанооб'єкти поділяють на чотири типи: нульвимірні (0D), одновимірні (1D), двовимірні (2D) та тривимірні (3D).

Нанооб'єкти нульвимірні (0D) – це наночастинки (кластери, колоїди, нанокристали та фулерени), що містять від декількох десятків до декількох тисяч атомів, згрупованих у зв'язки або ансамблі у формі клітини. У цьому випадку частинка має нанометрові розміри в усіх трьох напрямках.

Наночастинка – це нульвимірний нанооб'єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини (до 100 нм). Зазвичай наночастинки мають сферичну форму, і якщо вони мають яскраво виражене упорядковане розміщення атомів (чи іонів), то їх називають *нанокристалітами*. Наночастинки з вираженою дискретністю енергетичних рівнів часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами», найчастіше вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів.

Нанооб'єкти одновимірні (1D) – вуглецеві нанотрубки, нановолокна, нанострижні та нанодроти, тобто циліндричні об'єкти з одним виміром в декілька мікрон і двома нанометровими. У цьому випадку один

характерний розмір об'єкта принаймні на порядок перевищує два інші.

Нанооб'єкти двовимірні (2D) – покриття або плівки товщиною декілька нанометрів на поверхні масивного матеріалу (підкладці). У цьому випадку лише один вимір – товщина має нанометрові розміри, два інші є макроскопічними.

Нанооб'єкти тривимірні (3D) – нанокристалічні покриття та нанокомпозити.

Класифікація за Зігелем є найбільш загальною з наявних у літературі класифікацій наноструктур (рис. 1.1).

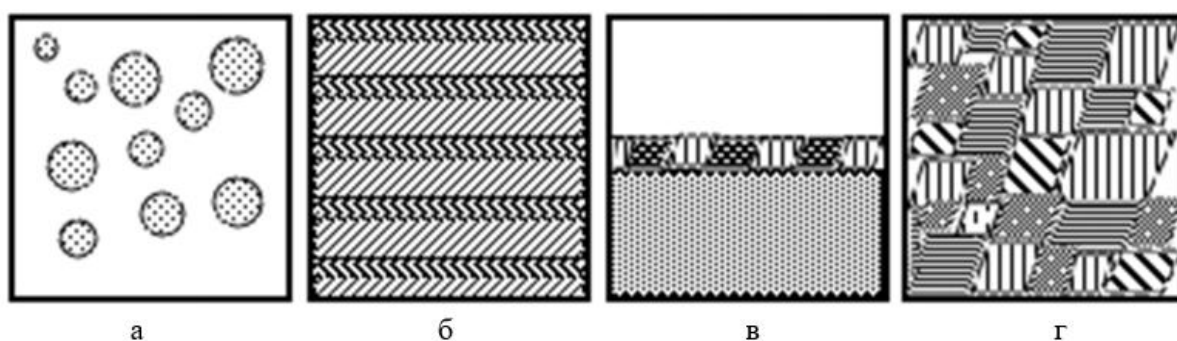


Рисунок 1.1 – Класифікація наноматеріалів за Р. Зігелем:

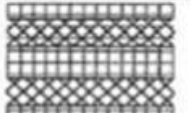
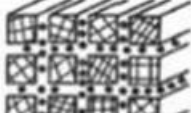
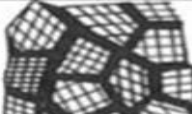
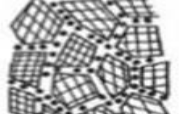
а – атомні кластери та наночастинки; б – багатошаровий матеріал;

в – наноструктурне покриття; г – об'ємні наноструктурні матеріали

Наноструктури, що належать 0D – це системи ізольованих одна від одної наночастинок. Для 1D характерна наявність контактів між наноблоками в одному виділеному напрямку. Не має значення розмір блоків у двох інших вимірах – це можуть бути «нескінченні» шари нанометрової товщини (багатошарові монокристалічні наноплівки), або частинки нанометрових розмірів (однак не контактуючі одна з одною у цих напрямках). Наноструктури 2D, навпаки, характеризуються наявністю наноконтактів у двох вимірах (приклад: одношарові плівки, побудовані з розупорядкованих наноблоків). Нарешті, 3D – це тривимірні наноструктури, у яких наночастинки дотичні одна до одної у всіх трьох

вимірах. Ця класифікація є досить корисною для того, щоб ясніше уявити собі завдання структурного аналізу нанокристалічних матеріалів, характеру їх стикування, взаємних орієнтаційних співвідношень, типу й структури міжблокових границь). Однією з найпоширеніших класифікацій для наноматеріалів є відома класифікація Г. Глейтера (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Класифікація матеріалів за структурою та хімічним складом

Форма кристалів	Склад кристалів	Склад границь і кристалів	Кристаліти дисперговані у матриці різного складу
Шарувата			
Волокниста			
Рівновісна			

Глейтер запропонував розділити наноматеріали на три категорії. *Перша категорія* містить матеріали у вигляді нанорозмірних частинок, тонких волокон і плівок, які ізольовані, нанесені на підложку або впроваджені в матрицю. *Друга категорія* містить матеріали, у яких наноструктура обмежується тонким поверхневим шаром масивного матеріалу. *Третя категорія* містить масивні матеріали з наноструктурою, які можна розділити, зі свого боку, на два класи.

До першого належать матеріали, атомна структура та/або хімічний склад яких змінюються у об'ємі матеріалу на атомному рівні. Наноматеріали другого класу складаються з нанорозмірних блоків (кристалітів), які можуть відрізнятися атомною структурою, кристалографічною орієнтацією чи хімічним складом, а також із ділянок між сусідніми блоками (межі зерен).

Таким чином, ці матеріали є структурно неоднорідними на відміну від матеріалів першого класу – структурно однорідних. За хімічним складом, атомною структурою, формою й розміром кристаліти, як і границі розділу, можуть відрізнятися, і ця відмінність значно впливає на властивості наноструктурних матеріалів у цілому. За формою кристалітів наноструктурні матеріали діляться на шаруваті, волокнисті й рівновісні, для яких товщина шару, діаметр волокна або зерна менше за деяке значення, наприклад, 100 нм.

За хімічним складом кристалітів можна виділити чотири групи наноструктурних матеріалів. До найбільш простого випадку з однаковим хімічним складом кристалітів і меж розділу належать, наприклад, шаруваті полікристалічні полімери або чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою першої групи. До другої групи належать наноструктурні матеріали з кристалітами, що мають різний хімічний склад, наприклад багат шарові структури. У матеріалах третьої групи відрізняється хімічний склад зерен і границь розділу. Матеріали, у яких нанорозмірні виділення (шари, волокна або рівновісні кристаліти) дисперговані в матрицю іншого хімічного складу, утворюють четверту групу. До цієї групи входять дисперсно-зміцнені сплави. Двобазисна класифікація нанорозмірних структур (далі НРС) подана на рисунку 1.2.

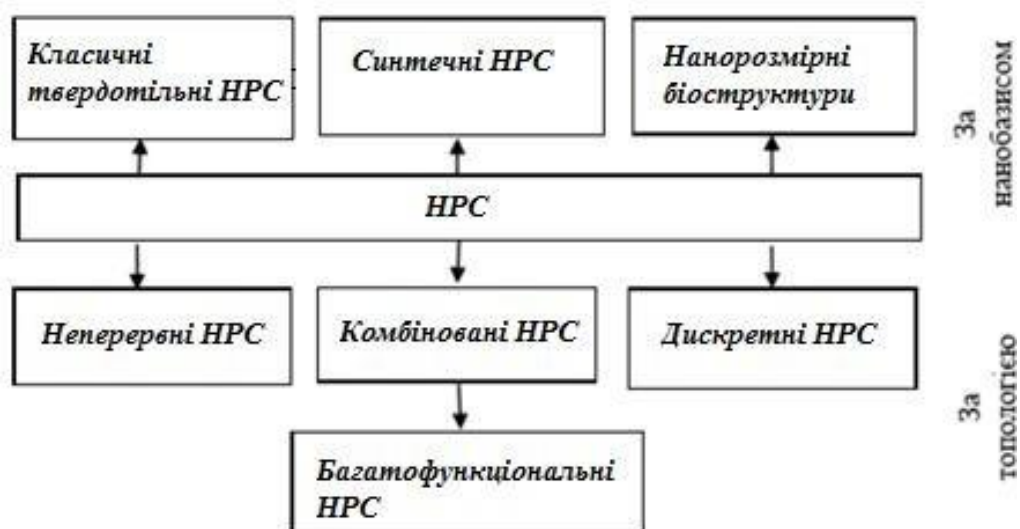


Рисунок 1.2 – Схема класифікації нанорозмірних структур

Один напрям класифікації (за нанобазисом) відображає відмінність походження наноструктур, інший (за топологією) ділить наноструктури за неперервністю. Докладніше ці напрями показано в таблицях 1.2 і 1.3.

Таблиця 1.2 – Класифікація структур за нанобазисом

«Класичні твердотільні» НРС	Синтетичні НРС	Нанорозмірні біоструктури
Наночастки; Нанотрубки; Металеві, напівпровідникові плівки; Діелектричні тонкі плівки; Квазіодновимірні провідники Квазінульвимірні металеві, напівпровідникові, діелектричні об'єкти; Нанокристали	Нанополімери; Синтетичні нановолокна; Синтетичні тонкі плівки; Наноколоїди; Нанокристали; (каучук, келар, тефлон тощо)	Біомолекулярні комплекси; Модифіковані віруси; Органічні наноструктури

Таблиця 1.3 – Класифікація структур за топологією

Неперервні, квазінеперервні НРС	Дискретні, квазінульвимірні НРС	Комбіновані НРС
Квазітривимірні; Квазідвовимірні; Квазіодновимірні	Наночастки; Квантові точки; Квантові ями; Нанорозмірні точкові дефекти; Елементи періодичних структур	Гетерогенні структури; Періодичні багатокомпонентні структури; Багатооб'єктні складні структури (фрактальні)

У звіті ISO/TR 11360:2010 для класифікації обрано систему «класифікацій не дерево», яка найчастіше використовується в науці й техніці. У цьому окремому випадку автори звіту дали їй назву «нанодерево». Здійснення за такою системою класифікації (систематизації) та створення узагальнювальних понять (категорій) забезпечують логічну ієрархію між різними секторами номінальних показників розглянутого продукту. У результаті класифікації наноматеріалів можна чекати такого розміщення наявних у нанотехнології понять за відповідними категоріями, яке, по-перше, ідентифікувало б ці поняття й, по-друге, виразно показало б співвідношення між ними. Запропонована методологія класифікації наноматеріалів сумісна зі структурою словників серії ISO/TS 80004.

Для створення системи класифікації наноматеріалів потрібно було вибрати базові критерії оцінювання таких матеріалів. Першою гілкою у системі класифікації «нанодерево» було обрано розмір наноматеріалів, оскільки саме цей критерій є першою ознакою наноматеріалу і впливає на формування різних його властивостей (рис. 1.3). Класифікація у другій гілці здійснюється за будовою (внутрішньою та поверхневою структурою) наноматеріалів. Третя гілка бере до уваги хімічну природу наноматеріалів, що є важливим кроком на шляху їх ідентифікації. Завершує нанодерево гілка властивостей наноматеріалів.

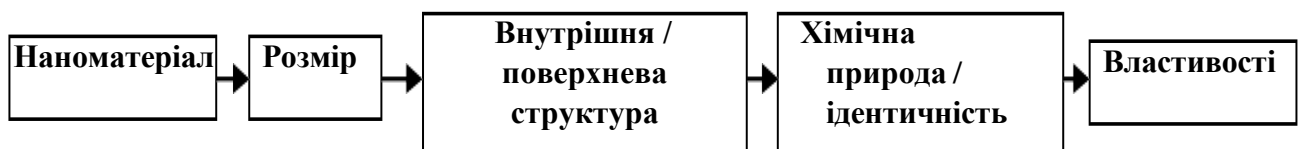


Рисунок 1.3 – Спрощена схема будови нанодерева

На рисунку 1.4 наведено схему, у якій окремі фрагменти класифікації. У гілці з критерієм «розмір» (рис. 1.4) наноматеріали розбито

на три категорії: за розмірністю 1D (тільки один розмір об'єкта відповідає наношкалі), 2D та 3D (відповідно два й три розміри за наношкалою). У гілці з критерієм «внутрішня і поверхнева структура» наноматеріали поділено на об'єкти й наноструктурні матеріали. Усі вони можуть мати розміри з будь-якої категорії. Об'єкти й наноструктурні матеріали, які чітко належать до відповідних розмірних та структурних категорій (табл. 1.4), утворюють окрему гілку нанодерева.

Дискретно-компонентні об'єкти – матеріальні тіла, що існують самостійно. Багатокомпонентні нанооб'єкти складено з окремих, іноді навіть не пов'язаних між собою однакових елементів або з поєднаних елементів, які відрізняються один від одного.

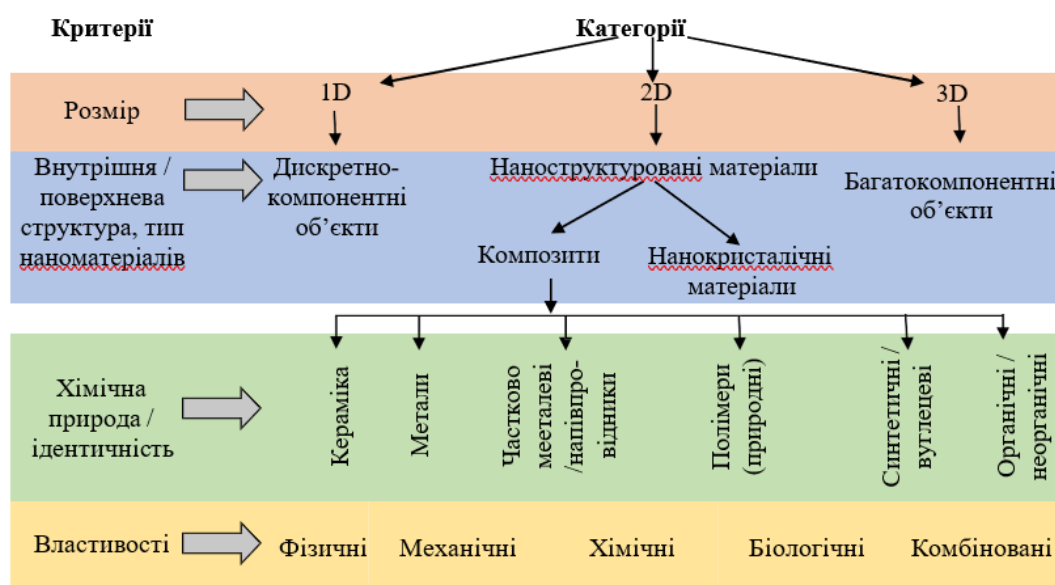


Рисунок 1.4 – Критерії та категорії наноматеріалів

Наноструктурним є матеріал, який містить структурні нанорозмірні елементи. До наноструктурних матеріалів належать прості випадкові композиції нанооб'єктів, такі як агрегати й агломерати, або впорядковані композиції, такі як кристали фулеренів чи вуглецеві нанотрубки, а також нанокомпозити з нанооб'єктами у вигляді домішок у твердій матриці. Стандарт ISO/TS 80004-1:2010 пропонує схему поділу наноматеріалів на нанооб'єкти й наноструктурні матеріали, яку наведено на рисунку 1.5.

Таблиця 1.4 – Належність нанооб'єктів і наноструктурних матеріалів до відповідних категорій

Категорії	Розмірність 1D	Розмірність 2D	Розмірність 3D
Дискретно-компонентні нанооб'єкти	Наношари й наноплівки, нанопластинки	Нановолокна, нанотрубки, нанострижини, нанодріт	Наночастинки, нанокапсули, квантові точки, дендримери, фулерени, алмазоїди, нанооніони
Багатокомпонентні нанооб'єкти	Наношари й наноплівки, нанопластинки	Нановолокна, нанотрубки, нанострижини, Нанодроти	Наночастинки, капсульовані наночастинки
Наноструктурні матеріали	Наноккомпозити (наприклад, наноглинисті композити)	Наноккомпозити (наприклад, композитні нанотрубки)	Масивні нанопоруваті матеріали, нанокристалічні матеріали. наноккомпозити



Рисунок 1.5 – Схема розподілу наноматеріалів

У гілці з критерієм «хімічна природа / ідентичність» наноматеріали поділено на металеві, керамічні, полімери (синтетичні або природні), сполуки на основі металів (напівпровідники), вуглецеві та органічні / неорганічні. Таким чином, наведені три гілки класифікації переконливо свідчать про те, що, на відміну від традиційних матеріалів, на властивості яких впливають два чинники – структурна й хімічна природа або тип сполуки, на загальні властивості наноструктурних матеріалів впливає ще й третій – розмірний чинник, і в більшості випадків він є визначальним. У гілці з критерієм «властивості» наноматеріали класифіковано за фізичними, механічними, хімічними, біологічними та

комбінованими властивостями. Ці категорії поділяють на підкатегорії – типи показників властивостей. Класифікація наноматеріалів значною мірою відповідає правилам класифікування елементів (об'єктів) тієї чи іншої множини у природничих і технічних науках.

