

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

**О. В. Саввова**

**ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ**

**В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для студентів I курсу денної форми навчання другого (магістерського)  
рівня вищої освіти за спеціальністю  
161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2020**

УДК 666.3-1(072)

**Саввова О. В.** Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії: конспект лекцій для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / О. В. Саввова; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 105 с.

Автор

д-р техн. наук, проф. О. В. Саввова

Рецензент

**Т. Д. Понайотова**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 28.08.2019.*

Конспект лекцій складено з метою допомоги студентам засвоєння матеріалу з курсу «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії» при підготовці до занять, заліків та іспитів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

© О. В. Саввова, 2020

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

## 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. Технології формування поверхневих шарів з атомарною точністю.....	29
Тема 1.4 Питання для самоконтролю.....	36
2 Наноструктурні композиційні матеріали.....	38
Тема 2.1 Кластерні структури.....	38
Тема 2.2 Основи технології наноматеріалів.....	53
Тема 2.3 Основні методи отримання наноматеріалів.....	63
Тема 2.4 Методи отримання наноматеріалів. Хімічні методи.....	74
Тема 2.5 Питання для самоконтролю.....	80
3 Нанофазні матеріали спеціального призначення.....	83
Тема 3.1 Застосування нанофазних матеріалів.....	83
Тема 3.2 Нанотехнології для забезпечення безпеки життєдіяльності людини.....	97
Тема 3.3 Контрольні запитання.....	103
Список рекомендованої літератури.....	105

## ВСТУП

На сьогоднішній день 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, 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.

Даний конспект лекцій призначений для поглиблення знань студентів в напрямку вивчення основних напрямків розвитку інноваційних матеріалів, їх видів, властивостей та областей застосування та є невіддільною частиною курсу «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії».

З метою полегшення сприйняття матеріалу конспект лекцій розділений на 3 розділи, які відповідають модулям дисципліни за освітньо-професійною програмою 161 – Хімічні технології та інженерія, другий (магістерський) рівень.

# 1 НАНОМАТЕРІАЛИ В СТРУКТУРІ СУЧАСНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

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

Питання:

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

2. Тенденції інноваційного розвитку високотехнологічних секторів економіки України.

3. Академічна наука у генеруванні інноваційної діяльності.

1. 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 входження до числа розвинених країн, чи залишиться стагнуючою 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 надскладному 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 В. М. Гейцем зі співавторами на форумі «Інноваційна Україна 2020».

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 відноситься весь суспільний розвиток), є *інноватором*. Тому перехід до інноваційного типу розвитку має величезне гуманістичне значення. Він є процесом перетворення людини з агенту науково-технічного та соціального прогресу у його дійсного суб'єкта, 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.

*Історичні форми співвідношення суспільного відтворення та інновацій.*

Під *інноваціями* зазвичай можуть розумітися декілька понять: введення у використання новий або значно удосконалений продукт (товар, послугу) чи процес; новий метод продаж; 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».

При поясненні 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, в основі якого не обов'язково

лежить 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 підрив монопольного стану іншого підприємства.

2. Тенденції інноваційного розвитку високотехнологічних секторів економіки України.

*Біотехнології.* Сфера біотехнологій є плацдармом для інвестицій у майбутнє та становлення біоекономіки. Основними напрямками розвитку сучасних біотехнологій вважаються: біологічні макромолекули, їх конструювання та перетворення; клітинні та тканинні культури та їх конструювання; біоінформатика; нанобіотехнології, що застосовуються в медицині, фармацевтичній і біотехнологічній промисловості, біоенергетиці та сільському господарстві. Застосування біотехнологій дозволяє вирішувати багато проблем нашого часу, зокрема, пов'язаних із діагностикою та лікуванням рідкісних або небезпечних хвороб; недостатністю продовольчого 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'ютерної революції останньої третини XX століття, біотехнологічної революції останнього десятиліття минулого століття та бурхливого прогресу когнітивної науки на початку XXI століття. Конвергенція чотирьох

революційних науково-технологічних напрямків, а саме: N – нанотехнологій; B – біотехнологій; I – інформаційно-комунікаційних технологій та C – 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 (наноstrukturні, нанофазні, нанопористі, 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 проекти з розвитку вітчизняної нанотехнологічної сфери. Проте на сьогодні в Україні відсутній єдиний рамковий нормативно-правовий документ, який визначав би основні параметри, цілі та напрями розвитку нанотехнологічної сфери. Крім того, вітчизняне інституційне середовище розвитку нанотехнологій характеризується відсутністю 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 даних пріоритетів більш детально.



Першим пріоритетом є *підвищення енергетичної продуктивності*, до якого відносяться:

- 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 енергозберігаючих технологій, включаючи високоефективні мініенергетичні установки та енергозберігаючі способи передачі енергії, нові покоління 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 орієнтованих на *ефективне запобігання викидам та очистку води й повітря*, зокрема за рахунок:

- використання фільтрів на основі мікро- і наномембран, у т.ч. шляхом розширення використання фільтрів з нановолокон і нанотрубок, що демонструють високу ефективність при очищенні 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, у т.ч. за рахунок зростання міцності й твердості наноструктурованих металів, застосування нанопорошків тощо;

– розроблення принципово нових матеріалів з комплексом заданими властивостями, що вимагають мінімальної обробки та є екологічно чистими;

– створення новітніх технологій поглибленої переробки вичерпних ресурсів та вторинної сировини;

– розробка сучасних конструкційних матеріалів з підвищеним терміном експлуатації.

Четвертий пріоритет напружений 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 різного роду негативних факторів і створення систем біозахисту та засобів охорони навколишнього середовища);

– розроблення нанотехнологічних захисно-стимулюючих сумішей для насіння рослин та прогресивних системи 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);

- 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 виступає інструмент державного замовлення.

3. Академічна наука у генеруванні інноваційної діяльності в національній економіці.

Не менш актуальна 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, надпровідники та нелінійне оптичне скло. 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 слід виділити: Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля, Інститут

монокристалів, Науково-технологічний центр «Реактивелектрон» та інші наукові установи.

## **Тема 1.2 Наноматеріали в структурі сучасного матеріалознавства**

Питання:

1. Історія розвитку наноматеріалів.
2. Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів.
3. Класифікація наноматеріалів.
4. Особливі властивості наноматеріалів.
5. Галузі науки, пов'язані з нанотехнологіями.

1. Історія розвитку наноматеріалів.

Є відомості, що вже в четвертому столітті до нашої ери римські скловари робили скло, що містить наночастки металів. Величезна різноманітність прекрасних вітражів в середньо вікових храмах також пояснюється присутністю 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 та ін.), електроніки (підвищення інтеграції електронних компонент; нові матеріали з підвищеними характеристиками стійкості до температури, збереження своїх структурних, діелектричних, електрофізичних і магнітних властивостей; розроблення нових датчиків: газу, тиску і випромінювання (з широким діапазоном хвиль) на основі мембран з атомарною товщиною), машинобудування (зносостійкі, 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 одного мікрона. 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 скануючий 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 нанодропи почали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО стало основою для розвитку спінтроніки. З 1997 року компанія ІВМ у промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади – голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО розмірами 10÷100 нм.

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іїджимою.

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

2004 рік – відкриття графену, за дослідження його властивостей А. К. Гейму та К. С. Новосьолову у 2010 р. присуджена Нобелівська премія з

фізики. Відомі фірми IBM та Samsung фінансують наукові проекти з метою розроблення нових електронних пристроїв, що змогли б замінити кремнієві технології.

## 2. Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів.

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

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

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

До завдань НТ відносяться:

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

Існує два основних підходи до нановиробництва: *згори вниз* та *знизу вгору*. Технологія згори вниз полягає у подрібненні матеріалу, що має великі розміри (масивний матеріал), до нанорозмірних частинок. При підході 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. При цьому дані 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 самоупорядкованих, пов'язаних між собою елементів з 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* – повністю 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 технологіям.

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

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

### 3. 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 та ін. 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. Даний 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 в 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). Як правило,



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, наностержні та нанодроти, тобто циліндричні об'єкти з одним виміром в декілька мікрон і двома нанометровими. У даному 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 інших 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).

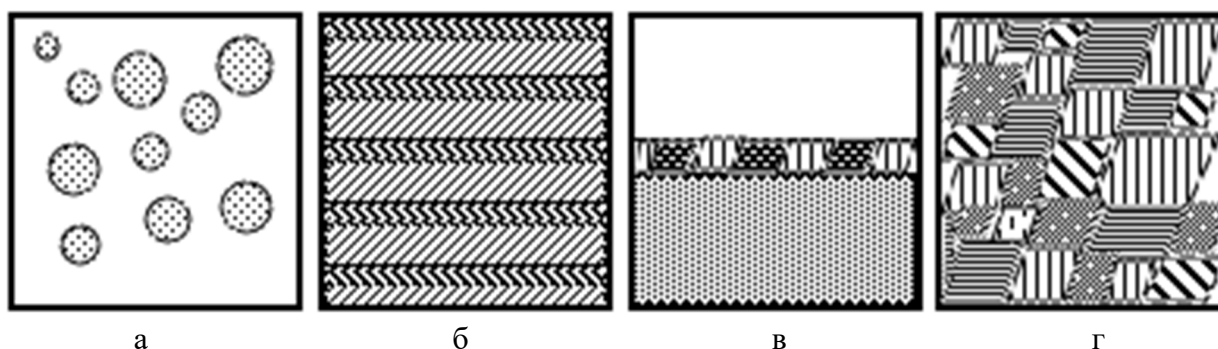


Рисунок 1.1 – Класифікація наноматеріалів за Р. Зігелем:

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

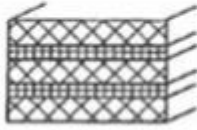
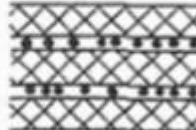
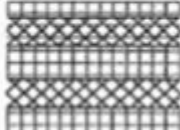

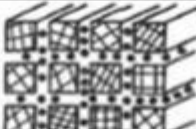
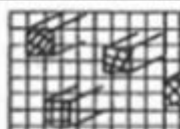
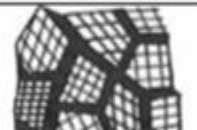
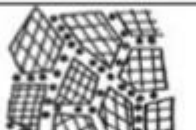
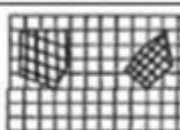
в – наноструктурне покриття; г – об'ємні наноструктурні матеріали

Віднесені до 0D наноструктури являють собою системи ізольованих одна від одної наночастинок. Для 1D характерна наявність контактів між наноблоками в одному виділеному напрямку. При цьому 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 стикаються одна з одною 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 міжблочних 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

<i>Форма кристалів</i>	<i>Склад кристалів різний</i>	<i>Склад границь і кристалів різний</i>	<i>Кристаліти дисперговані у матрицю різного складу</i>
<i>Шарувата</i>			
<i>Волокниста</i>			
<i>Рівновісна</i>			

Глейтер запропонував розділити наноматеріали на три категорії. *Перша категорія* включає матеріали у вигляді нанорозмірних частинок, тонких волокон і плівок, які ізольовані, нанесені на підложку або впроваджені в матрицю. *Друга категорія* включає матеріали, у яких наноструктура

обмежується тонким поверхневим шаром масивного матеріалу. *Третя категорія* включає масивні матеріали з наноструктурою, які можна розділити, у свою чергу, на два класи.

У перший входять матеріали, атомна структура й/або хімічний склад яких змінюються у об'ємі матеріалу на атомному рівні. Наноматеріали другого класу складаються з нанорозмірних блоків (кристалітів), які можуть різнитися атомною структурою, кристалографічною орієнтацією чи хімічним складом, і областей 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 різнитися, 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 деякого 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 відносяться, наприклад, шаруваті полікристалічні полімери або чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою першої групи. Другу групу представляють наноструктурні матеріали з кристалітами, що мають різний хімічний склад, наприклад багат шарові структури. У матеріалах третьої групи різниться 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. У цю групу входять дисперсно-зміцнені сплави. Двобазисна класифікація нанорозмірних структур (далі НРС) представлена на рисунку 1.2.