Особливі властивості наноматеріалів

У макромасштабі хімічні й фізичні властивості матеріалів не залежать від розміру, але під час переходу до наномасштабу все змінюється, зокрема колір матеріалу, точка плавлення й хімічні властивості. У нанокристалічних матеріалах істотно змінюються механічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними. Твердість нанокристалічного нікелю під час переходу до нанорозмірних розмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягування зростає у 5 разів. Температура плавлення кластерів (більше 1 000 атомів) золота стає такою самою, як і для об'ємного золота. Додавання наноструктурованого алюмінію в ракетне паливо дуже змінює його швидкість згоряння. Теплопровідність моторного мастила істотно зростає у разі додавання багат шарових вуглецевих нанотрубок. Так, у нанокристалічних і нанопоруватих матеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто частка атомів, що перебувають у тонкому (~ 1 нм) приповерхневому шарі. Це приводить до підвищення реакційної здатності нанокристалів, оскільки атоми, що знаходяться на поверхні, мають ненасичені зв'язки на відміну від тих, що знаходяться в об'ємі, які пов'язані із сусідніми атомами. Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. В цілому в нанокристалах спостерігається помітна зміна теплових властивостей, що пов'язано зі зміною характеру теплових коливань атомів. У феромагнітних наночастинках зі зменшенням розміру нижче за деяке критичне значення для

системи стає енергетично не вигідним стан розбиття на домени. У результаті наночастинки перетворюються з полідоменних на однодоменні і набувають особливі магнітні властивості.

Тема 1.3 Методи конструювання матеріалів і об'єктів на нанорівні. Технології формування поверхневих шарів з атомарної точністю

Спадні та висхідні підходи

У практиці нанотехнологічного виробництва можлива реалізація двох підходів – висхідного та спадного. *Спадний підхід* у нанотехнології заснований на тому, що для отримання наноструктур використовують вихідні масивні матеріали або покриття (рис. 1.6, а). Послідовне зменшення розмірів вихідних об'єктів різними видами обробки дозволяє отримувати кінцеві вироби з нанометровими параметрами.

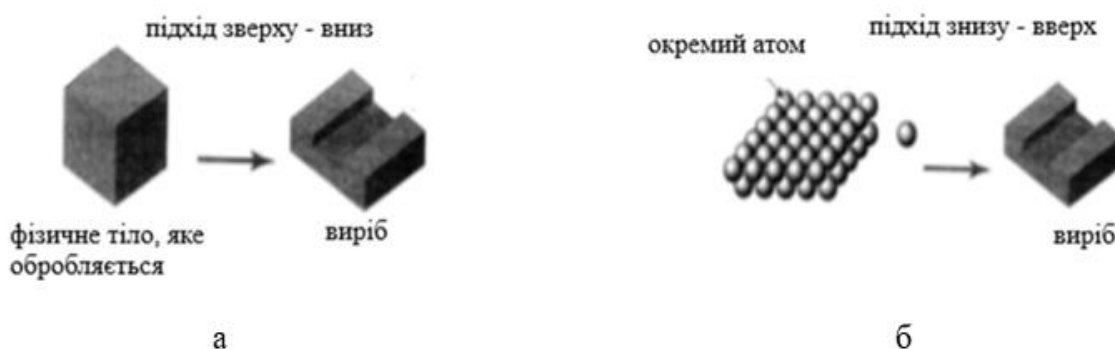


Рисунок 1.6 – Підходи наномонтажу для отримання необхідного виробу

Прикладом *низхідної технології* є традиційна мікроелектронна технологія літографії, яка заснована на впливі променя на напівпровідникову заготовку та формуванні заданої конфігурації мікросхеми.

У разі *висхідного підходу* (рис. 1.6, б) отримання необхідних об'єктів, пристроїв та матеріалів з наперед заданими властивостями реалізується шляхом послідовного керованого «нарощування» з окремих атомів і молекул. Тобто створення необхідної «конструкції» здійснюється безпосередньо з елементів нижчого порядку – атомів, молекул та їхніх структурних груп, що розташовуються в необхідному порядку з метою «вибудовування» впорядкованої структури, що дозволяє досягти граничних характеристик технології на сучасному рівні знань. Цей підхід можна реалізувати різними методами – атомно-молекулярним складанням за допомогою сканувально-зондувальної мікроскопії, самоорганізацією і самозбиранням кластерних структур. Цю технологію можна подати як безвідходний молекулярний дизайн виробу. Незважаючи на низьку продуктивність, яка пов'язана з недостатньою технічною «майстерністю», висхідний підхід є більш перспективним – за ним майбутнє нанотехнологій.

Елементарні об'єкти і методи нанотехнологічного конструювання

Елементарними об'єктами нанотехнології (наномасштабні, нанорозмірні елементи), що дозволяють штучно конструювати функціональні матеріали з наперед заданими структурою та властивостями, тобто реалізувати нанорівневий етап інтегрованих генеративних технологій, є атоми, молекули, атомні кластери і частинки, нанопорошки, наносарові покриття, нанотрубки, фулерени, квантові ями, дроти й точки. Використання зазначених прецизійних елементарних об'єктів дозволяє за допомогою певних механізмів з високою точністю створювати послідовним нарощуванням вироби для застосування в різних сферах, що становить суть генеративних методів нанотехнологічного виробництва.

Для переходу від мікро- до нанотехнологій виробництва матеріалів і виробів на їхній основі недостатньо тільки зменшення розмірів елементів. Необхідним також є досягнення прецизійності у виготовленні, тобто створення методик маніпуляції елементарними об'єктами нанотехнологій з метою отримання виробів із наперед заданими функціональними властивостями. Унікальне рішення проблеми маніпулювання індивідуальними атомами та молекулами для виробництва нарощуванням продуктів із заданою атомарною структурою запропонував американський футуролог Ерік Дрекслер (1986 р.). Згідно з його ідеєю, для здійснення атомно-молекулярного складання необхідний робот-складальник (асемблер) – молекулярна машина, яка може бути запрограмована будувати практично будь-яку молекулярну структуру або пристрій з більш простих хімічних будівельних блоків, тобто поатомним складанням (рис. 1.7).

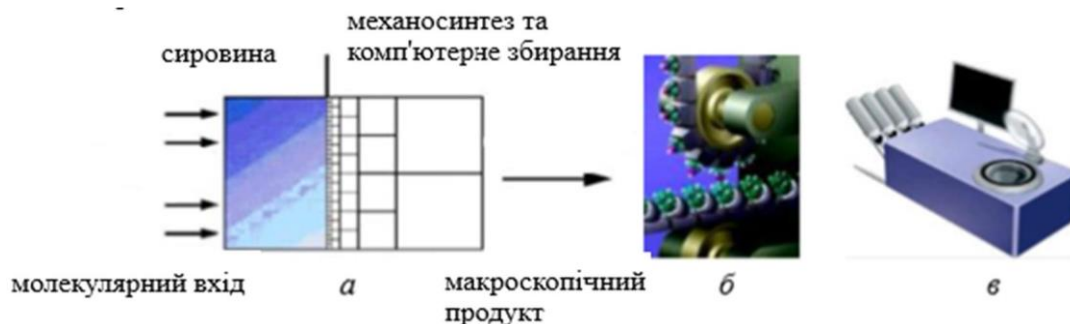


Рисунок 1.7 – Атомно-молекулярне збирання виробів за допомогою асемблера:

а – схема процесу генеративної збирання продукції на нанорівні;

б – передбачувана виробнича лінія наноформування;

в – можливий вид нанофабрик

Однією з причин неможливості реалізації цієї ідеї на сучасному етапі є наявність інтерфейсу «людина – комп'ютер – маніпулятор», тому сама процедура складання не може бути автоматизована на нанорівні. На сьогодні процес конструювання нарощуванням структур за допомогою маніпуляції

окремими атомами (механосинтез) можливий за допомогою сканувально-зондувальних мікроскопів (СЗМ) – основного інструмента дослідження нанорозмірних структур. Для реалізації атомного збирання за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (СТМ) здійснюють перехід роботи мікроскопа з режиму зчитування зображення (низькі значення тунельного струму та різниці потенціалів, досить велика відстань від вершини вістря зонда до поверхні) в режим взаємодії (маніпуляції), який супроводжується зменшенням відстані між зондом і атомом, обраним для переміщення. Адсорбовані на поверхні матеріалу атоми можна таким методом перегрупувати та поатомно будувати на поверхні різні наноструктури. Унікальні можливості СТМ для атомного збирання можуть бути використані в мікроелектроніці, для запису інформації на носій та її зчитування, під час складання самовідтворюваних біологічних об'єктів або унікальних «наноелектронних схем» штучного інтелекту, для створення квантових структур, що становлять інтерес для фундаментальних досліджень.

Поняття самозбирання і самоорганізації

Досить перспективними та реальними для практичного застосування є технології створення нанооб'єктів за принципом нарощування «знизу – вгору», засновані на явищі самозбирання і принципі самоорганізації. Під *самозбиранням* (self-assembly) розуміють здатність атомів і молекул за певних умов мимовільно з'єднуватися в наперед задані молекулярні утворення. Принцип самоорганізації передбачає колективну взаємодію атомів зі створенням складних впорядкованих структур на більш високому ієрархічному рівні організації, ніж той, який спостерігався у вихідної системи.

Самоорганізація передбачає взаємодію та інтеграцію, що обумовлюють колективну поведінку. На відміну від постадійних методів організації системи у разі поатомного збирання, в цьому випадку вплив

спрямований не на конкретну частку (атом), а на їхню загальну поведінку. Необхідну структуру не потрібно вибудовувати «вручну», поміщати нанооб'єкти в необхідні точки простору один за іншим, оскільки створюються такі умови, за яких нанооб'єкти самостійно і одночасно вибудовують визначені структури.

«Самодовільність» ініціюється технологом за рахунок певного впливу на систему – гравітаційного, електричного або магнітного, капілярних сил, ефектів змочування та інших відомих прийомів (рис. 1.8).

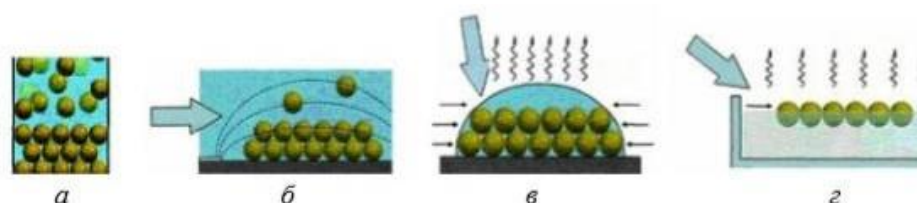


Рисунок 1.8 – Самозбирання: а – під дією гравітаційного поля;

б – під дією електричного поля; в, г – сил поверхневого натягу

Найважливішим принципом процесу самозбирання є те, що будівельними елементами можуть бути не тільки окремі атоми, а й компонувальні елементарні блоки – кластери, які складаються з групи пов'язаних атомів або молекул, з розмірами до 100 нм. Це дуже важливий момент, тому що побудова речовини на рівні атомного збирання, як вже зазначалося, дуже неефективна і потребує досить тривалого часу. Програмне управління модульного самозбирання дозволяє отримувати вироби заданої форми. Ця технологія є перспективною для практичного застосування з метою виготовлення складних за формою виробів, зокрема виробів мікроелектроніки, біології та медицини, деталей машин і приладів. Цілеспрямоване формування нового класу атомарно сконструйованих макроструктур з високим ступенем упорядкування на основі явищ самозбирання і самоорганізації припускає використання в якості елементарного об'єкта наночастинок або нанокластерів, які є унікальними утвореннями і з наукової, і з прикладної точки зору.

*Формування нан шарових покриттів як приклад висхідної технології
конструювання поверхні на нанорівні*

Наноструктурні покриття класифікують за розмірністю структурних елементів так: нан шарові покриття – покриття нанорозмірної товщини, тобто мають нанометровий розмір в одному напрямку (рис. 1.9, а); нанокристалічні покриття – покриття з нанометровим розміром кристалітів.

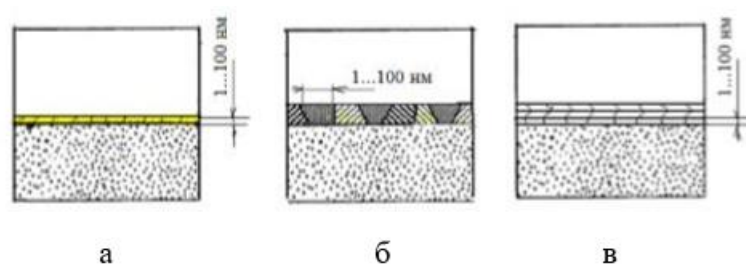


Рисунок 1.9 – Наноструктурні покриття:

а – нан шарові; б – нанокристалічні; в – багатошарові

Композиційні нанокристалічні покриття (рис. 1.9, б) складаються з нанозерен різних фаз. В окрему групу можна виокремити багатошарові наноструктурні покриття (БНП) – покриття з мультишарів мікронної товщини, що є матеріалами типу «сендвіч», (рис. 1.9, в). Вони характеризуються наявністю градієнта хімічного складу та властивостей за товщиною покриття. Можуть бути сформовані як чергуванням нан шарів різних матеріалів, так і послідовним нарощуванням покриттів різного складу з нанокристалічною структурою.

Нан шарові покриття, тобто покриття нанорозмірною товщиною (від 1 нм до 100 нм), є прикладом висхідної технології конструювання поверхневих шарів на нанорівні. Як технології створення подібних поверхневих наноструктур широко застосовують модифіковані плівкові PVD-технології, що засновані на потужному математичному апараті, крім цього комп'ютерне

моделювання відіграє ключову роль в розробці наносистем. Існує кілька основних типів математичного моделювання в нанотехнології (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Приклади нанотехнологічних CAD-програм

Тип моделювання	Приклади програм
візуалізаційне	RasMol
обчислювальне	Chem3D
інженерне	NanoXplorer

Моделювання наноструктур

Візуалізаційне моделювання. Найбільш проста з сучасних візуалізаційних програм – програма *RasMol*, яка дозволяє спостерігати в тривимірному вигляді наноструктури. У програмі можна розглянути наноструктуру, побачити хімічні елементи, зв'язки та групи, а також експортувати результати моделювання в графічний файл (рис. 1.10, а).

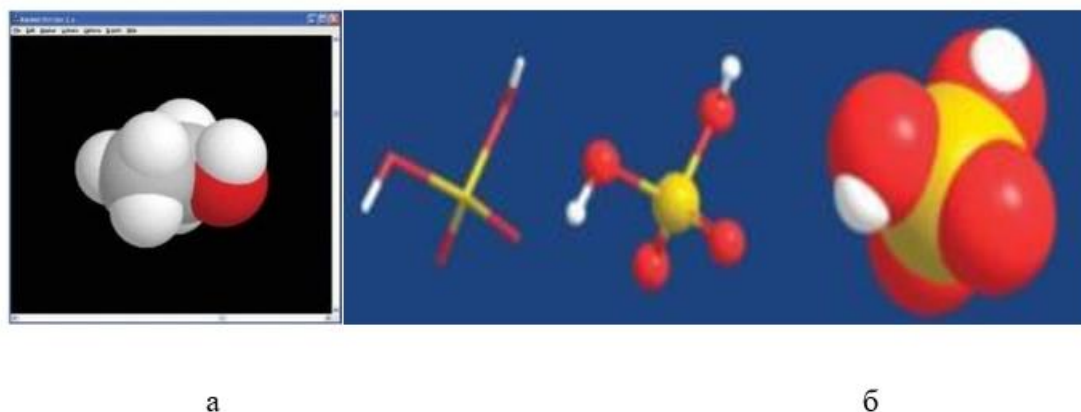


Рисунок 1.10 – Наноструктури у вікні програми: а – RasMol; б – Chem3D

Обчислювальне моделювання. Для побудови моделей наноструктур використовують математичне моделювання та різні статистичні підходи. З їх допомогою можна побачити не тільки тривимірну модель об'єкта, але і його поведінку у разі впливу температури, тиску, електромагнітних полів.

Одна з популярних, досить простих програм – *Chem3D*. За допомогою її графічного інтерфейсу можна: отримати графічне зображення молекули; «вручну» зібрати наноструктуру та оптимізувати її, подаючи реальне розташування атомів; «нагріти», за допомогою молекулярної механіки, структуру, вплинути на неї електронними полями і розглянути динаміку цих взаємодій, а також побачити наноструктуру в «реалістичному» вигляді, тобто так, як би вона виглядала в сканувально-зондувальному мікроскопі (рис. 1.10, б).

Інженерне моделювання. Існують також різні програми, які допомагають створювати наносистеми, які потім можна випробувати, піддаючи різним тестам, близьким до умов експлуатації. Наприклад, програма *NanoXplorer* дозволяє створювати моделі наномеханізмів за прикладом програми *AutoCAD*. З її допомогою можна використовувати в своїй розробці вже створені моделі нанопідшипників, валів, комп'ютерів, двигунів чи маніпуляторів. З іншого боку, створивши свою власну структуру, її можна додати в існуючу онлайн – базу даних для використання такими ж винахідниками (рис. 1.11)

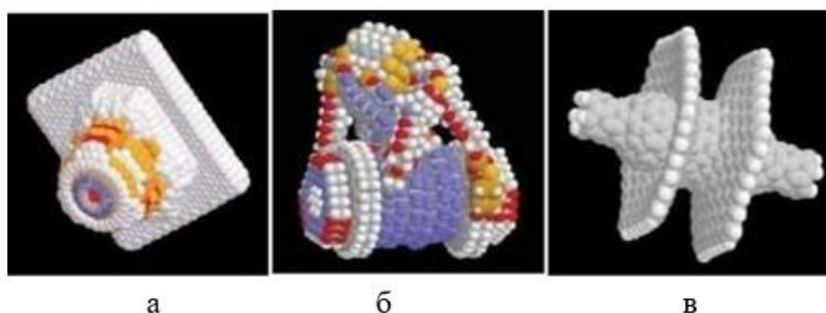


Рисунок 1.11 – Моделі наносистем:

а – нанонасос; б – наноманіпулятор; в – нанопідшипник із вуглецю

Контрольні запитання

1. Розкрийте поняття інноваційності.
2. Що називають нанотехнологіями і наноматеріалами?

3. Проаналізувати положення України на теренах інноваційного розвитку Євросоюзу. Подайте визначення понять «самозбирання» та «самоорганізація».
4. Назвіть відмінності та дайте стислу характеристику методів отримання наноматеріалів «згори вниз» та «знизу вгору»?
5. Чим відрізняються спадні та висхідні технологічні підходи в розробці наноматеріалів?
6. За якими ознаками класифікують наноматеріали?
7. Опишіть принцип процесу самозбирання.
8. Розкрийте основні положення Закону України «Про інноваційну діяльність» та висновки з них.
9. У чому полягає відмінність наноматеріалів і масивних матеріалів?
10. Назвіть елементарні об'єкти і методи нанотехнологічного конструювання.
11. Визначте інноваційні напрямки використання керамічних матеріалів у біотехнології.
12. Опишіть процес атомно-молекулярного збирання за допомогою асемблера.
13. Які існують технології отримання квантових точок?
14. Опишіть відмінності самозбирання під дією гравітаційного поля, електричного поля та сил поверхневого натягу.
15. Дайте визначення поняттю «квантова точка» та опишіть її властивості.
16. Опишіть механосинтез за допомогою СЗМ.
17. Визначити п'ять випадків «здійснення нових комбінацій» за Й. Шумпетером.
18. Наведіть класифікацію наноматеріалів за геометричним принципом.

19. Опишіть роль атомних кластерів в процесах самозбирання.
20. Назвіть основні інновації у промисловому секторі України в аспекті виробництва та застосування керамічних матеріалів.
21. Назвіть класифікацію наноматеріалів за Р. Зігелем.
22. Опишіть основні властивості кластерів.
23. Проаналізувати інноваційну діяльність академічної науки у напрямку створення сучасних керамічних матеріалів.
24. Дайте класифікацію наноматеріалів за Г. Глейтером.
25. Наведіть приклади сучасних розробок керамічних наноматеріалів та сфер їхнього застосування.
26. Опишіть класифікацію наноматеріалів за нанобазисом та за топологією.
27. Дайте визначення поняттю «візуалізаційне моделювання».
28. Розкрийте поняття інноваційного типу розвитку.
29. Назвіть критерії та категорії наноматеріалів.
30. Опишіть принципи обчислювального моделювання.
31. Назвіть історичні форми співвідношення суспільного відтворення та інновацій.
32. Опишіть принципи інженерного моделювання.
33. Визначте принципи встановлення інноваційного суспільства в Україні.
34. Які нові наукові галузі виникли завдяки розвитку нанотехнологій?
35. Проаналізуйте моделі наносистем.

2 НАНОСТРУКТУРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Тема 2.1 Кластерні структури

Кластери. Типи кластерів

Кластер є групою близько розташованих і тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів, а іноді й ультрадисперсних частинок. Вперше поняття кластер ввів у 1964 р. Франк Коттон для металевих частинок, в яких атоми металу утворюють зв'язки між собою. Під кластерами в різних галузях знання розуміють різні об'єкти. У ядерній фізиці кластерами називають корельовані групи елементарних частинок. У хімії та матеріалознавстві під кластерами найчастіше мають на увазі один з проміжних станів в організації речовини між одиночним атомом (молекулою, іоном) і твердим тілом (наночастинкою). Відповідно до останньої точки зору, кластер – це група з невеликою, зазвичай змінною кількістю атомів, іонів або молекул, які взаємодіють.

Залежно від типу частинок, що об'єднуються кластери поділяють на атомні, іонні та молекулярні, а залежно від складу – на металеві, вуглецеві тощо. До кластерів також належать частинки такого розміру, для яких властивості, що спостерігаються, істотно відрізняються від властивостей макрооб'єкта, або відбувається різка зміна із додаванням ще одного структурного елемента. Таким чином, мова йде про частки розміром не більше однієї-двох тисяч атомів, часто – помітно менше. Окрім цього, може спостерігатися немонотонна залежність властивостей від розміру кластера, особливо для невеликих кластерів, де за різних розмірів можуть проявлятися різні конкурентні структурні типи. Нанокластери можна розділити на молекулярні, газові безлігандні, колоїдні, матричні і твердотільні.

Молекулярні кластери металів – багатоядерні комплексні сполуки, основою молекулярної структури яких є оточений лігандами остов з атомів металу, що знаходяться на відстані до 0,35 нм та допускають пряму взаємодію метал – метал. Ядро кластера містить більше двох атомів та металевий остов – ланцюги різної довжини, розгалужені цикли, поліедри та їх комбінації. Молекулярні лігандні кластери утворюються з металокомплексних сполук в результаті хімічних реакцій у розчині. Найбільш поширеними методами їх одержання є конденсація та відновлення комплексів металів. Зазвичай метали в кластерах пов'язані з лігандами, іноді досить складного хімічного складу (M_mL_n), які надають стабілізуючу дію і оточують атом металу на зразок оболонки. Лігандами можуть бути як окремі атоми (H, Cl, Br, I, Se тощо), так і групи атомів або молекул (CO, NO, олефіни, ацени тощо). Іноді багатоатомні ліганди (N, C, H, P тощо) розташовані всередині порожнин металевостову, який має з зовнішнього боку інші ліганди.

Газові безлігандні кластери зазвичай стабільні у вакуумі, хоча відомі, наприклад, метастабільні кластери золота діаметром менше ніж 3 нм. Для підвищення стабільності такі кластери вкривають полімерами або розміщують в інертній матриці. Фулерени – типовий приклад стабільних безлігандних кластерів. Безлігандні кластери отримують за допомогою надзвукового сопла, газової агрегації та випаровування з поверхні твердого тіла або рідини.

Колоїдні кластери утворюються в розчинах у результаті хімічних реакцій, мають розміри від 1 нм до 100 нм. Вони можуть довго існувати в рідкій фазі, що не осідає і не коагулює завдяки слабким міжкластерним взаємодіям, зарядовому відштовхуванню та пасивації поверхні. Колоїдні кластери можна розділити на дві групи: ліофільні (гідрофільні) і ліофобні (гідрофобні). Ліофільні можуть сорбувати на поверхні молекули, що розчиняються, утворюючи міцні сольватні комплекси. Типові

представники гідрофільних кластерів – оксиди кремнію, заліза та інших металів. Для запобігання злипанню поверхню колоїдних кластерів пасивують лігандами (наприклад, меркаптанами, органілфосфінами чи фенантроліном) або поверхнево-активними речовинами (ПАР). До колоїдних наносистем також належать мікроемульсії та міцели, що утворюються за допомогою ПАР. Міцели, або асоціати молекул ПАР, можуть утворювати мікро- або наноемульсії – ізотропні дисперсії двох рідин, що змішуються. Мікроемульсії та міцели, що до неї входять можуть бути прямими (олія в воді) або зворотними (вода в олії). Зворотні міцели використовуються для отримання твердих нанокластерів: змішуються дві ідентичні емульсійні системи, що містять різні речовини, причому розмір кластера визначається розміром міцели. Таким шляхом отримані кластери Pd, Pt, Rh, Ir (розміром від 3 нм до 5 нм) та біметалічні кластери. Реакції осадження в мікроемульсіях дозволяють отримати кластери карбонатів, оксидів і сульфідів металів, з яких можуть утворюватися 2D- та 3D-наноструктури.

Твердотільні нанокластери формуються в результаті відмінностей перетворень у твердій фазі: хімічних, фото- і механохімічних реакцій, спікання, переходів аморфної фази в кристалічну, під дією високих тисків зі зсувом. Матричні нанокластери розміщені у твердофазній матриці, яка запобігає процесу агрегації. Ізоляція кластерів дозволяє змінювати за рахунок розміру і своїх властивостей: поверхню пор, розмір кластерів, характер міжкластерної взаємодії та взаємодії кластера з матрицею. На основі полімерів та біополімерів можна отримувати супрамолекулярні наноструктури – молекулярні нанокомпозити.

Розмірні ефекти

Розмірний ефект – це комплекс явищ, пов’язаних із суттєвою зміною фізико-хімічних властивостей речовини внаслідок: безпосереднього зменшення розміру частинок (зерен, кристалітів); суттєвого впливу меж розподілу на властивості системи; співмірності розміру частинок із фізичними параметрами, які мають розмірність довжини та визначені властивості системи (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електрона, дебройлевська довжина хвилі, екситон напівпровідника.).

Розмірні ефекти спостерігаються зі зменшенням розміру структурних елементів: частинок, кристалітів і зерен нижче за деяку граничну величину. Такі ефекти виникають, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, та найбільш виразно проявляються у разі розмірів зерен менше за 10 нм. Квантові розмірні ефекти проявляються в електронних властивостях речовини або матеріалу та пов’язані зі зменшенням розмірності електронного газу, що призводить до зміни енергетичного спектру. Вплив розміру часток на фізико-хімічні властивості речовини можна пояснити наявністю поверхневого тиску, що діє на речовину. Це додатковий тиск, який зворотно пропорційний розміру частинок, призводить до збільшення енергії Гіббса і, як наслідок, до підвищення тиску насичених парів над наночастинками, зменшення температур кипіння рідкої фази та плавлення твердої.

Змінюються й інші термодинамічні характеристики – константи рівноваги і стандартні електродні потенціали. Зокрема, зі зменшенням розміру наночастинок аргентуму стандартний потенціал пари Ag^+ / Ag може стати негативним, і срібло буде розчинятися в розбавлених кислотах з виділенням водню. Розмірний ефект поширений у гетерогенному каталізі. У багатьох випадках наночастинки виявляють каталітичну активність там, де більші частинки не активні. Висока активність

нанорозмірних каталізаторів зумовлена значною площею їхньої поверхні та специфічною взаємодією реагентів з нанокластером, у результаті чого зменшується енергетичний бар'єр реакції.

Розмірні ефекти в біології мають зовсім інший характер. Біологічні молекули, полімери та внутрішньоклітинні структури нанорозмірні, проте їхні властивості визначаються переважно структурою, а не розмірністю. Водночас взаємодія штучних конструкцій з біологічними структурами визначається не тільки структурою, але і розмірністю. Наприклад, проникність шкіри та кровоносних судин для ліпосом залежить від розмірів останніх. Як наслідок, упаковка в ліпосоми лікарських засобів призводить до зміни таких важливих фармакологічних властивостей останніх, як час циркуляції в крові та розподілення в органах. Створення нанорозмірного рельєфу на поверхні синтетичних матеріалів краще стимулює адгезію клітин порівняно з мікрорельєфом і використовується в тканинній інженерії. Від розміру та рельєфу поверхні наночастинок залежать механізм і ефективність їхнього ендоцитозу (захоплення частинок живими клітинами), а також внутрішньоклітинна локалізація.

Токсичність частинок також може визначатися розмірністю. Наприклад, наночастинок золота розміром 1,4 нм володіють найбільш високою токсичністю порівняно з іншими розмірами, оскільки специфічно вбудовуються в ДНК та індукують смерть клітин.

Фізико-хімічні властивості кластерів

Систематичні дослідження властивостей кластерів були розпочаті у 1980-х рр. минулого століття. Синтез кластерів проводили методом вільного реактивного розширення, після чого кластери поділяли на фракції, використовуючи маспектрометри. Аналіз розподілу частинок за розмірами показав, що кластери з певною кількістю атомів, яка відповідає

так званим «магічним» числом, набагато більш стабільні порівняно з кластерами, що містять іншу кількість атомів. Як уже зазначалося, найважливішою відмінною рисою наносистем є прояв у них ефектів розмірного квантування.

З класичної точки зору, зі зменшенням розмірів частинок в системі повинно відбуватися лише збільшення питомої поверхні, в той час як властивості об'ємної фази залишаються незмінними. Але у кластерах зі зменшенням розмірів частинок відбувається збільшення рівноважного тиску пару і розчинності, змінюються температури плавлення та інших фазових переходів. Нанокластери, як наноструктури, що складаються з відносно невеликої кількості атомів (від одиниць до сотень тисяч), що мають нанорозміри у всіх трьох напрямках, можуть розглядатися, як самостійні одиниці, що характеризуються певними властивостями. Як найбільш типовий представник наноматеріалів атомні кластери проявляють істинно нанорозмірні ефекти, зокрема квантово-механічної природи, і властивості, не притаманні тому ж матеріалу в об'ємі. Інший, досить важливий аспект вивчення цих атомних утворень, пов'язаний із тим, що вони мають величезний потенціал використання на практиці як універсальна елементарна основа для цілого класу атомарно сконструйованих матеріалів із широким спектром властивостей. Синтезувати наноматеріали з кластерів можливо або за рахунок самоорганізації та самозбирання, наприклад, кристалізації на нанорівні, або примусовим шляхом, зокрема компактуванням під високим тиском. Залежно від природи атомів кластери можуть бути металевими чи напівпровідниковими, що складаються з атомів інертних газів.

До «аномальних» властивостей металевих кластерів порівняно з об'ємними матеріалом належать: більш низькі значення температури плавлення у разі порівняння з масивним тілом; розбіжність точки плавлення з точкою замерзання; можливість негативної теплоємності;

прояв залежно від розміру діелектричних, напівпровідникових властивостей або властивостей провідності; аномально висока реакційна здатність; відмінність хімічних реакцій з одним і тим же реагентом у разі порівняння з об'ємним станом.

Фізико-хімічні властивості кластерів (колір, реакційна здатність, стабільність, магнітні властивості) значною мірою залежать від кількості атомів, складових кластера, які можуть розглядатися в якості критичного параметру, відповідного прояву «наномасштабних» властивостей. Під час формування металевих нанокластерів найчастіше зустрічаються утворення, що складаються з певної кількості атомів. Кількість атомів у формах нанокластерів, які є найбільш стійкими, називають «магічними» числами (13, 55, 309, 561, 923, ... 2 869 тощо) (рис. 2.1).