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

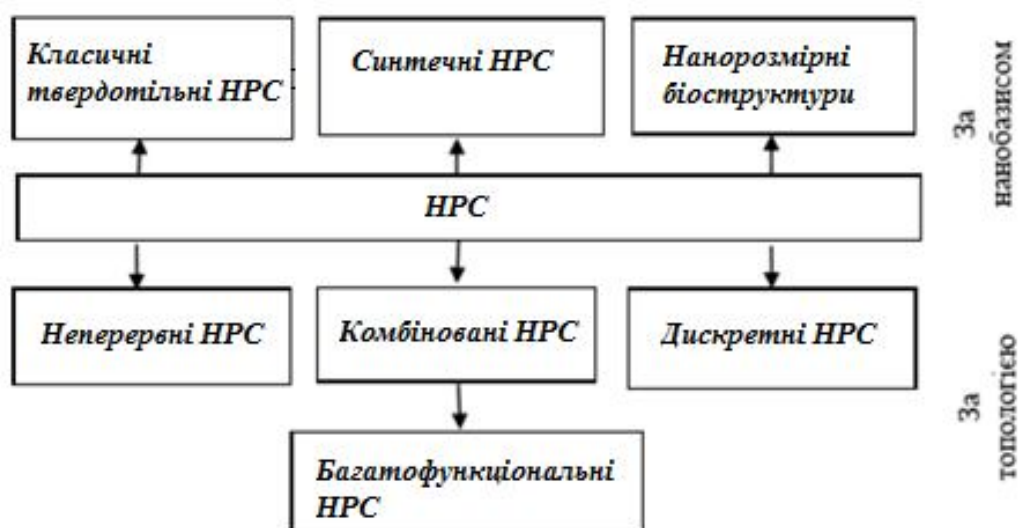


Рисунок 1.2 – Схема класифікації нанорозмірних структур

Таблиця 1.2 – Класифікація структур за нанобазисом

«Класичні твердотільні» НРС	Синтетичні НРС	Нанорозмірні біоструктури
Наночастки Нанотрубки Металеві, напівпровідникові, діелектричні тонкі плівки Квазіодновимірні провідники Квазінульвимірні металеві, напівпровідникові, діелектричні об'єкти Нанокристали	Нанополімери Синтетичні нановолокна Синтетичні тонкі плівки Наноколоїди Нанокристали (каучук, келар, тефлон та ін.)	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 «класифікаційне 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.

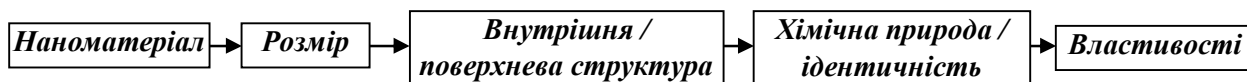


Рисунок 1.3 – Спрощена схема будови нанодерева

На рис. 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 являють собою 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.

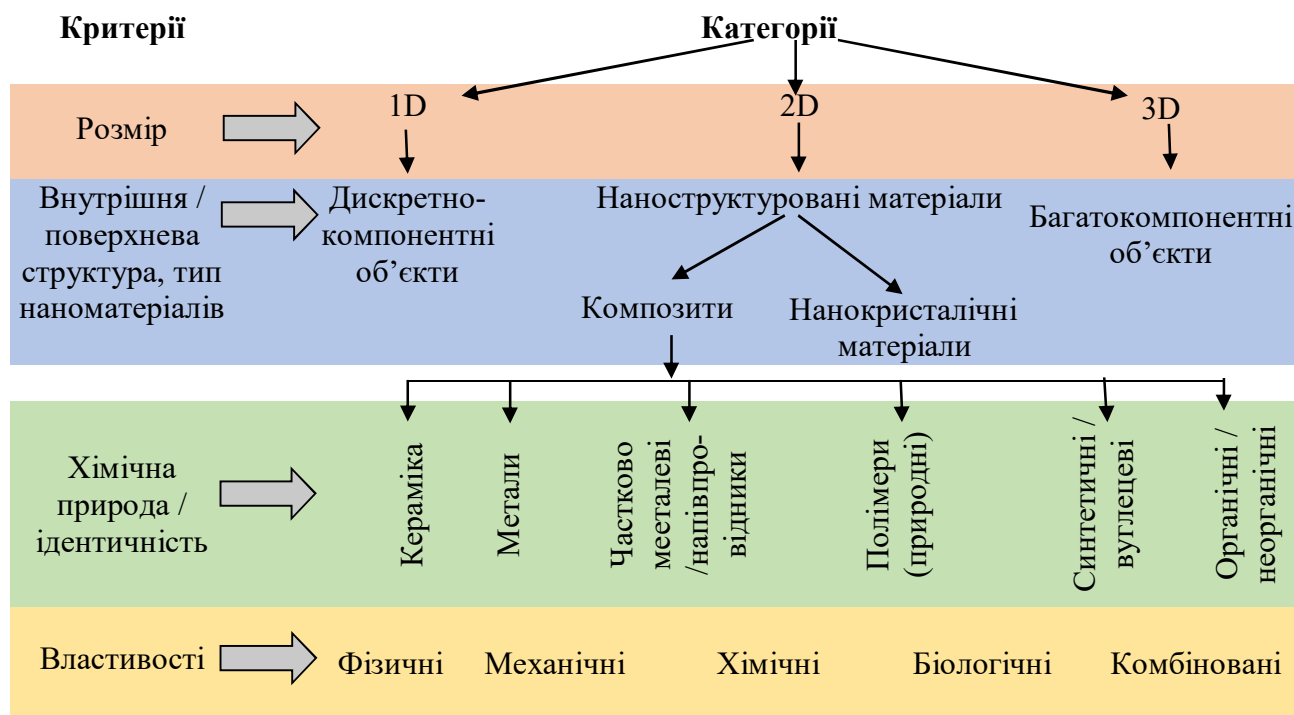


Рисунок 1.4 – Критерії та категорії наноматеріалів

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

Категорії	Розмірність 1D	Розмірність 2D	Розмірність 3D
Дискретно-компонентні нано об'єкти	Наночастинки й наноплівки, нанопластинки	Нановолокна, нанотрубки, нанострижини, нанодріт	Наночастинки, нанокапсули, квантові точки, дендримери, фулерени, алмазоїди, наноіони
Багато компонентні нано об'єкти	Наночастинки й наноплівки, нанопластинки	Нановолокна, нанотрубки, нанострижини, нанодріт	Наночастинки, капсульовано наночастинки
Наноструктурні матеріали	Нанокомпозити (наприклад, наноглинисті композити)	Нанокомпозити (наприклад, композитні нанотрубки)	Масвні нанопористі матеріали, нанокристалічні матеріали. нанокомпозити

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 включень 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.

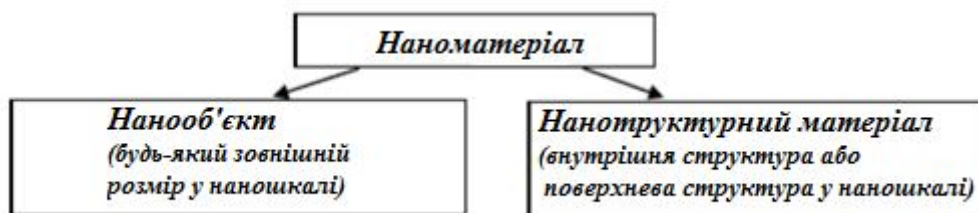


Рисунок 1.5 – Схема розподілу наноматеріалів

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.

*Традиційна класифікація передбачає:*

- 1) застосування в одній і тій самій класифікації однієї основи;
- 2) рівність суми підмножин (класів) і множини, що класифікується;

3) взаємне виключення елементів класифікації у різних підмножинах (класах);

4) безперервну послідовність (включення всіх щаблів ієрархії без «перестрибування» через деякі з них).

Відхиленням у розглянутій класифікації треба зазначити перехід від критерію «внутрішня/зовнішня структура» до критерію «хімічна природа/ідентичність» лише стосовно наноконпозиційних матеріалів. Властивості нанооб'єктів і наноструктурних матеріалів у класифікації не враховано. Ще однією її вадою є відсутність визначеності щодо співвідношення категорій, які відображають властивості наноматеріалів, із категоріями хімічної природи/ідентичності.

#### 4. Особливі властивості наноматеріалів.

На рисунку 1.6 наведено гілку показників фізичних властивостей. Таку класифікацію здійснено й для інших категорій властивостей. У макромасштабі хімічні й фізичні властивості матеріалів не залежать від розміру, але при переході до наномасштабу все змінюється, включаючи колір матеріалу, точку плавлення й хімічні властивості. У нанокристалічних матеріалах істотно змінюються механічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними. Твердість нанокристалічного нікелю при переході до нанорозмірних розмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягування зростає у 5 разів. Температура плавлення кластерів (більше 1000 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 при додаванні багат шарових вугле-цевих нанотрубок. Так, у нанокристалічних і нанопористих матеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто частка атомів, що знаходяться в тонкому ( $\sim 1$  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 із зміною характеру теплових коливань атомів. У феромагнітних наночастинках при зменшенні розміру нижче деякого критичного значення для системи стає енергетично не вигідним стан розбиття на домени. У результаті наночастинки перетворюються з полідоменних в однодоменні, при цьому отримуючи особливі магнітні властивості.

## 5. Галузі науки, пов'язані з нанотехнологіями

*Міждисциплінарність* – це характеристика галузі знань чи наукової проблеми, де успішний результат може бути досягнутий лише при об'єднанні зусиль окремих наук. Інтеграція знань окремих наукових галузей приводить до синергізму – отримання якісно нових знань. НМ, завдяки своїм унікальним властивостям, набули застосування в багатьох галузях знань (рис. 1.7).

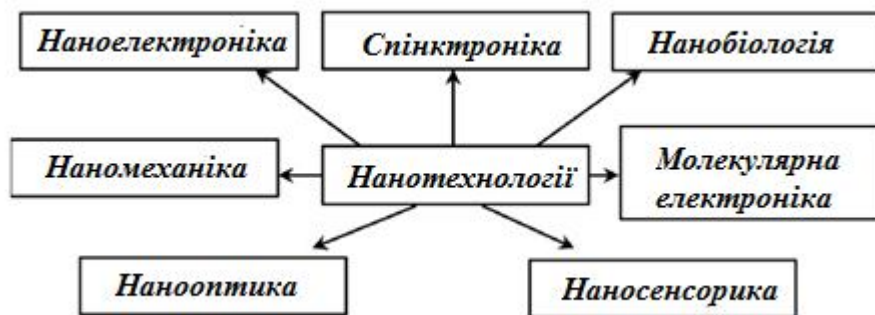


Рисунок 1.7 – Галузі застосування пов'язані з НТ

*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 в наноструктурах.

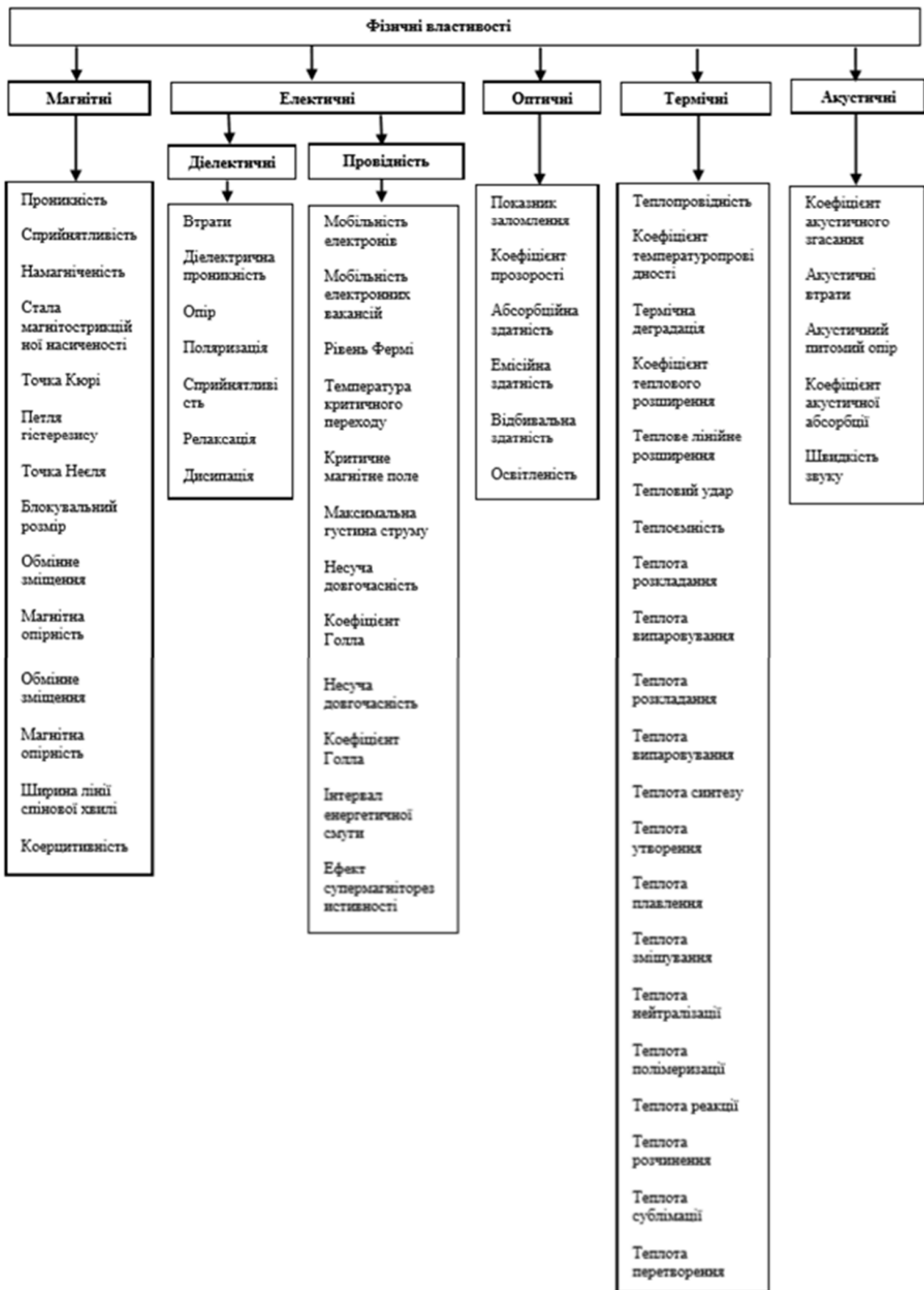


Рисунок 1.6 – Схема утворення категорій фізичних властивостей наноматеріалів

*Спінтроніка* – напрям 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 (сендвічі).