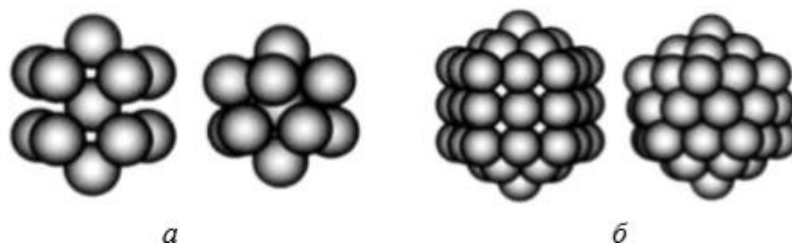


Рисунок 2.1 – Атомні кластери з різною кількістю атомів: а – 13; б – 55

«Магічні» числа, відповідні характерним електронним конфігураціям кластерів, отримали назву електронних «магічних» чисел. Магічні числа, як показують результати досліджень, переважно формують ядра кластера відповідно до концепції дуже ретельної кульової упаковки атомів, коли кожен атом має 12 сусідів. Тенденція формування «магічних» кластерів добре простежується на прикладі металевих кластерів: синтезовані сполуки з Au, Rh, Pt і Pd містять весь ряд «магічних» чисел від 13 атомів металу. Однак, як показали дослідження, під час синтезу нерідко формуються стабільні кластери з кількістю атомів, відмінним від структурних «магічних» чисел. Зокрема, для малих кластерів натрію

стабільними конфігураціями є Na_8 і Na_{20} . Значення електронних «магічних» чисел багато в чому визначаються хімічною природою атомів складових кластерів (а точніше, потенціалом іонізації атомів). Для малих частинок кластерів найбільш стійка енергетична конфігурація з електронними «магічними» числами, а зі збільшенням розміру більш стабільними виявляються кластери зі структурними «магічними» числами.

Способи отримання нанокластерів

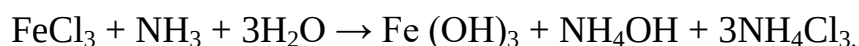
Методи синтезу кластерів містять, насамперед, конденсацію з газової фази – створення пересиченої пари з подальшим її осадженням. До способів утворення пари належать: термічне випаровування; іонне, полум'яне або магнетронне розпилення; лазерна абляція; випаровування вибухом тощо.

Матричні нанокластери отримують методом низькотемпературної ізоляції в матриці. Матриця полімеру може утворювати величезну кількість наноструктур або супрамолекулярних структур. Стійкість кластерів характеризується набором «магічних» чисел. Методи отримання нанокластерів із використанням матриць дозволяють отримати ізольовані один від одного кластери та змінювати розміри кластерів. Міжкластерна взаємодія і взаємодія кластера з матрицею відбувається за рахунок розміру й властивостей поверхні пор матриці.

Метод низькотемпературної ізоляції кластерів в матриці інертних газів полягає в спільній конденсації великої кількості інертного газу, наприклад аргону, та кластерів металу.

Поруваті матриці дозволяють проводити хімічні реакції в об'ємі нанореактора як із застосуванням розчинів, так і твердотільних реакцій. Розміри пор обмежують ріст кластерів зі збільшенням температури або концентрації реагентів. Синтез нанокластерів із застосуванням

неорганічних і органічних сорбентів відбувається шляхом просочення матриці солями та комплексами металу з проведенням трьох наступних реакцій. Прикладом може бути синтез нерозчинних нанокластерів гідроксиду заліза на стінках пор полісорба-сополімеру стиролу і дивінілбензолу в такій реакції:



Колоїдні, твердотільні та матричні кластери – це типові представники нанокомпозитів, що відомі тисячі років. Прикладом такого використання є кольорове скло в стародавніх Єгипті та Греції. Вільні нанокластери є «модельними» представниками наносвіту, на їх прикладі зручно досліджувати фундаментальні властивості наночастинок. Більшість методів отримання металевих кластерів засновані на випаровуванні металів, сплавів та бінарних сполук за допомогою термічного, плазмового, електронно-променевого чи лазерного впливу з подальшою конденсацією. Основною вимогою до умов конденсації є забезпечення високої швидкості зародкоутворення за мінімальної швидкості росту виникаючих частинок, що може бути реалізовано із максимальною швидкістю охолодження конденсованих парів (надзвукове витікання пару металів у вакуум, випаровування в розрідженій атмосфері інертного газу тощо).

Одним із основних методів синтезу кластерів є конденсація з газової фази. Цей підхід передбачає створення пересиченої пари з подальшим осадженням. Пара з атомів або молекул може бути сформована різними методами, включно з термічним випаровуванням, іонним, полум'яним або магнетронним розпиленням, лазерною абляцією, випаровуванням, вибухом.

Для створення пари з високим тиском нерідко використовують звичайне термічне випаровування речовини. Цей метод можна

застосовувати не тільки для отримання кластерів металів, а й різних бінарних або навіть потрійних систем. У цьому випадку проводять одночасне випаровування металів і неметалів, які потім взаємодіють в газовому потоці. Так, метод термічного випаровування був з успіхом застосований для отримання кластерів практично всіх металів і неметалів з температурою кипіння менше ніж 1 800 К, різних оксидів, галогенідів, халькогенідів (наприклад, PbS, PbSe, PbTe, GaAs, GaP, PbSb тощо).

Для отримання кластерів речовин з високою температурою кипіння використовують метод лазерного або плазмового випаровування. У цьому випадку в якості джерела енергії нагріву виступає сфокусоване лазерне випромінювання або плазмовий пучок, що дозволяє підняти температуру до 3 000–5 000 К і перевести практично будь-яку речовину в пароподібний стан.

Для створення підвищеного перенасичення пару та подальшої конденсації зазвичай використовують швидке охолодження, яке досягається шляхом різкого розширення пару. Найбільш простий метод синтезу кластерів полягає в продуві пари певної речовини в суміші з інертним газом (зазвичай гелієм або аргоном) через форсунку або сопло, при цьому охолодження газу здійснюється в результаті звичайного адіабатичного процесу. У низці випадків потрібна дуже висока швидкість проходження газу через сопло, яка може значно перевищувати швидкість звуку. Зменшення діаметра сопла веде до зменшення часу переходу від звичайного потоку до безперервного та формування кластерів меншого розміру. Під час синтезу та дослідження кластерів активно використовується метод низькотемпературної матричної ізоляції. Існування кластерів можливо і в газовій фазі, але будова та склад таких кластерів можуть помітно відрізнятися від властивостей кластерів в конденсованому стані. Для дослідження процесів кластероутворення в цьому випадку активно використовується мас-спектрометрія та різні спектроскопічні методи аналізу газової фази.

Кластерні моделі

Моделі нанокластерів відображають зміну атомної динаміки кластерів та їх теплових, структурних і електронних властивостей. Стан кластера може бути розглянуто за допомогою простої термодинамічної моделі, що дозволяє передбачати низку незвичайних властивостей кластерів. Стан кластерів, які виникають під час нуклеації в порах речовини або в твердотільних реакціях, визначаються вільної енергією (G). Стан поверхні кластерів визначається поверхневою енергією, і міжкластерна взаємодія повинна призводити до її зниження. Міжкластерна взаємодія також впливає на міжкластерну динаміку. Ще однією характеристикою відмінності твердого та рідкого стану кластера може бути або легкість заміни одного атома або молекули на таку ж, але в іншому місці кластера, або, відповідно, час такого обміну. Кластери можуть і не проявляти твердого або рідкого стану, а перебувати в деякому перехідному стані. Кластери більшості речовин знаходяться в твердому стані за низьких енергій або низьких температур та в рідкому стані у разі високих температур і енергій.

Теорія фазової рівноваги кластерів може бути заснована на термодинамічних і динамічних поняттях, що визначаються характеристичним часом. У разі статистичного режиму можна залучити термодинамічний розгляд за допомогою застосування вільної енергії Гельмгольца для ансамблю кластерів.

Проста термодинамічна модель: плавлення кластера визначається співвідношенням поверхневої енергії хімічного потенціалу. Термодинамічні моделі: плавлення кластера визначається конкуренцією внутрішньої енергії кластера та ентропійного фактора, що задається зміною розміщення рівнів кластера в твердому й рідкому стані (зміною їхнього статистичного заселення).

Фрактальна модель: поняття критичного зародку має іншу інтерпретацію. Оскільки у фрактальних структурах спостерігається статичне зменшення щільності речовини від центру до периферії, просторова розмірність повинна поступово змінюватися від трьох в центрі до приблизно двох на периферії. Для фрактального кластера малого розміру, якими є зародки, поняття поверхні як лінії розділу фаз фактично втрачає сенс. Для росту зародків немає необхідності подолання енергетичного бар'єроутворення нової поверхні. Із досягненням зародком критичного розміру реалізується стан ідеального поруватого об'єкта і швидкість його росту значно збільшується.

Оболонкова модель: металеві кластери є гібридом міжатомної та ядерної систем. Вони більш складні, оскільки складаються з різного роду частинок, яким характерні різні маси. У розплавленому стані кластери можна уявити собі у вигляді плазми, яка утримується далеко діючими силами з щільністю, яка характерна для кожного елемента. Через величезну різницю в масах позитивні іони утворюють класичну рідину, в той час як електрони за тієї ж температури формують квантове середовище в основному стані. Ці електрони і утворюють оболонкову структуру та «магічні» числа в кластерах.

Експериментальні спостереження оболонкової структури показують, що магічні кластери мають сферичну форму, і що енергія зміни електронних рівнів, незважаючи на величезний внесок теплової енергії та наявність чисельних ізомерних конфігурацій, перевершує загальні зміни енергії кластера.

Теоретичне моделювання наночастинок (модель «желе»). У такій моделі кластер атомів розглядається як один великий атом. Позитивний заряд ядра кожного атома кластера вважається рівномірно розподіленим по кулі з об'ємом, рівним об'єму кластера. Таким чином, енергетичні рівні

кластера можуть бути отримані шляхом розв'язання рівняння Шредінгера (рис. 2.2) аналогічно тому, як це робиться, наприклад, для атома водню.

Верхні індекси належать до кількості електронів, що заповнюють цей енергетичний рівень. Електронні «магічні» числа відповідають повній кількості електронів суператома, за яких верхній енергетичний рівень заповнений до кінця. Зауважимо, що порядок рівнів в моделі «желе» відрізняється від такого в атомі водню, бо «магічні» числа відповідають кластерам із такими розмірами, за яких всі рівні, на яких є електрони, заповнені до кінця (наприклад, «магічні числа» 2, 10, 18 для He, Ne та Ar, відповідно).

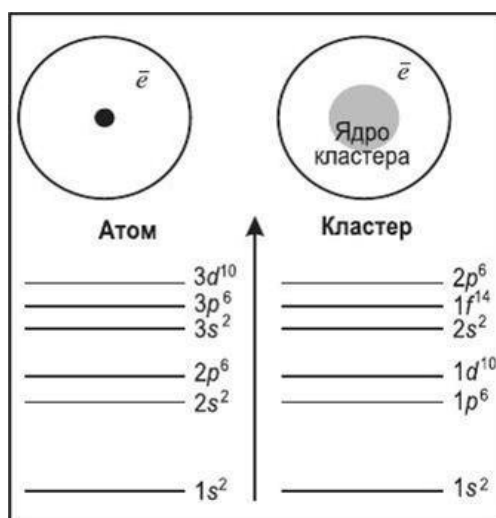


Рисунок 2.2 – Електронні рівні воднеподібного атома і кластера в рамках моделі желе

Існує й альтернативна модель, яка використовується для обчислення властивостей та параметрів кластерів, в якій кластери розглядаються як молекули, а для розрахунків застосовується теорія функціоналів електронної щільності. Цей підхід можна використовувати для обчислення реальної геометричної і електронної структури металевих кластерів.

Зазвичай кристалічна структура наночастинок така сама, як і для об'ємного матеріалу аналогічного хімічного складу, але з дещо відмінними

параметрами ґраток. Рентгенівська дифракція для частинки алюмінію розміром близько 80-ти нм показує елементарний осередок ґратки точно такий же, як і у об'ємного алюмінію. Однак в деяких випадках малі частки (менше ніж 5 нм) можуть мати зовсім несхожу структуру (табл. 2.1). Подібна ситуація характерна, наприклад, для наночастинок аурому. Для Au-частинок такого розміру всі атоми, складові нанокластера, знаходяться на поверхні цієї частинки. Зазначений факт впливає на багато властивостей нанокластера – коливальні рівні, стабільність, хімічну активність. Нижче наведені деякі характеристики об'ємного зразка і кластера алюмінію.

Таблиця 2.1 – Деякі характеристики об'ємного алюмінію та кластера Al13

Характеристика	Кластер Al13	Об'ємний алюміній
Енергія зв'язку, еВ	2,77	3,39
Міжатомні відстані, нм	28,14	28,60

Коли атоми формують кристалічну решітку, то їхні дискретні енергетичні рівні розмиваються в енергетичні зони. Термін «щільність станів» означає кількість енергетичних рівнів в заданому інтервалі енергій. У металах верхня енергетична зона заповнена не до кінця. У разі напівпровідника верхня енергетична зона називається валентною. Вона заповнена до кінця і відокремлюється від наступної зони енергетичним проміжком, так званою «забороненою зоною» або «щілиною». Коли частинка металу набуває розмірів декількох сотень атомів, то щільність станів у верхній зоні – зоні провідності, що містить, як відомо, електрони, – кардинально змінюється, а саме: безперервна щільність станів у зоні замінюється набором дискретних рівнів, інтервали між якими можуть виявитися більше, що призводить до утворення щілини. Схематично зміни електронної структури під час переходу від об'ємного кристалу до великого кластера, а потім до маленького зображені на

рисунку 2.3. Зауважимо, що маленький кластер аналогічний молекулі з її дискретним набором енергетичних рівнів, що зв'язуються і антизв'язуються орбіталями. У цьому випадку енергетичні рівні можуть бути отримані шляхом розв'язання квантового завдання про частку в потенційній ямі.

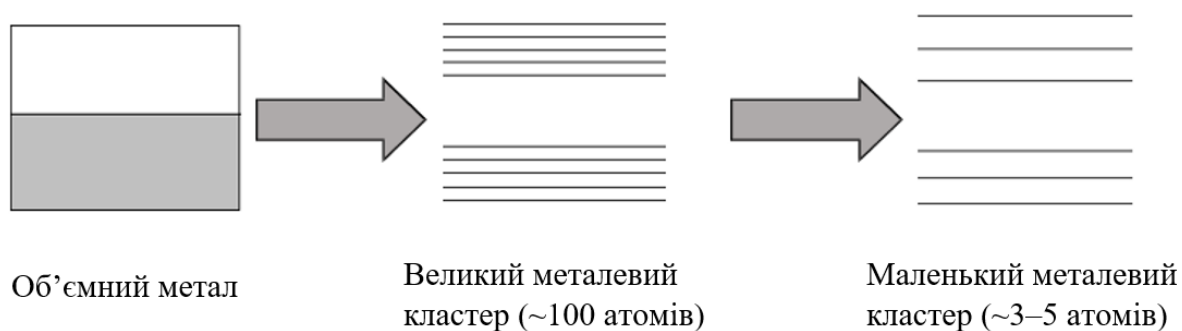


Рисунок 2.3 – Зміна електронної структури матеріалу під час переходу від об'ємного кристала до нанокластера різних розмірів

Описана ситуація називається *«квантовим розмірним ефектом»*. Появу нових електронних властивостей можна зрозуміти в термінах принципу невизначеності Гейзенберга, який стверджує, що чим краще електрон локалізований в просторі, тим ширше буде діапазон визначення його імпульсу, тобто менш точно неможливо визначити його імпульс. Цікаво також відзначити, що квантовий розмірний ефект з'являється в напівпровідниках за значно більших розмірів кластера, ніж в металах внаслідок більшої довжини хвилі електронів і дірок в напівпровідниках.

Колір визначається довжиною світлових хвиль, які поглинає та відбиває матеріал. Поглинання відбувається внаслідок порушення електронів фотонами падаючого світла з нижніх заповнених енергетичних рівнів опроміненого матеріалу на незаповнені верхні. Очевидно, що нанокластери різних розмірів мають різну електронну структуру і, відповідно, різні відстані між енергетичними рівнями.

Теоретичні методи дослідження наноструктур

Конструювання та пояснення властивостей і реакційної здатності металевих систем, що становлять інтерес для нанохімії, досить активно проводяться усіма засобами сучасного теоретичного моделювання. Ключове значення має інформація про потенціали взаємодії частинок системи. Методи розрахунків розділяються на *напівемпіричні та неемпіричні*. В першому випадку потенціали записуються в аналітичному вигляді на підставі відомих формул теорії, параметри яких погоджуються з вибіркою експериментальних даних. Найбільш розповсюджені формули, що використовуються в методах молекулярної механіки, класичної молекулярної динаміки, або потенціали, що застосовуються у фізиці твердого тіла. Подібний підхід використовується під час моделювання властивостей атомних кластерів, як гомогенних, так і гетерогенних. Насамперед розраховуються рівноважні геометричні конфігурації кластерів як точки мінімумів на багатомірних поверхнях потенційної енергії. Для наносистем характерна наявність великої кількості таких мінімумів і, відповідно, значної кількості структурних модифікацій.

Аналіз траєкторій, побудова різних функцій розподілення, автокореляційних функцій дозволяють охарактеризувати кластер, простежити відмінність його властивостей від властивостей конденсованого середовища з тих же атомів, проаналізувати залежність властивостей від розміру кластера. Найбільш істотним обмеженням моделювання з аналітичними потенціалами є те, що хімічні реакції за участі кластерів розглядати не можна: параметри потенціалів відкалібровані для опису змін в електронних структурах частинок.

Тема 2.2 Основи технології наноматеріалів

Об'ємні наноструктурні матеріали

Є два шляхи використання ультрадисперсних матеріалів: у вигляді отриманого порошку або в формі компактів (виробів). У вигляді порошків вони знаходять застосування як модифікатори литих сплавів, наповнювачі композиційних матеріалів, пластмас, гуми, нанесення різних покриттів, виробництва полірувальних колоїдних паст та інші застосування.

Відомо безліч нанопорошків різного призначення, як із поруватих речовин, так і з бінарних й більш складних сполук, які належать до класів оксидів, нітридів, карбідів тощо. Їхня кількість у багато разів перевищує кількість елементів в періодичній таблиці Д. І. Менделєєва. Нанопорошки використовуються як проміжний продукт, який дозволяє створювати завдяки тонкій структурі матеріали з якісно новими властивостями: метали, сплави, кераміку та різні нанокомпозити. Актуальним прикладом полімер-матричних нанокомпозитів є органічні стекла оптичної якості, твердість і міцність яких можна значно посилити додаванням невеликої кількості керамічних наночастинок. Прозорість скла практично не має погіршуватися, оскільки розмір окремих наночастинок набагато менше за довжину хвилі світлового випромінювання.

Інший тип композиційних наноматеріалів – метало-матричні наноструктурні композити. До структури металу, наприклад, алюмінієвого або титанового сплаву, додають наночастинки твердої та стабільної щодо матричного металу кераміки, яка механічно посилює матеріал і розширює сферу стабільності його мікроструктури й властивостей за високих температур. Так, для зміцнення алюмінієвих сплавів перспективними розглядаються частки нанопорошків, які слабо агрегують, або нановолокна оксиду алюмінію чи карбиду кремнію. Сфера термічної стабільності високих механічних властивостей подібних алюміній-матричних матеріалів може бути розширена майже на 200 °С.

Також із застосуванням порошкових нанотехнологій успішно вирішується проблема крихкості твердих матеріалів – керамік. Зменшення розмірів кристалітів для багатьох типів керамік сприяє підвищенню їхньої тріщиностійкості (ударної в'язкості) та багаторазового підвищення високотемпературної пластичності. Ще більш розширюється спектр конструкційних застосувань керамік завдяки створенню нових нанокомпозитів кераміка – кераміка та кераміка – метал.

Наприклад, поширений оксид алюмінію має високу твердість, але завдяки особливостям його кристалічної структури кераміка, яку отримують за традиційними технологіями, виявляється крихкою. Використання композиційних нанопорошків, що містять поряд з оксидом алюмінію близько 10 мас. відсотків оксиду цирконію, дозволяє отримати міцніший наноструктурний композит кераміка – кераміка. Більш пластичні кристаліти оксиду цирконію надають кераміці поєднання високої тріщиностійкості з високою твердістю, властивою матриці оксиду алюмінію.

У наведених прикладах наноматеріали відрізняються підвищеними механічними властивостями та здебільшого, призначені для конструкційних застосувань. Відома маса застосувань нанопорошків для синтезу нових матеріалів або структур, що виконують функціональні завдання, наприклад, зі створення нових магнітних, оптичних та електропровідних матеріалів та нових джерел енергії.

Порошкові нанотехнології формують значну частку ринку всіх нанотехнологій, особливо на початковому етапі розвитку інновацій у цій сфері. У ланцюжку технологій «синтез нанопорошків – формування – спікання» кінцевий продукт, наноматеріал, виявляється вельми чутливим до всіх етапів своєї передісторії, починаючи з параметру якості нанопорошків. Певна тонка структура наноматеріалів відповідальна за високі ключові властивості, актуальні для певного застосування. У разі конструкційної кераміки – це тріщиностійкість та міцність, у разі оптичної

кераміці – висока прозорість, а в паливних елементах – висока щільність генерування енергії. Таким чином, цільові високі властивості досягаються шляхом формування певних структур наноматеріалів з нанопорошків, розробка та реалізація таких способів і є власне предметом технологічних досліджень у порошкових нанотехнологіях.

Відомі кілька параметрів нанопорошків, які дуже важливі для оцінки їхньої якості. Перший – це середній розмір частинок, другий – спектр розподілу частинок за розмірами, який істотно залежить від методу отримання. Наприклад, метод електровибуху дроту дає широкий спектр частинок. Якщо середній розмір часток складає 30 нм, то в структурі порошку будуть зустрічатися частки від 1 нм до 200 нм і навіть порядку 1 мкм. Метод лазерного випаровування та конденсації має досить вузький спектр розподілу частинок за розмірами. Третя дуже істотна якість нанопорошків – здатність до агрегації. У нанопорошків є дуже важлива особливість: за малих розмірів вони мають високу активність до об'єднання один з одним (збирання в агрегати). Агрегати бувають слабкими, які можна легко зруйнувати, наприклад, помістити в рідину та розбити ультразвуком. Бувають агрегати міцні, для яких міцність зчеплення між частинками відповідає рівню сильних хімічних зв'язків, що не вдається зруйнувати ультразвуком чи іншим фізичним впливом. Застосування таких порошків обмежено сферою створення конструкційних матеріалів і наноструктур, що застосовуються в функціональних пристроях. Цінність у створенні нових матеріалів становлять саме слабко агреговані порошки.

Для отримання виробів з ультрадисперсних матеріалів потрібно провести компактування порошків. Найбільш освоєні для цього технології пресування у високому вакуумі, спікання під тиском, гаряче ізостатичне пресування та високотемпературна газова екструзія.

В останні роки йдуть розробки нових технологій компактування наноструктурних матеріалів. До них належать різні імпульсні методи, включно з ударно-хвильовим, наприклад, шляхом вибуху, а також

магнітно-імпульсне і гідродинамічне пресування, пресування з накладанням ультразвукового впливу, електроімпульсне пресування тощо. Однак під час компактування виникає багато проблем. Одна з них – це збереження нанокристалічної структури, тобто запобігання рекристалізації та утворенню великих пор, забезпечення рівномірної щільності. Це вимагає уповільнення під час спікання масоперенесення через термопружну післядію, зональну відособленість (зони різної щільності) та об'ємну усадку (місця різної міжзеренної щільності), а також під час пресування, подолання великого міжзеренного тертя. Під час компактування нанокристалічних порошків в конкретні вироби необхідно враховувати їхні специфічні властивості: значну питому поверхню і надлишкову поверхневу енергію.

Технологія консолідованих матеріалів

Ресурсо- та енергозберезувальні, а також високоекологічні особливості порошкових технологій роблять їх дуже поширеними в сучасному виробництві. Під *порошком* розуміють сукупність індивідуальних стичних твердих тіл (або їхніх агрегатів) невеликих розмірів – від декількох нанометрів до тисячі мікрон. Для виготовлення наноматеріалів як первинну сировину використовують ультрадисперсні порошки, тобто частинки розміром не більше ніж 100 нм, а також крупніші порошки, які отримані в умовах інтенсивного подрібнення та складаються з дрібних кристалітів розміром, близьким до вказаних вище.

Подальші операції порошкової технології – пресування, спікання, гаряче пресування та інші – повинні забезпечити отримання зразка (виробу) заданих форм і розмірів з відповідною структурою й властивостями. Сукупність цих операцій часто називають *консолідацією*. Щодо наноматеріалів, консолідація повинна, з одного боку, забезпечити практично повне ущільнення (тобто брак у структурі макро- і мікропор), а з іншого – зберегти наноструктуру, пов'язану з початковими розмірами

ультрадисперсного порошку (тобто розмір зерен у спечених матеріалах повинен бути якомога менший, наприклад, 100 нм).

Методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів дуже різноманітні. Їх можна умовно поділити на хімічні та фізичні (табл. 2.2). Так, хімічні реакції відіграють значну роль під час випаровування в середовищі реакційних газів. У той же час багато хімічних методів засновані на фізичних явищах (низькотемпературна плазма, лазерне випромінювання тощо). Хімічні методи зазвичай більш універсальні та продуктивні, але керувати розмірами, складом і формою частинок легше під час використання фізичних методів, особливо конденсаційних.

Таблиця 2.2 – Основні методи отримання консолідованих наноматеріалів

Метод	Варіант методу	Об'єкти
Порошкова технологія	– газофазне осадження і компактування (метод Глейтера); – звичайне пресування і спікання; – електророзрядне спікання; – гаряча обробка тиском (гаряче пресування, ковка, екструзія)	Метали, сплави, сполуки
Інтенсивна пластична деформація	– деформація крученням за високого тиску; – рівноканальне кутове пресування; – обробка тиском багатошарових композитів; – фазовий наклеп	Метали і сплави
Кристалізація з аморфного стану, яка контролюється	– кристалізація за звичайного тиску – кристалізація за підвищеного тиску	Аморфні речовини
Технологія плівок та покриттів	– хімічне осадження із газової фази; – фізичне осадження із газової фази; – електроосадження; – золь-гель технологія	Метали, сплави, сполуки

Конденсаційний метод

Розрізняють гомогенне та гетерогенне зародження зародків (кластерів). Існують дві необхідні та достатні умови отримання ультрадисперсних порошків конденсаційними методами – велике перенасичення і наявність в конденсованому парі молекул нейтрального газу. Наночастинки можуть бути виготовлені також шляхом кристалізації із емульсій. Недоліком «мокрих» методів синтезу є утворення крупних агрегатів в процесі отримання (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Основні методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів

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

Конденсаційний метод використано в пристрої Глейтера, де отримання ультрадисперсного порошку в атмосфері розрідженого інертного газу поєднується з вакуумним пресуванням. Наночастинки, які конденсуються на поверхні циліндра, що охолоджується та обертається, знімають спеціальним скребком і збирають у прес-формі попереднього пресування (тиск менше за 1 ГПа), а потім у спеціальній прес-формі проводиться компактування за більш високого (до 5 ГПа) тиску.

Пристрої такого типу використовують у промисловому масштабі (американська фірма «Nanophase Technologies Corporation») для отримання ультрадисперсних порошків Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , Y_2O_3 і ZrO_2 . Конденсаційні методи забезпечують виготовлення ультрадисперсних порошків із розміром частинок до декількох нанометрів, але тривалість процесу отримання таких об'єктів (і вартість) досить велика.

Високоенергетичне подрібнення. Механохімічний синтез

Подрібнення – типовий приклад технологій типу «згори – вниз». Для прискорення руйнування подрібнення часто проводять в умовах низьких температур. На ефективність подрібнення впливає співвідношення маси куль та суміші, що подрібнюється. Зазвичай додержуються співвідношення від 5 : 1 до 40 : 1. *Механохімічний синтез* – це високоенергетичне диспергування у поєднанні з утворенням сплавів і сполук у результаті хімічних реакцій. Хімічні реакції протікають або в результаті насичення з газової фази, або у разі різних змішаних варіантів. Методом механохімічного синтезу отримані ультрадисперсні порошки тугоплавких сполук (TiN , TiC , TiB_2 , ZrN , NbC тощо) і композиційні сплави типу $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ (Ni , Cr), зафіксовано також утворення пересичених твердих розчинів в системах $\text{Fe} - \text{Cu}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$, $\text{Fe} - \text{Ti}$, $\text{Fe} - \text{Al}$, $\text{W} - \text{Cu}$ та $\text{Ni} - \text{Al}$. Високоенергетичне подрібнення та механохімічний синтез можуть забезпечити отримання ультрадисперсних порошків різного складу

в широких масштабах, але чистота продуктів, що отримуються, не завжди буває високою і мінімальний розмір часток (кристалітів) також обмежений.

Плазмохімічний синтез

Синтез в низькотемпературній плазмі здійснюють за високих температур (6 000–8 000 K), що забезпечує високий рівень пересичення, більші швидкості реакцій та конденсаційних процесів. Використовують як дугові плазмотрони, так і високо- й надвисокочастотні (НВЧ) генератори плазми. Дугові апарати більш продуктивні та доступні, НВЧ – пристрої забезпечують отримання більш тонких і більш чистих порошків. В якості вихідних продуктів для плазмохімічного синтезу використовуються хлориди металів, металічні порошки, кремній та металоорганічні сполуки. Плазмохімічна технологія забезпечує отримання ультрадисперсних порошків тугоплавких металів (W, Mo), сполук (TiN, AlN, Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, TiCN тощо), а також композиційних об'єктів типу Si₃N₄ + SiC, TiB₂ + TiN.

Електричний вибух дротів

Під час пропускання через тонкі дротики імпульсів струму щільністю від 10^4 А/мм² до 10^5 А/мм² відбувається вибухове випаровування металу з наступною конденсацією його парів у вигляді частинок різної дисперсності. Форма наночасток переважно сферична, розподіл часток за розмірами нормально-логарифмічний, але достатньо широкий. Наночастки таких металів, як Al, Cu, Fe, Ni мають розмір від 50 нм до 100 нм.

Інтенсивна пластична деформація

Формування наноструктури масивних металічних зразків може бути здійснено за методом інтенсивної пластичної деформації. За рахунок великих деформацій, які досягаються крученням у разі квазігідростатичного високого тиску, рівноканального кутового пресування і використання інших способів, утворюється фрагментована та разупорядкована структура. Під час проведення деформування крученням і рівноканальним кутовим пресуванням розмір зерен наноматеріалів складає близько 100 нм. За методом інтенсивної пластичної деформації отримують безпорові наноматеріали доволі значних розмірів. Наприклад, металічні багатошарові нанокompозити Cu – Nb, Cu – Ag та інші виготовляють багатоступеневою обробкою тиском (холодне волочіння з екструзією, гаряча прокатка з екструзією тощо). Товщина волокон чи шарів в нанокompозитах Cu – Nb може складати від 10 нм до 100 нм.

Кристалізація з аморфного стану, що контролюється.

Тема 2.3 Методи отримання наноматеріалів. Фізичні методи

У вихідному стані *наноматеріали* (НМ) – це порошок із наночастинок, тонкі плівки / покриття з кристалічною чи аморфною структурою та формені матеріали з поруватою або щільною структурою, що складаються із дрібнодисперсних зерен. Основою методів отримання НМ є фізичні або хімічні процеси, які поділяють так:

- порошкові методи;
- методи отримання тонких плівок / покриттів;
- кристалізацію аморфних сплавів;
- методи інтенсивної пластичної деформації;
- комплексні методи – використання декількох підходів.

Методи отримання нанопорошків (рис. 2.4) повинні відповідати таким загальним вимогам:

- висока швидкість утворення центрів зародження частинок;
- повільний ріст частинок;
- можливості контролю розміру часток;
- найбільший розмір частинок, що не перевищує 100 нм;
- мале значення дисперсії, стабільності отримання частинок заданого розмірного діапазону;
- повторюваність хімічного і фазового складу частинок;
- контрольованість параметрів процесу отримання.

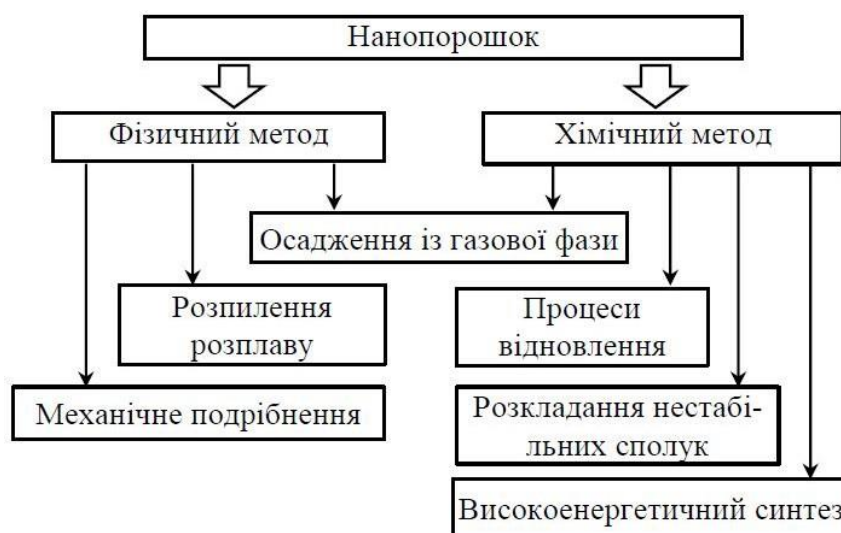


Рисунок 2.4 – Методи отримання нанопорошків

Залежно від типу методу і технологічних параметрів розмір частинок порошку може становити від 5 нм до 100 нм, класифікація дисперсних матеріалів наведена на рисунку 2.5. Загальною особливістю наночастинок порошків, виготовлених будь-яким методом, є їхня схильність до об'єднання в агрегати та агломерати. У результаті необхідно враховувати не тільки розміри окремих наночастинок, але й розміри їхніх скупчень. Чітку різницю між агрегатами та агломератами провести не можна, проте вважають, що в агрегатах зв'язок між кристалітами міцніший, а

міжкристалічна поруватість менша. За наступного компактування для досягнення заданої поруватості матеріалу агреговані порошки вимагають вищих температури та/або тиску порівняно з неагрегованими.