*Нанобіологія* – галузь біології, присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів у природних біологічних структурах або їх нанобіологічних аналогах. Досягнення науки нанобіології складає основу 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, включаючи процеси 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 і т. п., та їх перетворенні в електричні біонаносенсори, 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 при виготовленні 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 при низькій температурі, мають малий поріг генерації (до 15 мкА), які набудуть використання в квантовій криптографії. Поєднання отриманих новітніх результатів із 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 основних 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 з 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 при лікуванні різноманітних ран з метою знезараження: їх додають до мийних засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, покривають 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.

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

Питання:

1. Спадаючі та висхідні підходи.
2. Елементарні об'єкти та методи нанотехнологічного конструювання.
3. Поняття самозбирання та самоорганізації.
4. Формування наночарових покриттів як приклад висхідної технології конструювання поверхні на нанорівні.
5. Моделювання наноструктур.

1. Спадаючі та висхідні підходи.

У практиці нанотехнологічного виробництва можлива реалізація двох підходів – висхідного та спадаючого. *Спадаючий підхід* в нанотехнології заснований на тому, що для отримання наноструктур використовують вихідні масивні матеріали або покриття (рис. 1.8, а). Послідовне зменшення розмірів вихідних об'єктів різними видами обробки дозволяє отримувати кінцеві вироби з нанометровими параметрами. Прикладом *низхідної технології* є традиційна мікроелектронна технологія літографії, яка заснована на впливі променя на напівпровідникову заготовку та формуванні заданої конфігурації мікросхеми.



Рисунок 1.8 – Підходи наномонтажу для отримання необхідного виробу

При *висхідному підході*, (рис. 1.8, 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 їх структурних груп, що розташовуються в необхідному порядку з метою «вибудовування» впорядкованої структури, що дозволяє досягти граничних характеристик технології на сучасному рівні знань. Цей підхід може бути реалізований різними методами – атомно-молекулярним складанням за допомогою скануючої зондової мікроскопії, самоорганізацією і самозборкою кластерних структур. Дана технологія може бути представлена як безвідходний молекулярний дизайн виробу. Незважаючи на низьку продуктивність, яка пов'язана з недостатньою технічною «майстерністю», висхідний підхід є більш перспективний – за ним майбутнє нанотехнологій.

## 2. 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 частки, нанопорошки, наночарові 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 виробу для застосування в різних областях, що становить суть генеративних методів нанотехнологічного виробництва.

Для переходу від мікро- до нанотехнологій виробництва матеріалів і виробів на їх 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 з 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 г.). 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. 1.9).

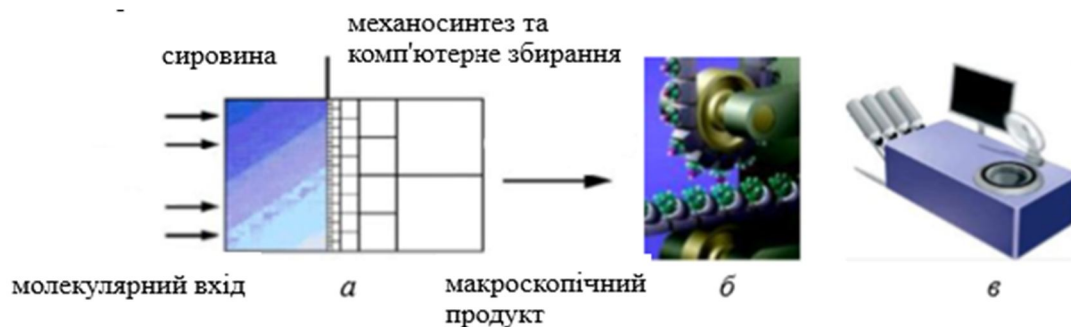


Рисунок 1.9. – Атомно-молекулярна збірка виробів за допомогою асемблера:

*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. В даний час процес конструювання нарощуванням структур за допомогою маніпуляції окремими атомами (механосинтез) можливий за допомогою скануючих зондових мікроскопів (СЗМ) – основного інструменту дослідження нанорозмірних структур. Для реалізації атомної зборки за допомогою скануючого 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 атомної зборки можуть бути використані в

мікроелектроніці, для запису інформації на носій та її зчитування, при складанні самовідтворюваних біологічних об'єктів або унікальних «наноелектронних схем» штучного інтелекту, для створення квантових структур, що представляють інтерес для фундаментальних досліджень.

### 3. 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 при певних умовах 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 вихідній системі. *Самоорганізація* включає взаємодію та інтеграцію, що обумовлюють колективну поведінку. На відміну від постадійних методів організації системи при поатомній зборці, в даному випадку вплив спрямований не на конкретну частку (атом), а на їх загальну поведінку. Необхідну структуру не потрібно вибудовувати «вручну», поміщати нанооб'єкти в необхідні точки простору один за іншим. В даному випадку створюються такі умови, при яких нанооб'єкти самостійно вибудовують визначені структури і одночасно. «Самодовільність» ініціюється технологом за рахунок певного впливу на систему – гравітаційного, електричного або магнітного, капілярних сил, ефектів змочування та інших відомих прийомів (рис. 1.10).

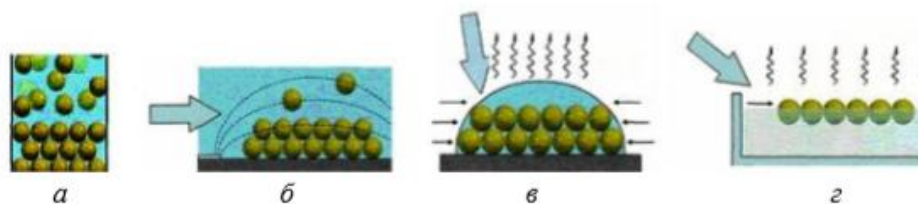


Рисунок 1.10 – Самозбирання під дією гравітаційного поля (а); електричного поля (б); сил поверхневого натягу (в, г)



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. Дана технологія є перспективною для практичного застосування з метою виготовлення складних за формою виробів, в тому числі 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.

4. Формування наносарових покриттів як приклад висхідної технології конструювання поверхні на нанорівні.

Наноструктурні покриття класифікують за розмірністю структурних елементів наступним чином: наносарові покриття – покриття нанорозмірної товщини, тобто мають нанометровий розмір в одному напрямку (рис. 1.11, а); нанокристалічні покриття – покриття з нанометровим розміром кристалітів.

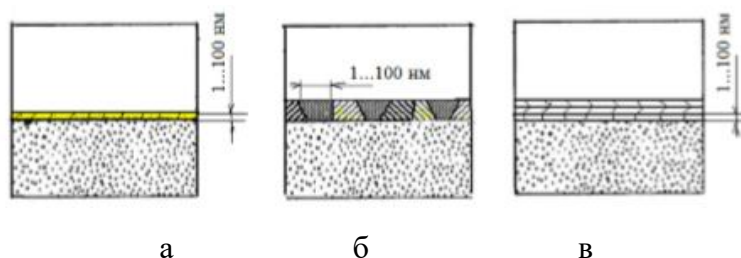


Рисунок 1.11 – Наноструктурні покриття:

а – наносарові; б – нанокристалічні; в – багатосарові

Композиційні нанокристалічні покриття (рис. 1.11, б) складаються з нанозерен різних фаз. В окрему групу можуть бути виділені багат шарові наноструктурні покриття (БНП) – покриття з мультишарів мікронною товщини, що представляють собою матеріали типу «сендвіч», (рис. 1.11, в). Вони характеризуються наявністю градієнта хімічного складу та властивостей за товщиною покриття. Можуть бути сформовані як чергуванням наночарів різних матеріалів, так і послідовним нарощуванням покриттів різного складу з нанокристалічною структурою. Наночарові покриття, тобто покриття нанорозмірною товщини (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. Засноване на потужному математичному апараті, комп'ютерне моделювання віграє ключову роль в розробці наносистем. Існує кілька основних типів математичного моделювання в нанотехнології (табл. 1.5).

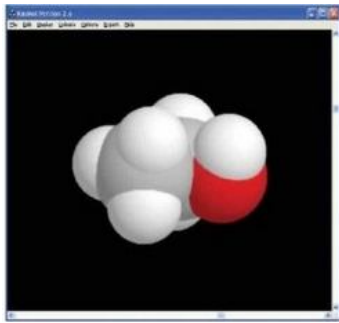
Таблиця 1.5 – Приклади нанотехнологічних CAD-програм

Тип моделювання	Приклади програм
Візуалізаційне	RasMol
Обчислювальне	Chem3D
Інженерне	NanoXplorer

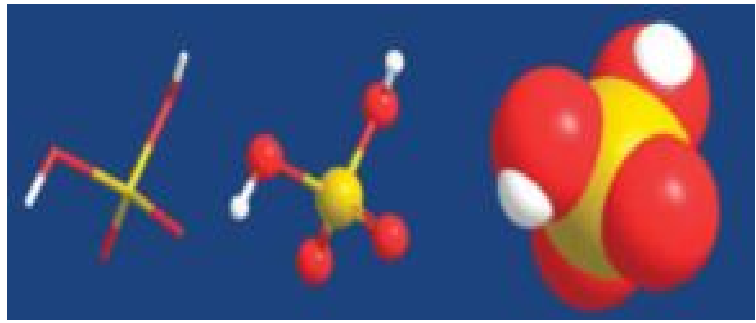
## 5. Моделювання наноструктур.

*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. 1.12, а).

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



а



б

Рисунок 1.12 – Наноструктури у вікні програми RasMol (а) та Chem3D

Одна з популярних, досить простих програм – *Chem3D*. За допомогою її графічного інтерфейсу можна: отримати графічне зображення молекули; «вручну» зібрати наноструктуру та оптимізувати її, представляючи 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 скануючому зондовому мікроскопі (рис. 1.12, 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. 1.13).



а

б

в

Рисунок 1.13 – Моделі наносистем:

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

#### 1.4 Питання для самоконтролю

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

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

## 2 НАНОСТРУКТУРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

### Тема 2.1 Кластерні структури

Питання:

1. Кластери. Типи кластерів.
2. Розмірні ефекти.
3. Фізико-хімічні властивості кластерів.
4. Способи отримання нанокластерів.
5. Кластерна модель. Геометрична і електронна структури нанокластерів.
6. Теоретичні методи дослідження наноструктур.

1. Кластери. Типи кластерів.

*Кластер* є групою близько розташованих і тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів, а іноді і 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 областях 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 (молекулами, іоном) і твердим тілом (наночасткою). Відповідно до останньої точки зору, *кластер* являє собою групу з невеликим, нерідко змінним, числом атомів, іонів або молекул, які взаємодіють.

Залежно від типу частинок, що об'єднуються кластери поділяють на атомні, іонні та молекулярні, а в залежності від складу – на металеві, вуглецеві та ін. До кластерів має сенс відносити частки такого розміру, для яких властивості, які спостерігаються, істотно відрізняються від властивостей макрооб'єкту або відбувається різка зміна при додаванні ще одного структурного елементу. Таким чином, мова йде про частки розміром не більше однієї-двох тисяч атомів, часто – помітно менше. При цьому може

спостерігатися немонотонна залежність властивостей від розміру кластера, особливо для невеликих кластерів, де при різних розмірах можуть проявлятися різні конкурентні структурні типи. Нанокластери можна розділити на *молекулярні, газові безлігандні, колоїдні, матричні і твердотільні*.

*Молекулярні кластери* металів – багатоядерні комплексні сполуки, в основі молекулярної структури яких знаходиться оточений лігандами остов з атомів металу, що знаходяться на відстані до 0,35 нм та допускають пряму взаємодію метал-метал. Ядро кластера включає більше двох атомів та металевий остов, який являє собою ланцюги різної довжини, розгалужені цикли, поліедри та їх комбінації. Молекулярні лігандні кластери утворюються з металокомплексних сполук в результаті хімічних реакцій в розчині. Найбільш поширеними методами їх одержання є конденсація та відновлення комплексів металів. Як правило, 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 оболочки. Лігандами можуть бути як окремі атоми (H, Cl, Br, I, Se та ін.), так і групи атомів або молекули (CO, NO, олефіни, арени та ін.). Іноді багатоатомні ліганди (N, C, H, P та ін.) розташовані всередині порожнин металевого остову, який має з зовнішнього боку інші ліганди.

*Газові безлігандні кластери* зазвичай стабільні в вакуумі, хоча відомі, наприклад, метастабільні кластери золота діаметром менше 3 нм. Для підвищення стабільності такі кластери покривають полімерами або розміщують в інертну матрицю. *Фулерени* – типовий приклад стабільних безлігандних кластерів. Безлігандні кластери отримують за допомогою надзвукового сопла, газової агрегації та випаровуванням 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, меркаптани, органілфосфіни чи фенантролін) або поверхнево-активними речовинами (ПАР). До колоїдних наносистем також відносяться мікроемульсії та міцели, що утворюються за допомогою ПАР. Міцели, або асоціати молекул ПАР, можуть утворювати мікро- або наноемulsion – 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 і 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 в твердій фазі: хімічних, фото- і механохімічних реакцій, спікання, переходів аморфної фази в кристалічну, під дією високих тисків із зсувом. Матричні нанокластери заключені в твердофазну матрицю, яка запобігає протіканню 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.

## 2. Розмірні ефекти

Розмірний ефект – це комплекс явищ, пов'язаних з суттєвою зміною фізико-хімічних властивостей речовини внаслідок:

- безпосереднього зменшення розміру частинок (зерен, кристалітів);
- суттєвого впливу меж розділу на властивості системи;



– сумірності (співмірності) розміру часток з фізичними параметрами, які мають розмірність довжини та визначені властивості системи (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електрона, де-бройлевська довжина хвилі, екситон напівпровідника і т.д.).

*Розмірні ефекти* спостерігаються при зменшенні розміру структурних елементів: частинок, кристалітів і зерен нижче деякої граничної величини. Такі ефекти виникають, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, та найбільш виразно проявляються при розмірах зерен менше 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  $i$ , як наслідок, підвищення тиску насичених парів над наночастками, зменшення температур кипіння рідкої фази та плавлення твердої.

Змінюються й інші термодинамічні характеристики – константи рівноваги і стандартні електродні потенціали. Так, при зменшенні розміру наночастинок аргентуму стандартний потенціал пари  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  може стати негативним, і срібло буде розчинятися в розбавлених кислотах з виділенням водню. Розмірний ефект широко поширений в гетерогенному каталізі. У багатьох випадках наночастинок виявляють каталітичну активність там, де більші частки не активні. Висока активність нанорозмірних каталізаторів зумовлена значною площею їх поверхні та специфічною взаємодією реагентів з нанокластером, у результаті чого знижується енергетичний бар'єр реакції.

Розмірні ефекти в біології носять зовсім інший характер. Біологічні молекули, полімери та внутрішньоклітинні структури нанорозмірні, проте їх властивості визначаються в основному структурою, а не розмірністю. Разом з тим, 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 у порівнянні з мікрорельєфом і використовується в тканинній інженерії. Від розміру та рельєфу поверхні наночастинок залежать механізм і ефективність їх ендоцитозу (захоплення часток живими клітинами), а також внутрішньоклітинна локалізація.

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

### 3. Фізико-хімічні властивості кластерів

Систематичні дослідження властивостей кластерів були розпочаті у вісімдесятих роках минулого століття. Синтез кластерів проводили методом вільного реактивного розширення, після чого кластери поділяли на фракції, використовуючи маспектрометри. Аналіз розподілу часток за розмірами показав, що кластери з певним числом атомів, що відповідає так званим «магічним» числам, набагато більш стабільні в порівнянні з кластерами, що містять інше число атомів. Як уже зазначалося, найважливішою відмінною рисою наносистем є прояв в них ефектів *розмірного квантування*.

З класичної точки зору, у міру зменшення розмірів частинок в системі повинно відбуватися лише збільшення питомої поверхні, в той час як властивості об'ємної фази залишаються незмінними, але для кластерів у міру зменшення розмірів частинок відбувається збільшення рівноважного тиску пара 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 нанорозмірів у всіх трьох

напрямах, можуть розглядатися як самостійні одиниці, що характеризуються певними властивостями. Будучи найбільш типовим представником наноматеріалів, атомні кластери проявляють істинно нанорозмірні ефекти, в тому числі квантово-механічної природи, і властивості, не притаманні того ж матеріалу в об'ємі. Інший, досить важливий аспект вивчення даних атомних утворень пов'язаний з тим, що вони мають величезний потенціал використання на практиці, будучи універсальною елементарною основою для цілого класу атомарно сконструйованих матеріалів з широким спектром властивостей. Синтезувати наноматеріали з кластерів можливо або за рахунок самоорганізації та самозбирання, наприклад, кристалізації на нанорівні, або примусовим шляхом, зокрема, компактуванням під високим тиском. В залежності від природи атомів кластери можуть бути металевими чи напівпровідниковими, що складаються з атомів інертних газів.

До «аномальних» властивостей металевих кластерів в порівнянні з об'ємним матеріалом можна віднести наступні: *більш низькі значення температури плавлення при порівнянні з масивним тілом; розбіжність точки плавлення з точкою замерзання; можливість негативної теплоємності; прояв в залежності від розміру діелектричних, напівпровідникових властивостей або властивостей провідності; аномально високу реакційну здатність; відмінність хімічних реакцій з одним і тим же реагентом при порівнянні з об'ємним станом.*

Фізико-хімічні властивості кластерів (колір, реакційна здатність, стабільність, магнітні властивості) в значній мірі залежать від кількості атомів, складових кластеру, які можуть розглядатися в якості критичного параметру, відповідного прояву «наномасштабних» властивостей. При формуванні металевих нанокластерів найчастіше зустрічаються утворення, що складаються з певного числа атомів. Кількість атомів у формах нанокластерів, які є найбільш стійкими, називають «магічні» числа (13, 55, 309, 561, 923, ... 2869 і т.д.) (рис. 2.1).

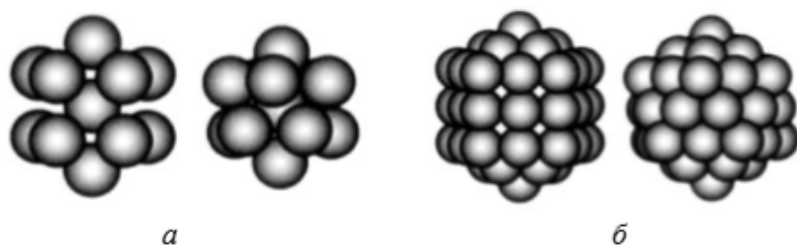


Рисунок 2.1 – Атомні кластери с числом атомів 13 (а) та 55 (б)

«Магічні» числа, відповідні характерним електронним конфігураціям кластерів, отримали назву *електронних* «магічних» чисел. Магічні числа як показують результати досліджень, в переважній більшості випадків 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, що містять весь ряд магічних чисел від 13 атомів металу. Однак, як показали дослідження, в ході синтезу нерідко формуються стабільні кластери з числом атомів, відмінним від структурних «магічних» чисел. Так, для малих кластерів натрію стабільними конфігураціями є  $\text{Na}_8$  і  $\text{Na}_{20}$ . 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 при збільшенні розміру більш стабільними виявляються кластери зі *структурними* «магічними» числами.

#### 4. Способи отримання нанокластерів.

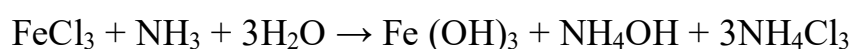
Методи синтезу кластерів включають, перш за все, *конденсацію з газової фази* – створення пересиченої пари з подальшим її осадженням. До способів утворення пари відносяться *термічне випаровування; іонне, полум'яне або магнетронне розпилення; лазерна абляція; випаровування вибухом та ін.*

*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 з 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:

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

2. *Пористі матриці* дозволяють проводити хімічні реакції в об'ємі нанореактора, як із застосуванням розчинів, так і твердотільних реакцій. Розміри пор обмежують ріст кластерів при збільшенні 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 в гідроксиду заліза на стінках пор полісорба-сополімеру стиролу і дивінілбензолу в реакції:



3. *Ультрамалі кластери в цеолітах*. Цеоліт мають кристалічно впорядковану ажурну структуру, що складається з кремнійкисневих і алюмокисневих тетраєдрів, яка дозволяє отримувати організовані наноструктури.

4. Супрамолекулярні структури на основі *полімерів і біополімерів*. Сама матриця полімеру може утворювати величезну кількість наноструктур і супрамолекулярних структур. Це молекулярні наноконізити на основі сополімерів, блок-сополімерів та гібридних сополімерів. Супрамолекулярні наноструктури та біополімери представляються у вигляді білків і полінуклеотидів.

Колоїдні, твердотільні та матричні кластери це типові представники нанокompatитів і відомі тисячі років. Прикладом такого використання є служити 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 при мінімальній швидкості росту виникаючих частинок, що може бути реалізовано при максимальній швидкості охолодження конденсованих парів (надзвукове витікання пару металів в вакуум, випаровування в розрідженій атмосфері інертного газу та ін.).

Одним з основних методів синтезу кластерів є *конденсація з газової фази*. Цей підхід вимагає створення пересичені пари з подальшим осадженням. Пара з атомів або молекул може бути сформована різними методами, включаючи термічне випаровування, іонне, полум'яне або магнетронного розпилення, лазерна абляція, випаровування вибухом.

Для створення пару 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 1 800 К, різних оксидів, галогенідів, халькогенідів (наприклад, PbS, PbSe, PbTe, GaAs, GaP, PbSb та ін.).

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 K і перевести практично будь-яку речовину в пароподібний стан. Для створення підвищеного перенасичення пару та подальшої конденсації, як правило, використовують швидке охолодження, яке досягається шляхом різкого розширення пару. Найбільш простий метод синтезу кластерів полягає в продуві пару певної речовини в суміші з інертним газом (зазвичай гелій або аргон) через форсунку або сопло, при цьому охолодження газу здійснюється в результаті звичайного адіабатичного процесу. У ряді 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. При синтезі та дослідженні 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.

## 5. Кластерні моделі.

Моделі нанокластерів відображають зміну атомної динаміки кластерів та їх теплових, структурних і електронних властивостей. Стан кластеру може бути розглянуто за допомогою простої *термодинамічної моделі*, що дозволяє передбачати ряд незвичайних властивостей кластерів. Стан кластерів, які виникають під час нуклеації в порах речовини або в твердотільних реакціях, визначаються вільною 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 служити легкість заміни одного атома або молекули на таку ж, але в іншому місці кластера і, 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 при низьких енергіях або низьких температурах та в рідкому стані при високих температурах і енергіях.

*Теорія фазової рівноваги кластерів* може бути заснована на термодинамічних і динамічних поняттях, що визначаються характеристичним часом. При статистичному режимі 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 фактору, що задається зміною розміщення рівнів кластера в твердому й рідкому стані (зміною їх статистичного заселення).

*Фрактальна модель*: поняття критичного зародку має іншу інтерпретацію. Оскільки у фрактальних структурах спостерігається статичне зниження щільності речовини в напрямку від центру до периферії, просторова розмірність повинна поступово змінюватися від трьох в центрі до приблизно двох на периферії. Для фрактального кластеру 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. При досягненні зародком критичного розміру реалізується стан ідеального пористого об'єкта і швидкість його росту значно збільшується.

*Оболонкова модель*: металеві кластери являють собою гібрид 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 при тій же температурі формують квантове середовище в основному стані. *Ці електрони і утворюють оболонкову структуру та магичні числа в кластерах.*



Експериментальні спостереження оболонкової структури показують, що магичні 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 кластеру.

*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 рішення рівняння Шредінгера (рис. 2.2) аналогічно тому, як це робиться, наприклад, для атома водню.

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

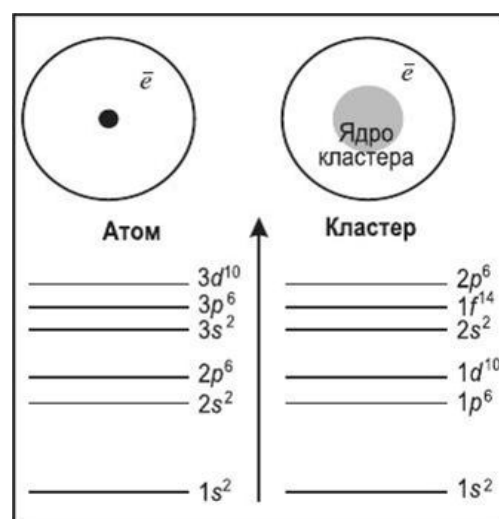


Рисунок 2.2 – Електронні рівні водородоподібного атома і кластера в рамках моделі желе

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. Даний підхід можна використовувати для обчислення реальної геометричної і електронної структури металевих кластерів.

Зазвичай кристалічна структура наночастинок точно така ж, як і для об'ємного матеріалу аналогічного хімічного складу, але з дещо відмінними параметрами ґраток. Рентгенівська дифракція для частинки алюмінію розміром

близько 80 нм показує елементарний осередок ґратки точно такий же, як і у об'ємного алюмінію. Однак в деяких випадках малі частки (менше 5 нм) можуть мати зовсім несхожу структуру (табл. 2.1). Подібна ситуація характерна, наприклад, для наночастинок аурума. Для Au-частинок такого розміру всі атоми, складові нанокластеру, знаходяться на поверхні даної частки. Зазначений факт впливає на багато властивостей нанокластеру – коливальні рівні, стабільність, хімічну активність. Нижче наведені деякі характеристики об'ємного зразку і кластеру алюмінію.

Таблиця 2.1 – Деякі характеристики об'ємного алюмінію та кластера Al<sub>13</sub>

Характеристика	Кластер Al <sub>13</sub>	Об'ємний алюміній
Енергія зв'язку, eV	2,77	3,39
Міжатомні відстані, нм	28,14	28,60

Коли атоми формують кристалічну решітку, то їх 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, заповнена до кінця і відділяється від наступного зони енергетичним проміжком, так званою «забороненою зоною» або «щільною». Коли частка металу приймає розміри 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, ніж  $E = k \cdot R \cdot T$ , що призводить до утворення щілини. Схематично зміни електронної структури при переході від об'ємного кристалу до великого кластеру, а потім до маленького можна зображено на рисунку 2.3. Зауважимо, що маленький кластер аналогічний молекулі з її дискретним набором енергетичних рівнів, що зв'язують і антизв'язують орбіталями. У даному випадку енергетичні рівні можуть бути отримані шляхом рішення квантового завдання про частку в потенційній ямі.