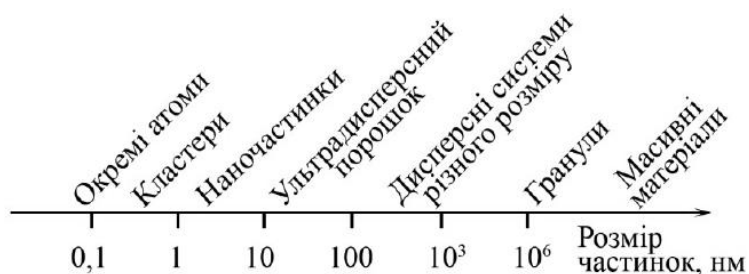


Рисунок 2.5 – Класифікація дисперсних матеріалів за розміром дисперсної фази

Осадження з газової фази. Ці методи отримання нанопорошків відомі вже давно, а тому набули найбільшого поширення. Це пов'язано з тим, що технології випаровування речовини за допомогою різних високоінтенсивних джерел енергії та подальшого осадження її з парової фази є досить відпрацьованими, легко контролюються та забезпечують високі вимоги щодо чистоти порошку, який одержується таким чином, особливо під час використання камер із контрольованою атмосферою (вакуумні камери або камери заповнені інертними газами – гелієм, аргоном або ксеноном).

Ця група технологій заснована на використанні хімічних реакцій між сполуками металів, які знаходяться в газовій фазі. У такому разі ці сполуки в реакційній камері термічно розкладаються з утворенням твердого осаду у вигляді нанопорошку та газоподібних речовин. Також сполуки можуть реагувати між собою, утворюючи порошок та гази. Як вихідну сировину використовують галогеніди (переважно хлориди) металів, алкильні сполуки, карбоніли та оксихлориди. Розмір отримуваних частинок

регулюють температурою і швидкістю осадження. За такою технологією отримані нанопорошки: кремнію, бору, оксидів титану, цирконію і алюмінію, нітриди, карбіди та карбонітриди кремнію й діборид титану з розміром частинок від 20 нм до 600 нм.

У цій групі технологій виділяють два базові методи – *перенесення через газову фазу і відновлення з наступним розкладанням*. Нещодавно розробленим методом, який також належить до технологій хімічного осадження з парової фази, є метод високотемпературного гідролізу. Він ґрунтується на взаємодії сполук, переважно хлоридів, у воднево-кисневому полум'ї. З його допомогою можна отримувати багатокомпонентні сполуки. Зокрема, отримані нанопорошки SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 та ZrO_2 .

Фізичне осадження з газової фази (PVD physical vapour deposition або PVD-process) – технологія нанесення покриттів (тонких плівок) в вакуумі з парової (газової) фази, за якої покриття виходить шляхом прямої конденсації пари, що наноситься.

У процесі PVD-нанесення матеріал покриття або плівки переходить з твердої фази в газову. PVD-методи можна розділити на дві групи: 1) термічне випаровування; 2) іонно-плазмове розпилення.

У першому випадку перехід матеріалу в газову фазу відбувається під впливом теплової енергії, що виділяється за рахунок резистивного опору, індукційного нагріву, електронно-променевих пучків, електричної дуги або лазерного променя.

Термічне випаровування. У разі термічного випаровування матеріал, що напильється, нагрівають до досить високої температури, за якої деякі атоми або молекули набувають достатньо енергії для того, щоб розірвати хімічні зв'язки і покинути речовину. Рідини випаровуються, а тверді речовини сублімують.

За способами нагріву розрізняють декілька видів процесів:

1. *Термічне випаровування* (резистивний нагрів) (**TVD-процес**). У надвисокому вакуумі (тиск менше за $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па) речовина термічно нагрівається до необхідної температури випаровування, водночас його атоми та молекули потрапляють на підкладку, де відбувається їхня конденсація.

2. *Електронно-променеве випаровування* (**EBVD-процес**). На зразок металу за допомогою анода спрямовується потік електронів з енергією в декілька кеВ, емітованих катодом, що призводить до непереривного випаровування атомів.

3. *Лазерна абляція* (імпульсне лазерне напилення, **PLD-процес**). Мішень опромінюється імпульсним УФ-випромінюванням ексимерного або твердотільного лазера. Інтенсивність випромінювання становить від 10^8 Вт/см² до 10^9 Вт/см², тривалість – декілька наносекунд, що досить для абляції речовини (металів, оксидів металів) у точці нагріву мішені.

4. *Випаровування в електричній дузі* (**arc-PVD-процес**). Між катодом і анодом ініціюється вакуумна дуга, яка випаровує матеріал катода. Процес відбувається в середовищі інертного газу за низького тиску (від 0,133 Па до 13,3 Па) та за більш низької, ніж у методах термічного випаровування, температури епітаксії.

5. *Розпилення розплаву*. Ця група методів базується на швидкому розпиленні та охолодженні розплаву початкового матеріалу. Ця технологія дозволяє отримати порошок розміром від 10 нм до 500 нм.

Іонно-плазмові методи набули широкого поширення в технології електронних засобів завдяки своїй універсальності та низьці переваг порівняно з іншими технологічними методами.

Універсальність цих методів визначається тим, що за їх допомогою можна здійснювати різні технологічні операції: формувати тонкі плівки на поверхні підкладки, травити поверхню підкладки з метою створення на ній

заданого рисунка інтегральної мікросхеми чи здійснювати очищення поверхні. До переваг іонно-плазмових методів належать висока керованість процесом, можливість отримання плівок тугоплавких матеріалів, хімічних сполук і сплавів заданого складу й найкраща адгезія плівок до поверхні тощо.

Суть методів *іонно-плазмового розпилення* тонких плівок полягає в обробці поверхні мішені з потрібної речовини іонами та вибиванні атомів (молекул) з мішені. Енергія іонів становить величину порядку сотень і тисяч електрон-вольт. Утворений атомний потік скеровується на підкладку, де відбувається конденсація речовини і формується плівка, яка складається з атомів мішені. Розрізняють іонно-променеве розпорошення, яке здійснюється бомбардуванням мішені пучком прискорених іонів, сформованим в автономному іонному джерелі, і власне іонно-плазмове розпилення, за якого мішень є одним з електродів у газорозрядній камері, а її бомбардування здійснюється іонами, що утворюються в результаті газового розряду.

Для розпилення мішені використовуються іони інертних газів (зазвичай аргон високої чистоти). Джерелом іонів є або самостійний тліючий розряд, або плазма несамоствійного (дугового або високочастотного) розряду. Розглянемо найбільш розповсюджені іонно-плазмові методи отримання тонких плівок.

Катодне розпилення. Електричне поле, що існує між катодом і анодом, прискорює електрони, які утворюються в міжелектродному просторі у результаті фотоемісії з катода, автоелектронної (польової) емісії, впливу космічного випромінювання або інших причин. Якщо енергія електронів перевищує енергію іонізації молекул робочого газу, то в результаті зіткнення електронів із молекулами газу виникає газовий розряд, тобто утворюється *газорозрядна плазма*. Для того, щоб електрон міг набрати необхідну для іонізації газу енергію, йому потрібно

забезпечити мінімально необхідну довжину вільного пробігу. Тільки за цієї умови електрон, рухаючись без зіткнень, здатний збільшити свою енергію до потрібної величини. Однак, якщо довжина вільного пробігу електронів стає порівнянною з відстанню між катодом і анодом, то основна частина електронів буде пролітати міжелектродний простір без зіткнень з молекулами робочого газу. Газорозрядна плазма згасне. Ці два фактори і визначають нижню та верхню межу тиску газу в камері.

Утворена в результаті газового розряду плазма складається з електронів, іонів та нейтральних молекул робочого газу. Іони під впливом електричного поля прискорюються і бомбардують катод-мішень. Якщо енергія іонів перевищує енергію зв'язку атомів мішені, то відбувається її розпилення. Крім вибивання атомів із поверхні мішені, іони здатні вибити з неї вторинні електрони (вторинна електронна емісія). Ці вторинні електрони прискорюються та іонізують молекули робочого газу. Утворені під час цього іони бомбардують мішень, спричиняючи вторинну електронну емісію, і процес повторюється. Таким чином, газовий розряд підтримує сам себе і тому називається *самостійним тліючим розрядом*.

Із підвищенням струму, що протікає через газорозрядну плазму, збільшується щільність іонного потоку та інтенсивність розпилення мішені. За деякої щільності потоку, що залежить від умов охолодження мішені, починає проявлятися *термоелектронна емісія*. Струм у розряді зростає, а сам розряд стає несамотійним, набуваючи характеру дугового розряду.

Для запобігання переходу самостійного тліючого розряду в дуговий високовольтне джерело живлення повинно мати обмеження щодо потужності, а мішень інтенсивно охолоджуватися.

У цих випарниках катод виконує подвійну функцію: генерує пару робочої речовини (плівки) та емітує (видаляє) термоелектрони для підтримки електричного розряду. Нерідко додається ще й третя функція

катода – керування плазмовим потоком пару. Це суттєво обмежує перелік матеріалів, які використовуються для конструювання катодів-тиглів, адже ними можуть бути лише термостійкі матеріали, що не взаємодіють з робочою речовиною та добре обробляються для надання їм складної форми сопел. Здебільшого такими матеріалами є тантал, молібден чи вольфрам, з яких випаровуються золото, срібло, мідь, барій, вісмут, олово, свинець, цезій, селен, стронцій, телур, цинк, ванадій та деякі інші речовини.

Для опису процесів катодного розпилення мішені використовують моделі, засновані на двох механізмах. Відповідно до першого механізму розпилені атоми виникають в результаті сильного локального розігріву поверхні мішені самим падаючим іоном (модель «гарячої плями») або швидкими вторинними частинками (модель «теплого клину»).

Другий механізм полягає у передачі імпульсу падаючого іона атомам решітки матеріалу мішені, які, зі свого боку, можуть передати імпульс іншим атомам ґратки, викликавши тим самим каскад зіткнень (модель зіткнень). Основною характеристикою ефективності процесу розпилення є коефіцієнт розпилення, що визначається відношенням кількості вибитих атомів до кількості бомбардувальних мішень іонів.

Трьохелектродна система розпилення. Для підвищення чистоти одержуваної на підкладці плівки процес іонно-плазмового розпилення необхідно проводити за якомога меншого тиску робочого газу. Однак, як вже зазначалося раніше, зниження тиску призводить до того, що за великої довжини вільного пробігу електронів ймовірність їх зіткнення з атомами робочого газу стає мізерно малою, і газовий розряд гасне. Тому для підтримки розряду в камері та забезпечення розпилення мішені за низьких тисків необхідні спеціальні заходи.

Одним із варіантів вирішення проблеми є застосування трьохелектродної системи розпилення. У цій системі є три незалежно

керовані електроди: термокатод, анод і катод-мішень, потенціал якого відносно термокатада становить лише кілька кіловольт.

Після досягнення в камері вакууму порядку 10^{-4} Па термокатод розігрівають, і в камеру подають інертний газ із тиском від 0,05 Па до 1 Па. У результаті термоелектронної емісії з катода будуть інтенсивно емітувати електрони, прискорюючись вертикальним електричним полем. Із напругою між термокатодом і анодом порядку 100 В виникає несамотійний газовий розряд, а розрядний струм досягає декількох ампер. Мішень, що має негативний потенціал відносно катода, відтягує на себе значну частину іонів, що утворюються в газовому розряді, та прискорює їх.

У результаті бомбардування мішені іонами відбувається її розпорошення, та емітовані атоми осідають на підкладці, формуючи тонку плівку. Такі трьохелектродні системи, в яких електричні ланцюги розряду і розпилення розділені та керуються незалежно один від одного, забезпечують гнучкість управління процесом. Швидкість осадження складає одиниці нанометрів у секунду, що в кілька разів перевищує аналогічний показник для двохелектродної схеми катодного розпилення. Подальший розвиток триелектродних систем розпилення привів до використання автономних іонних джерел.

Високочастотне розпилення. Розглянуті вище методи отримання тонких плівок використовують постійні напруги, що прикладаються до електродів системи розпилення мішені. Це дозволяє розпилювати мішені тільки з електропровідних або напівпровідникових матеріалів. Якщо мішень є діелектриком, то під час її бомбардування позитивно зарядженими іонами на ній дуже швидко буде накопичуватися позитивний заряд. Цей заряд створить електричне поле, яке буде гальмувати іони, що бомбардують мішень. Випаровування мішені дуже швидко припиниться.

Для розпилення діелектричної мішені необхідно між анодом і катодом-мішенню подавати змінну напругу. В цьому випадку мішень по черзі буде оброблятися потоками електронів і позитивно заряджених іонів. За негативного потенціалу на мішені буде відбуватися її розпилення іонами, а за позитивного потенціалу – нейтралізація заряду потоком електронів. Це в принципі дозволяє розпилювати мішені з діелектричних матеріалів, однак ефективність такого методу розпилення буде невисокою. Ефективність розпилення можна значно підвищити, якщо між анодом і катодом подати змінну напругу частотою близько 10 МГц (зазвичай використовують частоту 13,56 МГц, дозволена для технологічних установок, що працюють в цьому частотному діапазоні).

Реактивне розпилення. Забруднення плівок металів до мішковими атомами є одним із головних недоліків іонного розпилення. Проте в деяких випадках є бажаним одержання хімічних сполук металу та газу, тому хімічно активний газ (N_2 , O_2 , H_2 та ін.) можна спеціально додавати до установки для одержання потрібної сполуки (SiO , TaO , Ta_2O_5 , Cu_2O , TaN , SiN тощо). Такий метод конденсації плівок одержав назву реактивного розпилення.

Крім оксидних і нітридних плівок, цим способом можна одержувати карбідні та сульфідні плівки, додаючи в камеру відповідно метан або пари сірки. Для отримання хімічної сполуки необхідний певний парціальний тиск активного газу, який залежить від матеріалу мішені. Тому частіше виходять не хімічні сполуки, а тверді розчини. На основі однієї мішені з якого-небудь металу і різних активних газів можна отримувати широку гаму властивостей плівок – від провідних та низькоомних резистивних до високоомних резистивних й діелектричних. Використовувати реактивне розпилення замість безпосереднього розпилення мішені з хімічної сполуки доцільно тоді, коли коефіцієнт розпилення цієї хімічної сполуки (оксиду, нітриду тощо) низький, або тоді, коли технологічно важко

виготовити масивну мішень із цієї сполуки. Крім того, реактивне розпорошення створює умови для гнучкого управління властивостями плівок під час створення багатошарових структур (наприклад, плівкових конденсаторів).

У загальному випадку процес конденсації плівок за реактивного розпилення обумовлений трьома механізмами, що діють паралельно:

- утворення хімічної сполуки на поверхні мішені та її розпилення;
- утворення хімічної сполуки в проміжному просторі «мішень – підкладка» і осадження її на підкладку;
- взаємодія конденсованих на підкладці атомів мішені з атомами активного газу.

Магнетронне розпилення. Прагнення знизити тиск робочого газу в камері та збільшити швидкість розпилення мішеней привело до створення методу магнетронного розпилення. Основним елементом магнетронних розпилювальних систем (MPC) є катод-мішень, анод і магнітна система. Розпилювальні системи класифікують за трьома основними типами: системи з циліндричним катодом, системи з плоским катодом і системи з кільцевим катодом S-типу. Якщо між анодом і катодом діє постійна напруга, то в ділянці між ними виникає неоднорідне електричне поле, яке збуджує аномальний тліючий розряд у середовищі робочого газу (зазвичай чистого Ar).