Рисунок 2.3 – Зміна електронної структури матеріалу при переході від об'ємного кристала до нанокластеру різних розмірів.

Описана ситуація називається «квантовим розмірним ефектом». Поява 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 при значно більших розмірах 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 опромінюється матеріалу

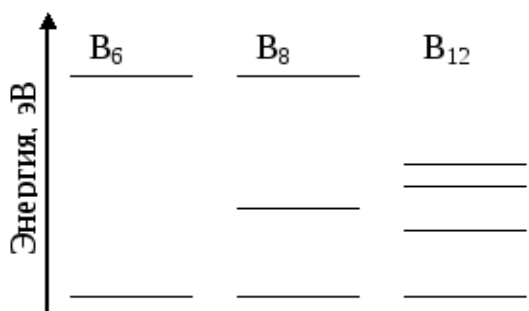


Рисунок 2.4 – Вид енергетичних рівнів нанокластерів, що мають змінну кількість атомів бору

на незаповнені верхні. Очевидно, що нанокластери різних розмірів мають різну електронну структуру і, відповідно, різні відстані між енергетичними рівнями. Наприклад, для кластерів з атомів бору вид енергетичних рівнів буде таким, як показано на рисунку 2.4.

## 6. Теоретичні методи дослідження наноструктур.

Конструювання та пояснення властивостей і реакційної здатності металевих систем, що представляють інтерес для нанохімії, досить активно проводяться усіма засобами сучасного теоретичного моделювання. Ключове значення має інформація про потенціали взаємодії часток 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 при моделюванні властивостей атомних кластерів, як гомогенних, так і гетерогенних. Перш за все, розраховуються рівноважні геометричні конфігурації кластерів як точки мінімумів на багато мірних 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 та обставина, що хімічні реакції за участю кластерів розглядати не можна: параметри потенціалів відкалібровані для опису змін в електронних структурах часток.

## Тема 2.2 Основи технології наноматеріалів

Питання:

1. Об'ємні наноструктурні матеріали.
2. Технологія консолідованих матеріалів.
3. Порошкові технології.
4. Конденсаційний метод;
5. Високоенергетичне подрібнення. Механохімічний синтез.
6. Плазмохімічний синтез.
7. Електричний вибух дротів.
8. Методи консолідації.
9. Інтенсивна пластична деформація.
10. Кристалізація із аморфного стану, що контролюється.

1. Об'ємні наноструктурні матеріали.

Є два шляхи використання ультрадисперсних матеріалів: у вигляді отриманого порошку або в формі компактів (виробів). У вигляді порошоків 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 з простих речовин, так і з бінарних й більш складних сполук, які відносяться до класів оксидів, нітридів, карбідів та ін. Їх кількість багаторазово перевищує число 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, кераміка та різні нанокompозити. Актуальним прикладом полімер-матричних нанокompозитів є органічні стекла оптичної якості, твердість і міцність яких можна значно посилити введенням невеликої кількості керамічних наночастинок. При цьому

прозорість скла практично не має погіршуватися, оскільки розмір окремих наночастинок набагато менше довжини хвилі світлового випромінювання.

Інший тип композиційних наноматеріалів – метало-матричні наноструктурні композити. У структуру металу, наприклад, алюмінієвого або титанового сплаву, вводять наночастинки твердої та стабільної по відношенню до матричного металу кераміки, яка механічно посилює матеріал і розширює область стабільності його мікроструктури й властивостей при високих температурах. Так, для зміцнення алюмінієвих сплавів перспективними розглядаються частки нанопорошків, які слабо агрегують, або нановолокна оксиду алюмінію чи карбїду кремнію. Область 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 кристалїтів для багатьох типів керамік сприяє підвищенню їх трїщиностїйкостї (ударної в'язкостї) та багаторазового підвищення високотемпературної пластичностї. Ще більш розширюється спектр конструкційних застосувань керамік завдяки створенню нових нанокомпозитів кераміка-кераміка та кераміка-метал.

Наприклад, широко поширений оксид алюмінію має високу твердістю, але завдяки особливостям його кристалїчної структури кераміка, яку отримують за традиційними технологїями, виявляється крихкою. Використання композиційних нанопорошків, що містять поряд з оксидом алюмінію близько 10 мас. % оксиду цирконїю, дозволяє отримати міцніший наноструктурний композит кераміка-кераміка. Більш пластичні кристалїти оксиду цирконїю надають кераміці поєднання високої трїщиностїйкостї 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 в даній сфері. У ланцюжку технологій «синтез нанопорошків – формування – спікання» кінцевий продукт, наноматеріал, виявляється вельми чутливий до всіх етапів своєї передісторії, починаючи з параметру якості нанопорошків. Певна тонка структура наноматеріалів відповідає за високі ключові властивості, актуальні для певного застосування. У разі конструкційної кераміки це тріщиностійкість та міцність, у разі оптичної кераміки – 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 в порошкових нанотехнологіях.

Відомі кілька параметрів нанопорошків, які дуже важливі для оцінки їх 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 часток за розмірами. Третя дуже істотна якість нанопорошків – здатність до агрегації. У нанопорошків є дуже важлива особливість: при малих розмірах 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, які не вдається зруйнувати ультразвуком чи іншим фізичним впливом. Застосування таких порошків обмежено областю створення

конструкційних матеріалів і наноструктур, що застосовуються в функціональних пристроях. Цінність в створенні нових матеріалів представляють саме слабо 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 їх числа відносять різні імпульсні методи, включаючи ударно-хвильовий, наприклад, шляхом вибуху, магнітно-імпульсне і гідродинамічне пресування, пресування з накладанням ультразвукового впливу, електроімпульсне пресування та інші. Однак при компактуванні виникає багато проблем. Одна з них – це збереження нанокристалічної структури, тобто запобігання рекристалізації та утворення великих пор, забезпечення рівномірної щільності. Це вимагає уповільнення при спіканні масопереносу через термопружну післядію, зональну відособленість (зони різної щільності), об'ємної усадки (місця різної міжзеренної щільності) і при пресуванні подолання великого міжзеренного тертя. При компактуванні нанокристалічних порошків в конкретні вироби необхідно враховувати їх специфічні властивості: значну питому поверхню і надлишкову поверхневу енергію.

## 2. Технологія консолідованих матеріалів.

Ресурсо- та енергозберігаючі, а також високоекологічні особливості порошкових технологій роблять їх дуже поширеними в сучасному виробництві. Під *порошком* розуміють сукупність індивідуальних стичних твердих тіл (або їх агрегатів) невеликих розмірів – від декількох нанометрів до тисячі мікрон. Для виготовлення наноматеріалів як первинну сировину використовують ультрадисперсні порошки, тобто частинки розміром не більше 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*. Стосовно до наноматеріалів консолідація повинна, з одного боку, забезпечити практично повне ущільнення (тобто відсутність 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, а саме менше 100 нм).

### 3. Порошкові технології.

Методи отримання порошоків для виготовлення наноматеріалів дуже різноманітні. Їх можна умовно поділити на хімічні та фізичні. Так, хімічні реакції відіграють значну роль при випаровуванні в середовищі реакційних газів. У той же час багато хімічних методів засновані на фізичних явищах (низькотемпературна плазма, лазерне випромінювання та ін.). Хімічні методи, як правило, більш універсальні та продуктивні, але керувати розмірами, складом і формою частинок легше під час використання фізичних методів, особливо конденсаційних. Стосовно виготовлення наноматеріалів в якості вихідної сировини використовують ультрадисперсні порошки (тобто частки розміром менше 100 нм), які отримані в умовах інтенсивного подрібнення, та складаються із дрібних кристалітів розміром менше 100 нм.

Методи отримання порошоків досить різноманітні, їх умовно можна розділити на хімічні та фізичні (табл. 2.2).

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 при високому тиску Рівноканальне кутове пресування Обробка тиском багатошарових композитів Фазовий наклеп	Метали і сплави
Кристалізація з аморфного стану, яка контролюється	Кристалізація при звичайному тиску Кристалізація при підвищеному тиску	Аморфні речовини
Технологія плівок та покриттів	Хімічне осадження із газової фази Фізичне осадження із газової фази Електроосадження Золь-гель технологія	Метали, сплави, сполуки

#### 4. Конденсаційний метод.

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

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

Таблиця 2.3 – Основні методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів

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

Пристрої такого типу використовують в промисловому масштабі (американська фірма «Nanophase Technologies Corporation») для отримання ультрадисперсних порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ZrO<sub>2</sub>. Конденсаційні методи забезпечують виготовлення ультрадисперсних порошків з розміром часток до декількох нанометрів, але тривалість процесу отримання таких об'єктів (і вартість) досить велика.

##### 5. Високоенергетичне подрібнення. Механохімічний синтез.

Подрібнення – типовий приклад технологій типу «зверху-вниз». Для прискорення руйнування подрібнення часто проводять в умовах низьких температур. На ефективність подрібнення чинить вплив співвідношення маси куль 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 при різних змішаних варіантах. Методом механохімічного синтезу отримані ультрадисперсні порошки тугоплавких сполук (TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, ZrN, NbC та ін.) і композиційні сплави типу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe (Ni,Cr), зафіксовано також утворення пересичених твердих розчинів в системах Fe – Cu, Fe – Ni, Fe – Ti, Fe – Al, W – Cu та Ni – Al. Високоенергетичне подрібнення та механохімічний синтез можуть забезпечити отримання ультрадисперсних порошоків різного складу в широких масштабах, але чистота продуктів, що отримуються, не завжди буває високою і мінімальний розмір часток (кристалітів) також обмежений.

#### 6. Плазмохімічний синтез.

Синтез в низькотемпературній плазмі здійснюють при високих температурах (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 порошоків. В якості вихідних продуктів для плазмохімічного синтезу використовуються хлориди металів, металічні порошки, кремній та металоорганічні сполуки. Плазмохімічна технологія забезпечує отримання ультрадисперсних порошоків тугоплавких металів (W, Mo), сполук (TiN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiCN та ін.), а також композиційних об'єктів типу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC, TiB<sub>2</sub>+TiN.

#### 7. Електричний вибух дротів

При пропусканні через тонкі дротики імпульсів струму щільністю від 10<sup>4</sup> А/мм<sup>2</sup> до 10<sup>5</sup> А/мм<sup>2</sup> відбувається вибухове випаровування металу з наступною конденсацією його парів у вигляді часток різної дисперсності. Форма наночасток переважно сферична, розподіл часток за розмірами

нормально-логарифмічний, але достатньо широкий. Наночастки таких металів, як Al, Cu, Fe, Ni мають розмір від 50 нм до 100 нм.

## 8. Методи консолідації.

Практично всі відомі в порошковій технології методи: пресування і спікання, різні варіанти гарячого пресування, гаряче екструдювання тощо – можуть бути застосовані і до ультрадисперсних порошків. Незважаючи на використання досить високого тиску пресування (до 5 ГПа), навіть у вакуумі і при невеликій висоті зразків (до 1 мм) вдається одержати зразки пористістю не менше 10÷15 %. Для ультрадисперсних порошків характерна низька ущільнюваність під час пресування внаслідок значного впливу характеристик тертя між частинками. У технології пресування нанопорошків при кімнатних температурах ефективно застосування ультразвукових коливань, які після зняття навантаження під час пресування зменшують пружну післядію і дещо підвищують відносну щільність спресованих виробів. Використання ультразвукових коливань розширює можливості виготовлення втулок та інших виробів складного профілю.

Для усунення залишкової пористості необхідна термічна обробка спресованих зразків – спікання. Проте звичайні режими спікання порошкових об'єктів не дозволяють зберегти початкову наноструктуру. Процеси росту зерен (рекристалізація) та ущільнення при спіканні (усадка) є дифузійно-контрольованими та відбуваються паралельно, накладаючись один на одного. Тому забезпечити високу швидкість ущільнення з одночасним запобіганням рекристалізації нелегко.

Таким чином, використання високоенергетичних методів консолідації, які допускають застосування високих статичного і динамічного тисків та помірних температур, дозволяє певною мірою затримати ріст зерен. Звичайні режими пресування і спікання ультрадисперсних порошків можуть використовуватися для отримання наноструктурних пористих напівфабрикатів, що потім для повної консолідації піддаються операціям обробки тиском.

Так, мідні порошки, одержані конденсаційним методом, з розміром частинок близько 35 нм з оксидною ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) плівкою товщиною 3,5 нм після пресування при тиску 400 МПа та неізотермічного спікання у водні при температурах до 230 °С (швидкість нагрівання 0,5 °С/хв) набувають відносної щільності 90-то % з розміром зерен близько 50 нм. Подальша гідростатична екструзія приводить до отримання безпористих макрозразків, що мають високі міцність і пластичність.

#### 9. Інтенсивна пластична деформація.

Формування наноструктури масивних металічних зразків може бути здійснено за методом інтенсивної пластичної деформації. За рахунок великих деформацій, які досягаються крученням при квазігідростатичному високому тиску, рівноканальним кутовим пресуванням і використанням інших способів, утворюється фрагментована та разупорядкована структура. При проведенні деформування крученням і рівноканальним кутовим пресуванням розмір зерен наноматеріалів складає біля 100 нм. За методом інтенсивної пластичної деформації отримують безпористі наноматеріали доволі значних розмірів. Наприклад, металічні багат шарові нанокомпозити  $\text{Cu-Nb}$ ,  $\text{Cu-Ag}$  та інші виготовляють багатоступеневою обробкою тиском (холодне волочіння з екструзією, гаряча прокатка з екструзією і т.д.). Товщина волокон чи шарів в нанокомпозитах  $\text{Cu-Nb}$  може складати від 10 нм до 100 нм.

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

Багато елементів, металічних сплавів і сполук (наприклад, Si, Se, Fe, Ni, Al, Zr та ін.) можуть знаходитися в аморфному стані, тобто характеризуються тільки ближнім порядком при відсутності дальнього порядку в розташуванні атомів. Методи отримання аморфних матеріалів досить різноманітні: конденсація із газової фази, гартування з рідкого стану, іонна імплантація, високоенергетичне подрібнення.

## Тема 2.3 Методи отримання наноматеріалів. Фізичні методи.

Питання:

1. Основні методи отримання наноматеріалів.
2. Отримання нанопорошків. Фізичні методи.
3. Осадження з газової фази.
4. Термічне випаровування.
5. Розпилення розплаву.

1. Основні методи отримання наноматеріалів.

У вихідному стані *наноматеріали* (НМ) можуть являти собою порошок із наночастинок, тонкі плівки/покриття з кристалічною чи аморфною структурою та формені матеріали з поруватою або щільною структурою, що складаються із дрібнодисперсних зерен. В основу методів отримання НМ покладені фізичні або хімічні процеси, які поділяють на:

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

2. Отримання нанопорошків. Фізичні методи.

Методи отримання нанопорошків повинні відповідати таким загальним вимогам (рис. 2.5):

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

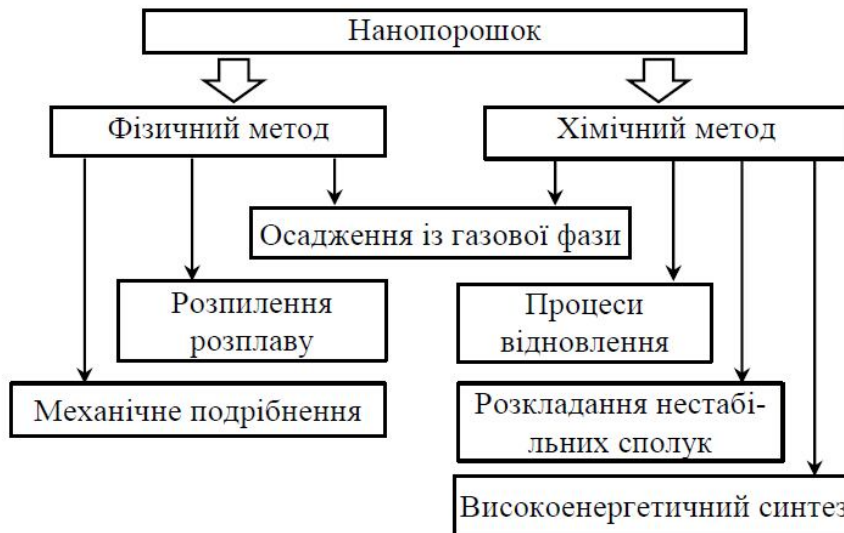


Рисунок 2.5 – Методи отримання нанопорошків

Залежно від типу методу і технологічних параметрів розмір частинок порошку може становити від 5 до 100 нм, класифікація дисперсних матеріалів наведена на рисунку 2.6.

Загальною особливістю наночастинок порошків, виготовлених будь-яким методом, є їх схильність до об'єднання в агрегати та агломерати. В результаті необхідно враховувати не тільки розміри окремих наночастинок, але й розміри їх скупчень. Чітку різницю між агрегатами та агломератами провести не можна, проте вважають, що в агрегатах зв'язок між кристалітами міцніший, а міжкристалітна пористість менша. За наступного компактування для досягнення заданої пористості матеріалу агреговані порошки вимагають вищих температури та/або тиску порівняно з неагрегованими.

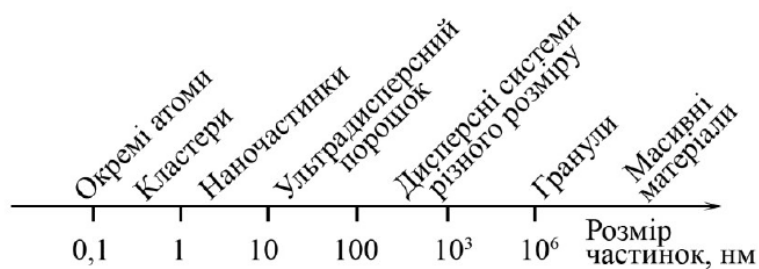


Рисунок 2.6 – Класифікація дисперсних матеріалів за розміром дисперсної фази



### 3. Осадження з газової фази.

Ці методи отримання нанопорошків відомі вже давно, а тому знабули 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, одержується таким чином, особливо при використанні 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 газ. Як вихідну сировину використовують галогеніди (переважно хлориди) металів, алкільні 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 часток від 20 нм до 600 нм.

У розглядуваній групі технологій виділяють два основних методи: *перенесення через газову фазу і відновлення з наступним розкладанням*. Нещодавно розробленим методом, який також можна віднести до технологій хімічного осадження з парової фази, є метод вискокотемпературного гідролізу. Він ґрунтується на взаємодії сполук, переважно хлоридів, у воднево-кисневому полум'ї. Ним можна отримувати багатокомпонентні сполук. Зокрема, отримані нанопорошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZrO}_2$ .

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

В процесі PVD нанесення матеріал покриття або плівки переходить з твердої фази в газову. PVD-методи можна розділити на дві групи: 1) термічне випаровування і 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.

#### 4. Термічне випаровування.

При термічному випаровуванні матеріал, що напилюється, нагрівають до досить високої температури, при якій деякі атоми або молекули набувають достатньо енергії для того, щоб розірвати хімічні зв'язки і покинути речовину. При цьому 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  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па) речовина термічно нагрівається до необхідної температури випаровування, при цьому його атоми та молекули потрапляють на підкладку, де відбувається їх конденсація.

2. *Електронно-променеве випаровування* (**EBVD-процес**). На зразок металу, анодом, спрямований потік електронів з енергією в декілька кеВ, емітованих катодом, що призводить до неперервному випаровуванню 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/см<sup>2</sup> до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, тривалість – декілька наносекунд, що досить для абляції речовини (металів, оксидів металів) в точці нагріву мішені.

4. *Випаровування в електричній дузі* (**arc-PVD-процес**). Між катодом і анодом ініціюється вакуумна дуга, яка випаровує матеріал катоду. Процес йде в середовищі інертного газу при низькому тиску (від 0,133 Па до 13,3 Па) та при більш низькій, ніж в методах термічного випаровування, температурі 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 ряду переваг у порівнянні 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 відносяться: 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 при цьому становить величину порядку сотень і тисяч електрон-вольт. Утворений атомний потік направляється 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, при якому мішень є одним з електродів в 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 несамотійного (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 з 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 з поверхні мішені, іони здатні вибити з неї вторинні електрони (вторинна електронна емісія). Ці вторинні електрони прискорюються та іонізують молекули робочого газу. Утворені при цьому іони бомбардують мішень, викликаючи вторинну електронну емісію, і процес повторюється. Таким чином, газовий розряд підтримує сам себе і тому називається *самостійним тліючим розрядом*.

З підвищенням струму, що протікає через газорозрядну плазму, збільшується щільність іонного потоку та інтенсивність розпилення мішені. При деякій щільності потоку, що залежить від умов охолодження мішені, починає проявлятися *термоелектронна емісія*. Струм в 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 по 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 термоемісійні 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 «теплового клину»).

Другий механізм полягає у передачі імпульсу падаючого іона атомам решітки матеріалу мішені, які, в свою чергу, 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 бомбардують мішень іонів.

#### *Триелектродна система розпилення.*

Для підвищення чистоти одержуваної на підкладці плівки процес іонно-плазмового розпилення необхідно проводити при якомога меншому тиску робочого газу. Однак, як вже зазначалося раніше, зниження тиску призводить до того, що при великій довжині 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 при низьких тисках необхідні спеціальні заходи.

Одним з варіантів вирішення проблеми є застосування триелектродної системи розпилення. В даній системі є три незалежно керованих електрода: термокатод, анод і катод-мішень, потенціал якої відносно термокатоду становить лише кілька кіловольт.

Після досягнення в камері вакууму порядку  $10^{-4}$  Па термокатод розігрівають і в камеру подають інертний газ при тиску від 0,05 Па до 1 Па. У результаті термоелектронної емісії з катоду будуть інтенсивно емітувати електрони, прискорюючись вертикальним електричним полем. При напрузі між термокатодом і анодом порядку 100 В виникає несамостійний газовий розряд, при цьому 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 триелектродні системи, в яких електричні ланцюги розряду і розпилення розділені та керуються незалежно один від одного, забезпечують гнучкість управління процесом. Швидкість осадження складає одиниці нанометрів в секунду, що в кілька разів перевищує аналогічний показник для двоелектродної 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 при її бомбардуванні позитивно зарядженими іонами на ній дуже швидко буде накопичуватися позитивний заряд. Цей заряд створить електричне поле, яке

буде гальмувати бомбардуючи мішень іони. 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. При негативному потенціалі на мішені буде відбуватися її розпилення іонами, а при позитивному потенціалі – 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 домішковими 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 вводити в установку для одержання потрібної сполуки ( $SiO$ ,  $TaO$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Cu_2O$ ,  $TaN$ ,  $SiN$  та ін.). Такий метод конденсації плівок одержав назву реактивного розпилення.

Крім оксидних і нітридних плівок, даним 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 розпорошення замість безпосереднього розпилення мішені з хімічної сполуки доцільно тоді, коли коефіцієнт розпилення цієї хімічної сполуки (оксиду, нітриду і так далі) низький, або тоді, коли технологічно важко виготовити масивну мішень з цієї сполуки. Крім того, реактивне розпорошення створює умови для гнучкого управління властивостями плівок при створенні багат шарових структур (наприклад, плівкових конденсаторів).

У загальному випадку процес конденсації плівок при реактивному розпиленні 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 (МРС) є катод-мішень, анод і магнітна система. Розпилювальні системи класифікують за трьома основними типами: системи з циліндричним катодом, системи з плоским катодом і кільцевим катодом S-типу. Якщо між анодом і катодом діє постійна напруга, то в області між ними виникає неоднорідне електричне поле, яке збуджує аномальний тліючий розряд у середовищі робочого газу (за звичай 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. При наявності магнітного поля на заряджену частинку із зарядом, що рухається зі швидкістю, діє сила Лоренца, яка змінює напрям руху електронів. При цьому



електрони починають рухатися по складним циклоїдальним траєкторіям 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. При своєму русі 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 області між полюсами магнітного поля. Це обумовлює збільшення інтенсивності іонного бомбардування поверхні мішені та значний ріст швидкості розпилення, а, в кінці кінців, збільшення швидкості осаджування атомів на поверхню підкладки. У результаті цього на поверхні катода утворюється канавка (ерозія поверхні).

Важливою перевагою методу магнетронного розпилення є відсутність бомбардування підкладки високоенергетичними вторинними електронами через їх захват магнітною пасткою. Це дозволяє уникнути перегрівання поверхні підкладки, і, відповідно, дає можливість напилювати 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 поліметилметакрілат, поліамід, металополімерні плівки тощо, які мають температури розм'якшення і деструкції в діапазоні від 70 °С до 250 °С.

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.

Питання:

1. Отримання нанопорошків. Хімічні методи.
2. Методи отримання тонких плівок/покривів.
3. Кристалізація аморфних сплавів.
4. Методи інтенсивної пластичної деформації.

1. Отримання нанопорошків. Хімічні методи.

*Осаджень 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 ведення процесу та додають речовину-осаджувач, за допомогою якої проводять осадження порошку оксиду металу при відділенні осаду гідроксиду. Умови осадження регулюють зміною *pH*, температури чи додаванням буферних розчинів. Як осаджувач найчастіше використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, оксалатну (щавелеву) 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 використання резервуарів великих об'ємів, значний вміст домішок у порошках і великий розкид частинок за розмірами.

*Золь-гель процес* був розроблений спеціально для отримання оксидної кераміки. Він поєднує такі стадії: приготування розчинів алкоксидів; їх 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, а перевагою – високі чистота та однорідність синтезованих сполук, а також широка номенклатура нанопорошків.

*Рідкофазне відновлення з розчинів* використовують у виробництві тільки нанопорошків металів з невисокими значеннями відновного потенціалу (мідь, срібло, нікель). Він полягає у приготуванні розчину органічної солі металу з подальшим додаванням сильного відновника та відділенні 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 при температурі від 100 °C до 370 °C та тиску до 100 МПа. Метод дозволяє отримувати нанопорошки оксидів з 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 гідроксиду металу у межах крапель водної фази шляхом додавання органічного осаджувача; розділення компонентів; висушування продукту осадження. За літературними даними цим методом виробляють порошок  $Y_2O_3$  з частинками сферичної форми діаметром до 1000 нм і порошку срібла розміром часток 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.