Іони, що утворилися, бомбардують катод. Бомбардування катода іонами призводить до двох основних ефектів: емісії електронів і розпилення поверхні катода-мішені. Емітовані з катода під дією іонного бомбардування, електрони прискорюються електричним полем і починають рухатися у напрямку анода. За наявності магнітного поля на заряджену частинку із зарядом, що рухається зі швидкістю, діє сила Лоренца, яка змінює напрям руху електронів. Електрони починають рухатися складними циклоїдальними траєкторіями біля поверхні катода-

мішені. Електрони стають ніби у пастці, що створюється дією двох складових: сил, які обумовлені з одного боку електричним, з іншої – магнітним полем. Під час руху електрони здійснюють по декілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу до тих пір, доки не анігілюються з іонами плазми. Такий циклоїдальний рух електронів суттєво збільшує ефективність процесу іонізації, причому максимальна щільність плазми стає сконцентрованою біля поверхні катода-мішені в ділянці між полюсами магнітного поля. Це обумовлює збільшення інтенсивності іонного бомбардування поверхні мішені, значний ріст швидкості розпилення, а також збільшення швидкості осаджування атомів на поверхню підкладки. У результаті цього на поверхні катода утворюється канавка (ерозія поверхні).

Важливою перевагою методу магнетронного розпилення є брак бомбардування підкладки високоенергетичними вторинними електронами через їхнє захоплення магнітною пасткою. Це дозволяє уникнути перегрівання поверхні підкладки, і, відповідно, дає можливість напілювати плівки на матеріали з низькою термостійкістю, причому з високою швидкістю осаджування. Цей факт має велике значення для сучасних технологій зважаючи на широке використання полімерів і композитних матеріалів.

Зокрема, в мікроелектроніці та комп'ютерній техніці широко використовуються такі матеріали як поліметилметакрилат, поліамід, металополімерні плівки тощо, які мають температури розм'якшення і деструкції в діапазоні від 70 °C до 250 °C.

Серед розглянутих методів цей метод має більш широкі можливості застосування і є найбільш перспективним. Магнетронне розпилення можна здійснювати як на постійному, так і на змінному струмі.

Тема 2.4 Методи отримання наноматеріалів. Хімічні методи

Осадження з розчинів. Ця група технологій є однією з найбільш вивчених способів отримання нанопорошків. Спільним для декількох технологічних процесів є проведення хімічних реакцій у водних розчинах солей.

Хімічне осадження – після приготування розчинів солей металів створюють належні умови для процесу та додають речовину-осаджувач, за допомогою якої проводять осадження порошку оксиду металу у разі відокремлення осаду гідрооксиду. Умови осадження регулюють зміною pH , температури чи додаванням буферних розчинів. Як осаджувач найчастіше використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, оксалатну (щавлеву) кислоту, оксалат амонію, а як осаджувані речовини передусім – азотнокислі солі. В результаті отримують нанопорошки оксидів. У разі необхідності термічною обробкою у відновлюваному середовищі можна отримувати металеві нанопорошки. Метод знайшов достатньо широке застосування у виробництві багатокомпонентних порошків, коли з багатокомпонентних розчинів осаджують відразу декілька сполук. Основним недоліком методу є потреба у використанні резервуарів великих об'ємів, у значному вмісті домішок у порошках і великому розкиду частинок за розмірами.

Золь-гель процес був розроблений спеціально для отримання оксидної кераміки. Він поєднує такі стадії: приготування розчинів алкооксидів; їхня каталітична взаємодія з подальшим гідролізом; конденсаційна полімеризація та подальший гідроліз. Як продукт процесу отримують оксидний полімер (гель). Його «зістарюють» (витримують), промивають, висушують і термообробляють. Недоліком методу є складність апаратного забезпечення, перевагою – високі чистота та однорідність синтезованих сполук, а також широка

номенклатура нанопорошків.

Рідкофазне відновлення з розчинів використовують у виробництві тільки нанопорошків металів із невисокими значеннями відновного потенціалу (мідь, срібло, нікель). Він полягає у приготуванні розчину органічної солі металу з подальшим додаванням сильного відновника та відокремленні утвореного осаду металевого нанопорошку. Розмір частинок отриманого порошку знаходиться в межах від 20 нм до 40 нм та характеризується дуже малим розкидом частинок за розміром. Прикладом застосування цього методу може слугувати виробництво нанопорошку міді з використанням водного розчину гідразин-гідрату з сульфатом літію і розчину нітрату міді в 4-метилпентанолі. Ці розчини змішують і отримують емульсію, після розшарування якої нанопорошок міді перебуває у складі органічної фази. Для отримання порошку останню відокремлюють, фільтрують і висушують.

Гідротермальний синтез полягає у проведенні хімічних реакцій гідротермального розкладання і окиснення у водних середовищах за температури від 100 °С до 370 °С та тиску до 100 МПа. Метод дозволяє отримувати нанопорошки оксидів із вузьким розкидом частинок за розмірами. Недоліком методу є складність і висока вартість обладнання, а також періодичність процесу синтезу.

Мікроемульсійний метод складається з таких стадій: приготування емульсії з двох взаємно незмішуваних рідин – водного розчину і оливи; осадження гідрооксиду металу у межах крапель водяної фази шляхом додавання органічного осаджувача; розділення компонентів; висушування продукту осадження. За літературними даними цим методом виробляють порошок Y_2O_3 із частинками сферичної форми діаметром до 1 000 нм і порошку срібла розміром частинок від 2,0 нм до 2,5 нм.

Кріохімічний метод отримання нанопорошків оксидів металів полягає в розчиненні солей, швидкому заморожуванні отриманих розчинів,

сублімації розчинника і термічному розкладанні залишку. До переваг методу належить можливість отримання гомогенних нанопорошків складного складу.

Розкладання нестабільних сполук. Метод розкладання нестабільних сполук передбачає в себе термічний та радіаційний розклад, в результаті якого частинки порошку мають розміри від 20 нм до 300 нм. Головною перевагою цього методу є можливість отримання чистих (навіть хімічно інертних) елементів (Pd, Cd). У теперішній час цю технологію розглядають як перспективну у виробництві нанопорошків із розміром частинок від 20 нм до 300 нм.

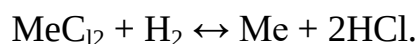
Термічне розкладання азидів, оксалатів, перхлоратів, перманганатів, карбонатів, гідратів, цитратів, ацетатів, гідрооксидів та алкоголятів – найбільш докладно вивчені процеси. Процес об'єднує три реакції: термолізу, окиснення та гідролізу. Перевагами цього методу вважають низьку температуру процесу, малі реакційні об'єми, брак трудомістких і малоефективних операцій промивання та фільтрування кінцевих продуктів, регульована дисперсність, належна здатність спікатися і висока чистота отримуваних порошків. Недоліком методу є складність контролю та регулювання розмірів частинок за одночасного перебігу двох конкурентних процесів – розкладання вихідної сполуки і спікання частинок кінцевого продукту під дією температури. Тим більш, що отримувані цим методом порошки вирізняються високою хімічною активністю.

У виробництві нанопорошків оксидів металів перспективно використовувати як вихідні продукти алкоголяти (спиртові похідні металів). У цьому випадку є можливість глибокого очищення алкоголятів від сполук інших металів завдяки їхній летючості та розчинності в органічних розчинниках. Іншими прикладами застосування методу можуть слугувати виробництво нанопорошку оксиду магнію термічним

розкладанням тригідрату вуглекислого магнію і нанопорошків заліза, кобальту, нікелю та міді з розмірами частинок від 100 нм до 300 нм піролізом їх форміатів за температури від 200 °С до 260 °С.

Радіаційним розкладанням азиду срібла отримують нанопорошок металу, в якому утворювалися переважно дві групи частинок – з розмірами $5 \div 30$ нм і $170 \div 220$ нм, які за діаметра до 100 нм були сферичними, а грубіші – мали гранчасту форму. Цим же методом отримують також нанопорошки Pd та Cd із дуже високою хімічною стійкістю.

Відновні процеси. Найбільш відомим із цієї групи є метод водневого відновлення сполук металів (гідрооксиди, хлориди, нітрати та карбонати металів), що вступають у реакцію відновлення в потоці водню за температури приблизно 500 К. Хімічну реакцію відновлення на прикладі хлориду металу можна записати так:



Таким методом зазвичай отримують порошки заліза, вольфраму, нікелю, ренію, молібдену, міді, кальцію, а також є можливість виробляти порошки легованих сплавів та сталей. Отримувані нанопорошки металів вирізняються низьким вмістом домішок і вузьким діапазоном розподілу часток за розмірами. Використовуючи цей метод, вдається отримувати порошки металів із низьким вмістом домішок і майже однаковими розмірами частинок.

Хіміко-металургійним методом спочатку проводять реакцію синтезу маловодних гідрооксидів шляхом газофазної взаємодії, а потім – термообробку отриманих гідрооксидів у відновному середовищі, наприклад у водні. Цим методом виробляють нанопорошки заліза, нікелю, кобальту, молібдену, вольфраму та міді. Якщо термообробку проводять у середовищі повітря, то отримують нанопорошки оксидів, наприклад Al_2O_3 ,

TiO₂, ZrO₂ або їх композиції. Перевагами методу є малий розкид частинок нанопорошку за розмірами, низький вміст домішок, порівняно недороге технологічне устаткування та легкий перехід від виробництва одного порошку до другого.

Методи отримання тонких плівок / покриттів. Технологічні методи отримання тонких плівок і покриттів умовно можна розділити на методи, засновані на фізичних і хімічних процесах.

До першої групи належать:

- осадження із газової фази (термічне випарування, катодне та магнетронне розпилення, іонна імплантація);
- газотермічне (плазмове) напилення;
- лазерні методи (легування або імплантація, аморфізація поверхні з використанням лазерного випромінювання).

Недоліками цієї групи методів є складність розроблення технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття, особливо для одержання покриттів із сполук, де необхідна висока точність хімічного складу та необхідність спеціальної підготовки покриття поверхонь.

Термічне випаровування. Процес термічного випаровування здійснюють у вакуумі з тиском у межах від 10⁻³ Па до 10⁻⁵ Па. За такого тиску довжина вільного пробігу атомів або молекул сягає декількох метрів. Отримана в результаті розігрівання парова фаза речовини вільно осаджується на підкладку, що має температуру набагато нижчу, ніж температура парової фази. Більшість із цих методів розраховано на випаровування металевих матеріалів.

До переваг методу термічного випаровування належить відносна простота обладнання та контролю процесу, а до недоліків – низька адгезія покриття внаслідок малої енергії атомів або молекул, що осаджуються на підкладку, і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки

сторонніх плівок та забруднень. Вплив цих недоліків можна дещо зменшити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічна або електрохімічна очистка, травлення).

Метод термічного випаровування досить широко використовується під час виробництва жорстких магнітних дисків для комп'ютерів. Підкладкою є алюмінієвий диск (шорсткістю менше за 20 нм) із нанесеним аморфним нікель-фосфорним підшаром товщиною порядку 20 мкм (для поліпшення адгезії і компенсації відмінностей коефіцієнтів термічного розширення підкладки та покриття). Спочатку напилюється проміжний металевий шар, наприклад Ni-Fe, товщиною 500–1 000 нм, а вже потім – основний шар із магнітного матеріалу, наприклад, сплаву на основі Co або Co-Cr, товщиною 100–500 нм. Поверх всього покриття наноситься стійкий до спрацювання захисний вуглецевий шар товщиною від 30 нм до 50 нм. Також термічне напилення використовують і під час виробництва CD-дисків. На диск із пластмаси наносять алюмінієве основне покриття з товщиною нанометрового діапазону. В обох випадках для забезпечення високої чистоти матеріалів тиск у вакуумній камері становить не менше 10^{-5} Па.

До технологій на основі хімічних процесів належать:

- хімічне осадження із газової фази;
- осадження з використанням плазми тліючого розряду;
- світлова та електронна літографія;
- осадження із розчинів;
- хімічне та електрохімічне окиснення (анодування).

Ця група методів базується на осадженні плівок на поверхню нагрітих деталей, де в газоподібному стані перебувають сполуки металів. Найбільш оптимальне проходження хімічних реакцій відбувається найчастіше за температур від 500 °С до 1 500 °С. Осадження зазвичай

проводять у спеціальній камері за зниженого тиску за допомогою використання хімічних реакцій відновлення, піролізу чи диспропорціонування. Найбільш часто використовують сполуки карбонілів, галогенідів чи металоорганічні сполуки.

Кристалізація аморфних сплавів. Аморфні металеві сплави характеризуються браком дальнього порядку атомів, що досягається надшвидким охолодженням підкладки, на яку спрямовується матеріал в газоподібному, рідкому чи іонізованому стані. Можливість отримання аморфного стану визначається хімічним складом і швидкістю охолодження. Для створення нанокристалічної структури в аморфному сплаві він підлягає спеціальній термообробці. Процес виконується таким чином, щоб виникала велика кількість центрів кристалізації, але швидкість росту кристалітів була низькою.

Методи інтенсивної пластичної деформації. Використовуючи цей метод, можна отримати компактні, щільні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерен від 30 нм до 500 нм. Суть цього методу полягає у проведенні пластичної деформації, внаслідок чого структура матеріалу сильно фрагментується і стає неупорядкованою, але водночас зберігає залишкові ознаки рекристалізованого аморфного стану. Використовують деформації кручення під гідростатичним тиском та рівноканальне кутове пресування.

Контрольні питання

1. Дайте коротку характеристику нанорозмірним об'єктам 0D- та 2D-рівнів.
2. Опишіть поняття кластер за оболонковою моделлю.
3. Дайте коротку характеристику нанорозмірним об'єктам 1D- та 3D-рівнів.

4. Опишіть процес високоенергетичного подрібнення та механохімічного синтезу.
5. Назвіть елементи геометричної та електронної структури нанокластерів.
6. Опишіть конденсаційний метод одержання матеріалів.
7. Визначити електронні рівні водородоподібного атома і кластера в рамках моделі «желе».
8. Навести приклади наноматеріалів, отриманих за різними технологіями.
9. Опишіть та дайте характеристику основним видам молекулярних кластерів.
10. Визначити зміну електронної структури матеріалу під час переходу від об'ємного кристалу до нанокластера різних розмірів.
11. Наведіть основні методи отримання консолідованих наноматеріалів.
12. Назвіть приклади газових і безлігандних кластерів.
13. Опишіть основні методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів.
14. Дайте визначення поняттю «фулерен» та сфери застосування фулеренів.
15. Які параметри нанопорошків використовують для оцінки їхньої якості?
16. Наведіть приклади колоїдних кластерів.
17. Опишіть технологію консолідованих матеріалів.
18. Назвіть види твердотільних кластерів.
19. Охарактеризуйте методи та вимоги для отримання наноматеріалів.
20. Дайте визначення поняттю «розмірний ефект».

21. Назвіть та охарактеризуйте теоретичні методи дослідження наноструктур.
22. Опишіть методи консолідації наноматеріалів.
23. Проаналізувати залежність вільної енергії формування нанокластерів металів від їхнього розміру.
24. Проаналізувати конденсаційний метод, використаний у пристрої Глейтера.
25. Поясніть особливість фізичних і хімічних методів отримання наноматеріалів.
26. Визначити вплив розміру наноматеріалів на їхні властивості.
27. Які фізичні або хімічні процеси є основою методів отримання НМ.
28. Назвіть фізико-хімічні властивості кластерів.
29. Визначте особливості високоенергетичного подрібнення у разі отримання наноматеріалів.
30. Дайте визначення поняттю «магічних чисел».
31. Опишіть метод отримання нанопорошку з газової фази.
32. Проаналізуйте тенденцію формування «магічних» кластерів.
33. Які фактори впливають на дисперсність матеріалів?
34. Наведіть способи отримання матричних нанокластерів.
35. Опишіть суть методу термічного випаровування.
36. Що називається нанобіоелектронікою?
37. Навести основні переваги методу молекулярно-променевої епітаксії під час отримання НМ.
38. Яким чином можна отримати аморфний сплав?
39. Проаналізувати термодинамічну модель кластерів.
40. Дайте визначення поняттю кластер за фрактальною моделлю.
41. Охарактеризуйте метод катодного розпилення та трьохелектродної систем розпилення.

42. Провести порівняльний аналіз методів високочастотного розпилення та реактивного розпилення.
43. Які існують методи отримання тонких плівок / покриттів?
44. Охарактеризувати метод магнетронного розпилення.
45. Проаналізувати метод рідкофазного відновлення з розчинів.
46. Назвіть хімічні методи отримання нанопорошків.
47. Що передбачає метод розкладання нестабільних сполук?
48. Опишіть будову та склад метало-матричних наноструктурних композитів.

З ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОТЕХНОЛОГІЙ У РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ

Галузі науки, пов'язані з нанотехнологіями

Завдяки унікальним властивостям наноматеріали зарекомендували дуже добре себе і вже давно активно використовуються у багатьох галузях промисловості. Нанотехнології у майбутньому можуть вплинути як на вартість валового внутрішнього продукту, так і на значний економічний ефект у майже усіх галузях економіки. Використання того чи іншого матеріалу визначається саме комплексом необхідних властивостей, насамперед взаємозв'язком між міцністю, пластичністю, а також в'язкістю. І тому значний інтерес до наноматеріалів обумовлений тим, що їхні конструкційні та функціональні властивості істотно відрізняються від властивостей крупнозернистих аналогів.

Аналіз ринку нанотехнологій за галузями індустрії свідчить про домінування у 2022 році галузі охорони здоров'я (частка капіталовкладень 19,5 %). На другій позиції електроніка (16,6 %), третій – аерокосмонавтика та оборонна промисловість (15,4 %), четвертій – виробництво 14,20 %, автомобільна промисловість 14,10 %, шостій – харчова промисловість 6,5 %, інші галузі – 2,7 %.

Перше місце галузі охорони здоров'я пояснюється застосуванням нанотехнологій у розробці нанодіагностики, нанохірургічних роботів, застосунків для відновлення клітин, нанобіосенсорів, візуалізації та цільового постачання ліків. За прогнозами зростання хронічних захворювань у всьому світі та розширення застосування хірургічних процедур призведе до збільшення попиту на нанотехнології для виробництва різних хірургічних інструментів та обладнання. Тим не менш за прогнозами очікується різке зростання до 2030 року для аерокосмічної та оборонної сфери за рахунок створення та вдосконалення легких і міцних

наноматеріалів, покращення роботи сенсорів, розробки з накопичення енергії та отримання ефективних систем руху, що покращить продуктивність, збільшить довговічність, інтенсифікує інноваційні рішення та розробку більш компактних та потужних пристроїв. Наноматеріали завдяки своїм унікальним властивостям застосовуються в багатьох галузях (рис. 3.1).

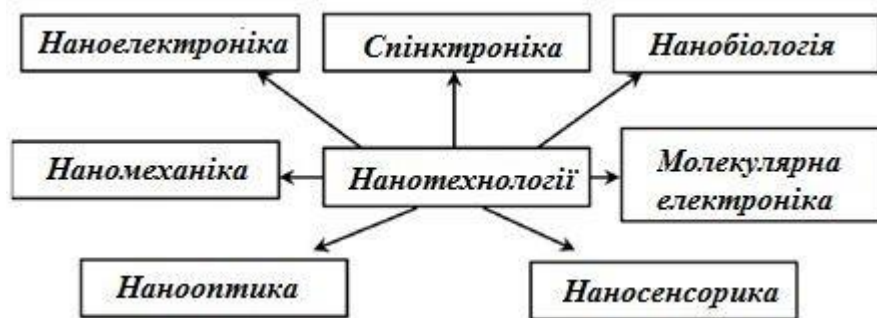


Рисунок 3.1 – Галузі застосування пов’язані з нанотехнологіями

Наноелектроніка – галузь електроніки, яка займається розробленням фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів, менших за 100 нм, та базується на використанні квантових ефектів у наноструктурах.

Спінтроніка – галузь сучасної електроніки, яка базується на використанні спінових ефектів та квантових властивостей спіну електронів, що характеризуються двома квантовими станами (спін угору та спін униз). Зміна орієнтації спінів відбувається за рахунок впливу високої густини струму, що проходить через надтонкі феромагнітні структури (сандвічі).

Нанобіологія – галузь біології, присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів у природних біологічних структурах або їх нанобіологічних аналогах. Досягнення науки нанобіології є основою розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина тощо.

Молекулярна електроніка досліджує електронні наносистеми, що містять як складові частини поодинокі молекули або молекулярні комплекси, а також технології виготовлення таких наносистем, які базуються на використанні процесів самоскладання, включно з процесами маніпулювання як поодинокими молекулами, так і молекулярними комплексами.

Наносенсорика – галузь науки про сенсорні наносистеми, дія яких ґрунтується на селективному сприйнятті сигналів різної природи: біологічних, хімічних, температурних тощо, та їхнього перетворення в електричні біонаносенсиори, які можуть не лише відстежувати стан організму, але й автоматично виконувати деякі необхідні дії.

Нанооптика – галузь науки, присвячена оптичним наносистемам, що виконують функції інформаційного керування, здійснюючи обробку, зберігання та передачу інформації у вигляді оптичних сигналів. Перспективним розділом є нанофотоніка, її елементну базу складають фотонні кристали, що ефективно використовуються в пристроях обробки, зберігання та передачі інформації.

Наномеханіка (наноробототехніка) – галузь техніки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, які дозволяють ефективно здійснювати діагностику й терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозувальні та розподільні нанопристрої, що забезпечують доставку ліків).

Електроніка. Розвиток технологічного процесу під час виготовлення транзисторів у комп'ютерній техніці (мікропроцесори) поступово зменшується з 90 нм до 32 нм, що не є межею. Серед напівпровідникових технологій відзначимо лазери, що працюють за низької температури, мають малий поріг генерації (до 15 мкА), які будуть використані в квантовій криптографії. Поєднання отриманих новітніх результатів зі сфери матеріалознавства та електроніки дозволяє створювати пристрої з

унікальними гнучкими, волого- та удароміцними властивостями, що мають тривалий термін служби.

Енергетика. Питання енергозабезпечення завжди є актуальними, вони передбачають два основні завдання – створення приладів з економним споживанням електроенергії та виготовлення зарядних пристроїв на основі нових технологій із покращеними показниками. Значна увага приділяється альтернативним видам енергії. Розроблено сонячні елементи, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектра. Це відбувається завдяки технології, що використовує спеціальний виробничий процес нанесення металевих наноантен на пластмасову підкладку.

Створення акумуляторів на основі нановолокон кремнію, які містять іони літію замість вуглецю, приведе до збільшення ємності зарядних пристроїв та розширення діапазону використання.

Медицина. Наноструктуризація призводить до зменшення розміру пігулок, поряд із підвищенням вмісту лікувальної речовини у крові. Наночастинки в майбутньому будуть одним із засобів доставки ліків в уражену ділянку. Наночастинки срібла завдяки своїм бактерицидним властивостям використовуються під час лікування різноманітних ран з метою знезараження: їх додають до мийних засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, вкривають столові прилади, дверні ручки і навіть клавіатури й «мишки» для комп'ютерів. Поєднання біологічних та медичних знань разом зі здобутками електроніки дозволяють створювати мікроелектронні пристрої для контролювання здоров'я людини або тварини.

Наноматеріали і нанотехнології в медицині

Нанотехнології спрямовані на вивчення та застосування структур розміром 1–100 нм. Також відомо, що наноматеріали характеризуються

унікальним фізичними і хімічними властивостями. Завдяки цьому Європейська технологічна платформа з наномедицини European Technology Platform on NanoMedicine: Nanotechnology for Health відмічає наномедицину основним напрямом застосування нанотехнологій з метою запобігання, надійної ранньої діагностики та лікування, а саме використання поліпшених і нових фізичних, хімічних та біологічних властивостей матеріалів на нанорівні.

Згідно з даними щодо динаміки світового ринку (SkyQuest Technology Group, 2023) обсяг світового ринку наномедицини (НМ) у 2021 році оцінювався у 156,2 млрд дол. США зі зростанням до 174,2 млрд у 2022 році. У 2030 році передбачається зростання цього обсягу до 416,1 млрд із ССТЗ 9,8 % протягом прогнозованого періоду (2023–2030 рр.) Ринок НМ також стикається з певними стримувальними факторами. Однією з ключових проблем є наукоємність, складність і висока вартість нанотехнологічних досліджень. На дослідницьких і доклінічних етапах НМ часто досягаються перспективні результати, але їхнє перетворення на економічно ефективні комерційні продукти потребує значних зусиль і часу. Ринок НМ відкриває значні можливості для інновації. Завдяки нечуваним темпам розвитку досліджень у галузі нанотехнологій існує величезний потенціал для розробки нових терапевтичних підходів і діагностики. Перспективними є наномедичні препарати та технології для цільових систем доставки ліків, персоналізованої медицини та неінвазійних методів візуалізації. Світовий ринок НМ у перспективі зможе докорінно змінити галузь охорони здоров'я, використовуючи потенціал нанотехнологій для покращення діагностики, таргетної терапії та персоналізованої медицини.

На основі досліджень [Market.US, 2023] можна здійснити сегментацію ринку НМ за будовою наноматеріалів. Серед сегментів ринку сегмент наночастинок (НЧ) домінував на ринку з часткою

капіталовкладень 74 % у 2022 році. Прогнозується, що зростання цього сегмента продовжуватиметься найшвидшими темпами протягом прогнозованого періоду 2022–2032 рр. Переважно це пов'язано з перевагами різних за хімічною природою НЧ. Існують також інші причини зростання сегмента. Однією з них є збільшення використання металів і частинок оксидів металів у фотодинамічній терапії для лікування онко- та інфекційних захворювань, іншою – можливість НЧ виконувати різноманітні завдання завдяки своїй здатності зв'язуватися з хімічними частинами у різні каркасні форми. У нанотехнологіях НЧ використовують для селективного зв'язування шляхом приєднання їх до лігандів клітинних рецепторів. Це також сприяє попиту на НЧ. За прогнозами частки капіталовкладень сегментів нанотрубок, нанокапсул та нанопристроїв до загального ринку в прогнозованому періоді суттєво не зміняться і будуть знаходитись у межах 8,0–9,6 %.

Застосування наноматеріалів у машинобудуванні, двигунобудуванні та автомобільній промисловості

Міцність матеріалу в наноструктурному стані у кілька разів вище за міцність звичайного крупнокристалічного матеріалу. На відміну від звичайних методів обробки металів, коли підвищення міцності неминуче призводить до істотного зменшення пластичності, у разі наноструктурування матеріал може зберігати пластичність. У наноструктурному стані значних змін зазнають навіть ті властивості, які раніше вважалися структурнонечутливими, наприклад, температура Кюрі та намагніченість насичення в магнітних матеріалах, робота виходу електрона. Значно зменшуються температура Дебая та пружні модулі, підвищуються теплоємність, коефіцієнт дифузії, електроопір, демпфуючі властивості. Через зменшення розміру зерен і підвищення коефіцієнта

дифузії істотно знижується оптимальна температура та підвищується оптимальна швидкість надпластичної деформації. Використання наноструктурних матеріалів дозволить одночасно збільшити внутрішню тертя і міцність.

Підвищена міцність і утомний опір наноматеріалів дозволяє використовувати їх у виготовленні кріпильних виробів для експлуатації в екстремальних умовах (наприклад, в умовах опромінення в ядерних реакторах) тощо. Можливість здійснення низькотемпературної надпластичності наноматеріалів відкриває нові можливості для розвитку перспективних технологій надпластичного штампування та формовки, а також інтегральних технологій, які комбінують надпластичну формовку та зварювання тиском, що дозволить істотно розширити асортимент складнопрофільних виробів.

Наноматеріали вже активно використовуються в машинобудуванні для збільшення ресурсу різальних і обробних інструментів за допомогою спеціальних покриттів та емульсій; здійснюється впровадження нанотехнологічних розробок у модернізацію парку високоточних і прецизійних верстатів. Створені з використанням нанотехнологій, методи вимірювань і позиціювання забезпечать адаптивне управління різальним інструментом на основі оптичних вимірювань обробленої поверхні деталі та обробної поверхні інструменту безпосередньо під час технологічного процесу. Наприклад, ці рішення дозволять зменшити похибки обробки від 40 мкм до сотень нанометрів із вартістю такого вітчизняного верстата близько 12 тис. дол. і витратах на модернізацію не більше 3 тис. доларів. Аналогічні за точністю серійні закордонні верстати коштують не менше 300–500 тис. доларів.

Виробництво нікелевих порошків із розмірами кристалітів від 10 нм до 30 нм, нікелевих поруватих стрічок і продукції на їх основі: акумуляторів і генераторів, фільтрувальних елементів і фільтрів з тонкістю

фільтрації до 10 нм. Ці фільтри використовуються в атомній промисловості для уловлювання радіоактивних аерозолів, застосовуються в електронній промисловості для чистих кімнат, а також у мікробіологічній, фармацевтичній і харчовій промисловості для стерилізації газів. Фільтри перевершують зарубіжні аналоги за фактичною кількістю стерилізацій і дешевші за ціною.

Використання наноматеріалів в енергетиці (зокрема атомній)

Наноматеріали використовуються для вдосконалення технології створення паливних і конструкційних елементів, підвищення ефективності існуючого обладнання та розвитку альтернативної енергетики (адсорбція і зберігання водню на основі вуглецевих наноструктур, збільшення в кілька разів ефективності сонячних батарей на основі процесів накопичення й енергоперенесення в неорганічних і органічних матеріалах з наношаровою і кластерно-фрактальною структурою, розробка електродів із розвиненою поверхнею для водневої енергетики на основі трекових мембран). Крім того, наноматеріали застосовуються в тепловидільних і нейтронопоглинальних елементах ядерних реакторів; за допомогою нанодетекторів забезпечується охорона навколишнього середовища у разі зберігання та переробки відпрацьованого ядерного палива та моніторингу всіх технологічних процедур для управління якістю збирання й експлуатації ядерних систем. Нанофільтри використовуються для розділення середовищ у виробництві та переробці ядерного палива.

Одним із нових напрямів застосування наноматеріалів є воднева енергетика, зокрема отримання, накопичення і зберігання водню. З цією метою розробляється низка нових наноматеріалів для вирішення завдання каталітичного перетворення вуглеводнів на водневомістке паливо. Використання матеріалів з нанокристалічною структурою як каталізаторів

гетерогенних хімічних процесів приводить до збільшення каталітичної активності в 2,5–4 рази, що дозволяє підвищити ступінь конверсії вуглеводневої сировини у водневе паливо. Наприклад, на основі системи Ni-Al можуть бути виготовлені каталітичні покриття з утворенням інтерметалідів Ni_3Al із нанокристалічною структурою і високою питомою поверхнею (до $10 \text{ м}^2/\text{г}$), що забезпечує високу каталітичну активність каталізатора. Випробування показали, що ступінь конверсії водневого палива збільшується до 75 %, що 10–15 % вище, ніж у відомих аналогів.

Контрольні питання

1. Наведіть приклади галузей застосування нанотехнологій.
2. Аналіз ринку нанотехнологій за галузями індустрії.
3. Галузі знань, пов'язані з нанотехнологіями.
4. Розкрийте суть наноелектроніки.
5. Розкрийте суть спінтроніки.
6. Розкрийте суть нанобіології.
7. Розкрийте суть молекулярної електроніки.
8. Розкрийте суть наносенсоріки.
9. Розкрийте суть нанооптики.
10. Розкрийте суть наномеханіки.
11. Наноматеріали і нанотехнології в медицині.
12. Застосування наноматеріалів у машинобудуванні, двигунобудуванні та автомобільній промисловості.
13. Використання наноматеріалів в енергетиці (зокрема атомній).

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Проценко І. Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці : підручник / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – 2-ге вид., допов. – Суми : Сумський державний університет, 2024. – 169 с.
2. Наноматеріали, нанотехнології, нанопристрої : навч. посіб. / М. О. Боровий, Ю. А. Куницький, О. О. Каленик [та ін.]. – Київ : Інтерсервіс, 2015. – 350 с.
3. Сусліков Л. М. Фізика і технологія наноматеріалів : навч. посіб. / Л. М. Сусліков, В. С. Дьордай. – Ужгород : Вид-во «Говерла», 2023. – 437 с.
4. Куцова В. З. Наноматеріали та нанотехнології : навч. посіб. : у 2 ч. / В. З. Куцова, Т. В. Котова, Т. А. Аюпова. – Дніпро : НМетАУ, 2013. – 103 с.
5. Донцова Т. А. Нанохімія і наноматеріали : підручник / Т. А. Донцова, М. І. Літинська, Ю. М. Феденко. – Київ : КПП, 2021. – 170 с.
6. Aiguo Wu. Nanobiosensors: from design to applications / Aiguo Wu, Waheed S. Khan. – 1st edition. – Weinheim : Wiley-VCH, 2020. – 416 p.
7. Наноматеріали, нанопокриття, нанотехнології : навч. посіб. / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк [та ін.]. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – 209 с.
8. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали / С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огієнко, О. В. Решетняк. – Київ : Наукова думка, 2008. – 424 с.

Електронне навчальне видання

САВВОВА Оксана Вікторівна,

БАБІЧ Олена Вікторівна

**ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ
В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти всіх форм
навчання зі спеціальності G1 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

Редактор *Б. О. Хільська*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2025, поз. 150Л

Підп. до друку 06.10.2025. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 5,3.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,

вул. Чорноглазівська, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 8386 від 14.07.2025.