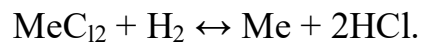
*Розкладання нестабільних сполук.* Метод розкладання нестабільних сполук передбачає в себе термічний та радіаційний розклад, в результаті якого частинки порошку мають розміри від 20 нм до 300 нм. Головною перевагою цього методу є можливість отримання чистих (навіть хімічно інертних) елементів (Pd, Cd).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

Термічне розкладання азидів, оксалатів, перхлоратів, перманганатів, карбонатів, гідратів, цитратів, ацетатів, гідроксидів 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, відсутність 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 їх 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 при температурі від 200 °С до 260 °С.

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

*Відновні процеси.* Найбільш відомим із цієї групи є метод водневого відновлення сполук металів (гідроксиди, хлориди, нітрати та карбонати металів), що вступають у реакцію відновлення в потоці водню при температурі 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 гідроксидів шляхом газофазної взаємодії, а потім – термообробку отриманих гідроксидів 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  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.

## 2. 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 відносять:

- 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 при тиску в межах від  $10^{-3}$  Па до  $10^{-5}$  Па. При такому тиску довжина вільного пробігу атомів або молекул становить порядку 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 знизити 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 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 з магнітного матеріалу, наприклад сплаву на основі Co або Co-Cr, товщиною 100–500 нм. Поверх всього покриття наноситься зносостійкий захисний вуглецевий шар товщиною від 30 нм до 50 нм. Також термічне напилення використовують і при виробництві CD-дисків. На диск з 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 при температурах від 500 °С до 1500 °С. Осадження, як правило, проводять у спеціальній камері при зниженому тиску за допомогою використання хімічних реакцій відновлення, піролізу чи диспропорціонування. Найбільш часто використовують сполуки карбонілів, галогенідів чи металоорганічні сполуки.

### 3. Кристалізація аморфних сплавів.

Аморфні металеві сплави характеризуються відсутністю 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. При цьому процес виконується таким чином, щоб виникала велика кількість центрів кристалізації, але швидкість росту кристалітів була низькою.

#### 4 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 при цьому зберігає залишкові ознаки рекристалізованого аморфного стану. Використовують деформації кручення під гідростатичним тиском та рівноканальне кутове пресування.

### 2.5 Питання для самоконтролю

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 при переході від об'ємного кристалу до нанокластеру 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 області їх застосування фулеренів.
15. Які параметри нанопорошків використовують для оцінки їх якості?
16. Наведіть приклади колоїдних кластерів.
17. Опишіть ехнологію консолідованих матеріалів.
18. Назвіть види твердотільних кластерів.
19. Охарактеризуйте методи для отримання наноматеріалів та вимоги до них.
20. Дайте визначення поняттю «розмірний ефект».
21. Назвіть та охарактеризуйте теоретичні методи дослідження наноструктур.
22. Опишіть методи консолідації наноматеріалів.
23. Проаналізуйте залежність вільної енергії формування нанокластерів металів від їх розміру.
24. Проаналізуйте конденсаційний метод використаний в пристрої Глейтера.
25. Поясніть особливості фізичних і хімічних методів отримання наноматеріалів?
26. Визначити вплив розміру наноматеріалів на їх властивості.
27. Які фізичні або хімічні процеси покладені основу методів отримання НМ.
28. Назвіть фізико-хімічні властивості кластерів.
29. Визначте особливості високоенергетичного подрібнення при одержанні 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 сутність методу термічного випаровування.
36. Що називається нанобіоелектронікою?
37. Навести основні переваги методу молекулярно-променевої епітаксія при отриманні 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.

## 3 НАНОФАЗНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

### Тема 3.1 Застосування нанофазних матеріалів

Питання:

1. Фотовольтаїчні елементи на основі наноструктура.
2. Альтернативні джерела світла.
3. Використання наноструктур в поліграфічній продукції.
4. Нанотехнології в біології та медицині.
5. Наноматеріали для водневої енергетики.

1. Фотовольтаїчні елементи на основі наноструктур

Сьогодні особливо актуально стоїть питання розробки нових підходів в нетрадиційній енергетиці. Перетворення сонячної енергії в електричну є одним з перспективних напрямків в області створення альтернативної екологічної чистої енергетики.

*Фотовольтаїчні пристрої першого і другого покоління*

Існують різні види сонячних батарей, домінуюче місце серед яких в даний час все більше займають пристрої на основі кристалічного кремнію – це, так зване, *перше покоління* сонячних батарей. Кремнієві сонячні батареї відомі вже пів сторіччя. Найкращі зразки таких сонячних батарей характеризуються ефективністю перетворенням енергії до 25 %, що близько до теоретичної межі в 31 % для одномісних сонячних елементів, а термін їх служби – більше 25 років. Однак вартість батареї значна, що обумовлено жорсткими вимогами до чистоти матеріалів і складної технологій їх виробництва. Звичайні жорсткі каркасні батареї мають в основі фотоелементи з кристалів кремнію. Фотоелементи кріпляться на жорсткий каркас зі склотекстоліту та зверху закриваються загартованим склом. Рамкові кремнієві панелі крихкі, масивні та досить важкі.

*Друге покоління* сонячних батарей пов'язане з використанням аморфного або полікристалічного кремнію, що дозволяє знизити їхню вартість за рахунок

застосування більш дешевої технології, однак при цьому зменшується і ефективність перетворення світлової енергії в електричну.

На практиці, використання сонячних батарей окупується лише в технічних ситуаціях, коли користувач знаходиться далеко від інших джерел енергії. Наприклад, так вирішується проблема енергосистеми маяків, гірських баз та інших віддалених об'єктах. В останні роки велика увага приділяється розробці сонячних батарей *третього покоління*, з найкращим балансом між ефективністю та вартістю. Один з напрямків вирішення цієї проблеми пов'язаний з дослідженнями та розробками органічних сонячних батарей, які представляють дешеву альтернативу кремнієвим батареям.

В якості робочих матеріалів в них використовуються суміші органічних напівпровідників *p*- і *n*-типу, які добре розчиняються в органічних розчинниках, що дає можливість наносити їх методом друку на гнучкі полімерні підкладини. Технологія, що використовує розчинні органічні напівпровідникові речовини, здатна використовувати живі «чорнила» з органічних напівпровідників, які вже розробляються та використовують багатьма компаніями.

Доцільність використання таких сонячних батарей зараз визначає співвідношення трьох факторів: собівартість, термін використання та ефективність. Над рішенням проблем виробництва ефективних органічних сонячних батарей працюють кілька західних компаній. У 2007 році компанія *Konarka Technologies*, представлена безперечним світовим лідером серед них, сертифікувала органічну сонячну батарею з ефективністю 6,5 %. В основі винаходу – сполуки фулеренів у формах електронно-акцепторних матеріалів та нових електронно-донорних полімерів (напівпровідники *p*-типу).

У 2011 році компанії *Mitsubishi* вдалося досягти ефективності у 10 %, використовуючи електронно-донорні матеріали на основі поліконденсованих ароматичних молекул.

Основним матеріалом для виготовлення сонячних елементів в даний час є кристалічний кремній. На ринці фотовольтаїки частка сонячних елементів та

модулів, виготовлених на основі кристалічного кремнію в даний час складає 90 %, з них зокрема, 2/3 – полікристалічний кремній і 1/3 – монокристалічний.

Остання частина ринку фотовольтаїки представлена плівковими елементами на основі інших матеріалів, в тому чистіші 5 % складають сонячні елементи на основі тонких плівок аморфного гідрогенізованого кремнію. Сонячні елементи (СЕ) на основі об'ємних монокристалічних і полікристалічних матеріалів характеризуються високим коефіцієнтом корисної дії (ККД), стабільністю та має високу вартість.

Тонкоплівкові та гнучкі сонячні панелі є другим поколінням сонячних батарей. Залежно від використовуваних у виробництві матеріалів їх ділять на 3 умовні групи: *модулі з аморфного кремнію (a-Si); панелі на основі телуриду кадмію (CdTe); моделі з використанням індію диселенідугалію і міді (CIGS).*

При тонкоплівковій технології на основі матеріалів з високим коефіцієнтом поглинання, таких як CdTe, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>, які приєднуються у вигляді полікристалічних плівок, аморфний гідрогенізований кремній (a-Si: H) можливо значно знизити вартість матеріалу. Подібна технологія є високоефективною. Енергозберігаючою та маловартісною. До недоліків таких СЕ можна віднести більш низькі ККД і стабільність параметрів. Перевагами тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) на основі a-Si:H є: технологічність, відсутності екологічних проблем, як у випадку CdTe (Cd – токсичний матеріал), і не використання вартісних матеріалів, як у випадку Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>. На той час, слід відмітити, що ФЕПи на основі a-Si: H завдяки характеристиці аморфного кремнію (температурний коефіцієнт і спектральна залежність коефіцієнту поглинання) забезпечують більшу ефективність перетворення сонячної енергії при температурі від 40 °C до 60 °C та в умовах похмурої температури.

Тонкоплівкові варіанти використовують в електромобілях, яхтах і літаках. Вага є вирішальним фактором при виборі спорядження для альпіністів, тому гнучкі сонячні батареї – ідеальний варіант в такій ситуації. Пристрої володіють невеликою потужністю, але її вистачає, щоб зарядити ліхтарики,

телефон або ноутбук. Гнучкими сонячними батареями покривають дах. Гнучкість дозволяє міцно зафіксувати модуль на шифері, черепиці та інших покриттях. Напівпрозорими моделями можна тонувати вікна, таким чином затінюючи кімнату і отримуючи електроенергію від сонця.

У більшості економічно дешевих ФЕП використовується аморфний кремній, що дозволяє досягати ККД в межах від 7 % до 12 %. У якісних ФЕП, з яких будують промислові сонячні енергосистеми, використовується монокристалічний або полікристалічний кремній з технологічним ККД до 16 %. Різниця між монокристалічними та полікристалічними ФЕП складає від 1 % до 3 % по ККД, але за рахунок того, що полікристалічні фотопластини більш толерантні до косих та не ортогональних світлових промінів (краще сприймають розсіяне та кутове світло), середня виробітка в цих типах ФЕП практично однакова, як і їх вартість в останніх комерційних марка (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Максимальні значення ККД сонячних фотоелементів в серійному виробництві

Тип ФЕП		ККД, %
Si	кристалічний	18,7
	полікристалічний	17,3
	тонкоплівковий	13,6
InTeCd (тонкоплівковий)		10,4

#### *Фотовольтаїчні елементи на основі наноструктур.*

Для створення ФЕП можуть бути використані різні напівпровідникові наночаски, наприклад: CdSe, CdS, PbSe, PbS, Cu<sub>2</sub>S, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> та Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. Звичайний колоїдний розчинник напівпровідникових наночасток наноситься на струмопровідну підкладку, наприклад, на оксид індія-олова (ІТО) у вигляді тонкого рівномірного шару, у якому концентрація часток близька до концентрації щільної упаковки. Завдяки квантовому розмірному ефекту ефективності розміру квантових точок (КТ) можна зменшити ширину забороненої зони, що дозволяє оптимізувати поглинання сонячного

опромінення. Змінення розміру також можливо контролювати розміщення енергетичних рівнів КТ по відношенню до інших компонентів сонячних батарей і таким чином контролюють перенос заряду через межу розділу. Квантові точки характеризуються високим коефіцієнтом опромінення та високою фотостабільністю при порівнянні з органічними хромофорами.

*Транспортні властивості шарів КТ.* В активні пошарові сонячні батареї, як правило, квантові точки використовуються у вигляді окремої фази або у вигляді консолідованих тонких шарів товщиною від 100 нм до 300 нм, електронно-транспортні властивості яких відіграють важливу роль, в результаті досягнення високої ефективності перетворення світлової енергії в електричну. При створенні різних фотовольтаїчних пристроїв реалізується заміна вихідних поверхнево активних речовин (ПАР) на нові ліганди для зміни розміщення між КТ і, як наслідок, покращення транспортування заряду.

*Сонячні батареї Шоттки.* Один з найпростіших фотовольтаїчних пристроїв – батарея Шоттки, формується шляхом приведення в контакт двох матеріалів: напівпровідника *p*-типу і металу з низькою роботою виходу (Al, Ca, Mg) або напівпровідника *n*-типу і металу з високою роботою виходу (Au, Pt). Зазвичай конструкція такого типу сонячних батарей на основі КТ являє собою поміщений між двома електродами шар КТ, в якому поглинається світло і відбувається генерація електронно-доручених пар.

*Гібридні сонячні батареї на гетеропереході «зв'язаний полімер – КТ».*

Гібридні сонячні батареї влаштовані, подібно органічним полімер-фулереновим сонячним батареям, і являють собою активний шар з суміші сполученого полімеру та нанокристалів, які розміщено між двома електродами.

У такій сонячній батареї поглинання світла призводить до генерації екситонів, як і в напівпровіднику, так і в провідному полімері, що відрізняється від традиційних полімер-фулеренових сонячних батарей, де фулерен не надає істотний внесок в поглинання.

*Сонячні батареї на гетеропереході «напівпровідник-напівпровідник».*

Перспективною конструкцією сонячних батарей є сонячні батареї з гетеропереходом між двома напівпровідниками, обидва або один з яких є нанокристалічними. Велика увага приділяється гетеропереходу між халькогенідами свинцю і оксидом металу. Саме такі сонячні батареї характеризуються найбільшими на сьогоднішній день ефективностями серед сонячних батарей на КТ.

*Сонячні батареї, сенсibilізовані КТ.* Комірки Гретцеля або сонячні батареї, сенсibilізовані органічним барвником, представляють інтерес завдяки їх високій ефективності та низькій вартості. З моменту появи таких сонячних батарей в 1991 році досягнуто значного прогресу за рахунок підбору оптимальних сенсibilізаторів, електролітів і матеріалу анода. На сьогоднішній день максимальна ефективність для батарей, сенсibilізованих органічним барвником, становить близько 12 %. В якості сенсibilізаторів в таких батареях використовують рутенієві дипіридинові комплекси, недоліками яких є висока вартість та низька фотостабільність.

Одним з напрямків розвитку цього типу сонячних батарей є заміна органічних сенсibilізаторів напівпровідниковими КТ. Загальну схему сенсibilізованих квантовими точками сонячних батарей (ССБ) можна описати наступним чином. Квантові точки, адсорбовані на поверхні мезопористої плівки  $\text{TiO}_2$ , поглинають сонячне випромінювання. Дисоціація екситонів, що утворилися, відбувається на кордоні розділу КТ /  $\text{TiO}_2$ . Початковий стан КТ відновлюється за рахунок перенесення електрона від електроліту. Замість використовуваного в сенсibilізованих органічним барвником сонячних батареях йодид / трийодид ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ), який зазвичай викликає фотокорозію КТ, в ССБ в якості електроліту використовуються полісульфідні ( $\text{S}^{2-} / \text{S}_x^{2-}$ ) та кобальтові ( $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ ) комплекси.



## 2. Альтернативні джерела світла.

### *Активні середовища на квантових точках.*

Ефект вимушеного (індукованого або стимульованого) випромінювання був передбачений Ейнштейном ще в 1917 році. Можливість використання стимульованого випромінювання для посилення електромагнітних хвиль була визначена в 1951 р. На початку 60-х років фундаментальні дослідження, що проводилися А. М. Прохоровим, Н. Г. Басовим та Ч. Таунсом, привели до створення перших квантових генераторів видимого та інфрачервоного діапазонів довжин хвиль. Лазер являє собою пристрій, що складається з трьох основних елементів: *активного середовища, в якому здійснюється інверсна заселеність рівнів; системи накачування, яка забезпечує та підтримує інверсну заселеність в активному середовищі; оптичного резонатора, що забезпечує зворотній зв'язок.*

Залежно від використовуваного матеріалу в якості активного елемента і способів його збудження існують різні типи та конструкції лазерів, серед яких напівпровідникові лазери в міру своїх переваг й відносної простоти займають особливе місце. В якості активного середовища в напівпровідникових лазерах використовуються напівпровідники, в яких можливе здійснення явища електролюмінесценції, що представляє собою виникнення оптичного випромінювання в результаті рекомбінації інжектованих неосновних носіїв в область *p-n* переходу, де відбуваються випромінювальні переходи електронів із зони провідності в валентну зону напівпровідника.

*Світлодіоди на квантових точках.* У світлодіодах, на відміну від розглянутих вище лазерів, випромінювання відбувається в результаті спонтанних переходів. У разі світлодіодів наявність зворотного зв'язку є необов'язковою умовою для генерації випромінювання. Також слід зазначити, що світлодіоди є джерелами некогерентного випромінювання і мають смуги випромінювання шириною в кілька десятків нанометрів.

Джерела світла на неорганічних (напівпровідникових) світлодіодах досягають ефективності 90 Лм/Вт при порівняно великому терміні експлуатації.

У світлодіоді, на відміну від лампи розжарювання або люмінесцентної лампи, електричний струм перетворюється безпосередньо в світлове випромінювання, а не в тепло, і теоретично це можна зробити майже без втрат. Такий прилад механічно міцний та винятково надійний, його термін служби досягає сто тисяч годин, що майже в 100 разів більше, ніж для лампи розжарювання, і в 5÷10 разів більше, ніж для люмінесцентної лампи.

Винахід в 1987 р. органічного світловипромінюючого діода (organic light emitting diode, OLED), безсумнівно, є важливим етапом розвитку світлотехніки. Він забезпечує відмінну передачу кольору при низькій ціні й характеризується низьким енергоспоживанням та ефективністю до 100 Лм/Вт.

На даний момент пошук ефективного матеріалу для емісійного шару OLED привели до використання колоїдних напівпровідникових нанокристалів – квантових точок (quantum dots, QDs). Така технологія була названа QD-LED. Основним елементом такого роду пристроїв є колоїдний нанокристал (квантова точка) з розмірами від 2 нм до 7 нм. Як правило, використовуються нанокристали ядро-оболонка (core-shell).

#### *Повнокольорові дисплеї на квантових точках.*

Одним з перспективних напрямків в технології дисплеїв є використання в якості люмінофорів квантових точок – наночастинок, що характеризуються дискретним енергетичним спектром електронів внаслідок квантово-розмірних ефектів. До недавнього часу основною проблемою технології була розробка методики, що дозволяє виготовити якісні панелі, складаються з окремих RGB-пікселів. З цим завданням вдалося впоратися дослідникам з компанії *Samsung Electronics*.

На гладку поверхнево-модифіковану підкладку (кремній) методом spin-coating наносять шар квантових точок. Потім за допомогою полімерної матриці від шару квантових точок відокремлюються смужки та друкуються на скляну або пластикову основу. Процедура повторюють по черзі для червоних, зелених і синіх квантових точок. В результаті виходить смугаста матриця, в якій кожна смужка може вігравати роль субпікселя матриці дисплея. У

результаті був виготовлений дисплей з діагоналлю 4 дюйми та роздільною здатністю 320×240 пікселів. Для підсвічування була використана матриця світлодіодів з аморфного оксиду гафнію, індію та цинку. Розмір одного пікселя склав 46×96 мкм, що вже досить для відтворення формату HDTV.

### 3. Застосування наноструктур у поліграфічній продукції.

*Засоби захисту документів.* Нанотехнології знаходять широке застосування в поліграфічній промисловості. Одним з найбільш цікавих і перспективних напрямків є створення на основі наночасток нових інтелектуальних інформаційноємних засобів захисту та маркування документів. Для захисту та маркування поліграфічної продукції можуть бути використані принципово два різних підходи. В першому випадку використовується унікальність самого об'єкта на мікрорівні, у другому – створення унікальної мітки та подальше її впровадження в об'єкт. Слід відзначити, що складність масштабного поширення такого типу захисту обумовлена не тільки використанням складного вартісного обладнання для формування і зчитування міток, але також необхідністю створення та підтримки інформаційної бази даних міток.

До першого типу міток відноситься метод ідентифікації об'єктів «Лазерна ідентифікація поверхонь» (Laser surface authentication, LSATM), який може бути застосований для об'єктів з шорсткою поверхнею. Для ідентифікації обраної ділянки поверхні цей метод використовує спекл-зображення, яке формується при відображенні монохроматичного лазерного випромінювання від шорсткостей поверхні субмікронного розміру. Для запису спекл-зображення лазерний промінь, сфокусований в пляму розміром від 200 нм до 300 нм, сканує певну, заздалегідь обрану, ділянку поверхні з розміром в кілька сотень мікрон. Отримане зображення однозначно ідентифікує об'єкт подібно біометричній ідентифікації, яку одержують при скануванні райдужної оболонки ока або за відбитками пальців. Це зображення зберігається у відповідній базі даних і служить в подальшому для ідентифікації даного об'єкту. Основна перевага

цього методу полягає в тому, що, на відміну від голографічних зображень і водяних знаків, початкова притаманна об'єкту шорсткість поверхні не може бути відтворена жодним способом. Серед інших привабливих особливостей відзначимо 100 % точність, стійкість до зношування, низьку вартість обладнання, унікальність та скритність мітки, а також короткий час створення мітки та її ідентифікації.

Основними недоліками методу є: неможливість його використання для ідентифікації прозорих і дзеркальних поверхонь; необхідність позиціонування мітки з точністю до 1 мм; необхідність застосування високопродуктивної обчислювальної техніки для зіставлення одержуваних та вихідних зображень, які зберігаються в базі даних.

Метод може бути використаний для ідентифікації паперу, пластику, металів і кераміки. Основні труднощі в розробці конкретних пристроїв – оптимізація конструкції сканера і позиціонера, а також створення спеціалізованої бази даних.

*Інформаційне маркування.* Розроблено ідентифікаційна мітка, зареєстрована та продається під торговою маркою *Nanobarcodes<sup>TM</sup>*. Вона являє собою систему смужок мікронного розміру. Кожна смужка в свою чергу складається з металевих смужок різної ширини. У якості металів використовують золото, срібло і платину, що відрізняються один від одного різним коефіцієнтом відбиття світла на різних довжинах хвиль. Для зчитування коду використовується оптичний мікроскоп зі спеціальним програмним забезпеченням. Мітка може складатися з тисячі таких смужок, які можуть генерувати від  $10^6$  до  $10^8$  унікальних кодів. У результаті використання даної технології створені унікальні приховані мітки для маркування різних об'єктів (документи і цінні папери). Мітку важко підробити в зв'язку з випадковим характером розподілу матеріалу, товщини та числа металевих смужок в смужці мітки, забезпечує можливе число кодувань до  $10^8$  комбінацій. Слабка ланка цієї технології маркування – необхідність наявності бази даних маркованих об'єктів і програмне забезпечення для порівняльного аналізу спектрів відбиття мітки.

*Багатобарвне маркування з використанням напівпровідникових квантових точок.* Однією з швидко розвиваються областей застосування напівпровідникових квантових точок (КТ) є їх використання в якості яскравих люмінесцентних міток для створення люмінесцентних сенсорів, а так само для візуалізації структури та ідентифікації об'єктів різного типу. Вони мають унікальні оптичні властивості та можуть бути впроваджені в багатополімерні матеріали різного складу (фарби, лаки, адгезиви та ін.), дозволяючи створювати тонкі яскраво люмінесцируючі полімерні мітки для візуального та / або апаратного детектування різноманітних маркованих об'єктів у видимій та ближній інфрачервоній області спектру.

Наявність ефекту розмірного квантування в КТ призводить до унікальних властивостей: зміна розміру КТ з одного матеріалу викликає зміну положення смуги їх люмінесценції в широкому спектральному діапазоні. Квантові точки на основі елементів груп II-VI (CdSe, CdS, CdTe, ZnS) з кристалічною структурою та вузьким розподілом за розмірами виготовляються в результаті високотемпературного металоорганічного синтезу. Збільшення квантового виходу люмінесценції до 85 % при кімнатній температурі досягається покриттям нанокристалів тонкою (1–2 моношару) оболонкою іншого матеріалу з більшою шириною забороненої зони (CdSe, ZnS, CdS). Такі структури отримали назва КТ типу ядро / оболонка. Точки різного розміру (від 2 нм і вище) можна отримувати, варіюючи час реакції, що проходить при температурі близько 300 °C від хвилин до декількох годин або просто відбираючи необхідне кількість продукту через різний час після початку реакції. В результаті, можна отримати набір КТ одного складу, але з різними розмірами. Наприклад, положення смуги люмінесценції синтезованих сьогодні CdSe / ZnS КТ може змінюватися в діапазоні від 450 нм до 650 нм при ширині смуги близько від 30 нм до 40 нм.

#### 4. Нанотехнології в біології та медицині.

##### *Багатофункціональні наночастки.*

Поява і розвиток нанотехнологій не могло залишити поза увагою одну з найважливіших галузей життєдіяльності людини – медицину. Дана область характеризується високим рівнем консерватизму. Так, всередньому період від створення лікарського препарату до впровадження його в медичну практику становить від 5 років до 10 років. У зв'язку з цим, незважаючи на бурхливо розвиваючийся напрямок – наномедицину, переважна кількість розробок в цій галузі досі перебувають на рівні зразків, створених в дослідницьких лабораторіях.

Одним з нових і перспективних напрямків в медицині є розробка пристроїв та методів для діагностики захворювань на основі аналізу дихання людини. Переваги такого підходу очевидні та полягають в можливості дистанційного діагностування захворювань, яке не вимагає введення пацієнтові ніяких додаткових лікарських препаратів або інвазивного втручання.

##### *Синтез нових лікарських засобів на основі колоїдних квантових точок.*

Створення нових типів гібридних структур з унікальними характеристиками, що виникають в результаті комбінації властивостей напівпровідникових наночастинок і органічних сполук є актуальним завданням останні десяти років. Зокрема, активно досліджуються системи на основі колоїдних напівпровідникових квантових точок групи A2B6 з органічними сполуками для ефективної генерації синглетного кисню. Це обумовлено найширшим спектром застосування синглетного кисню для очищення води, створення хімічно чистих медикаментів, стерилізації плазми крові, а також в терапії онкологічних захворювань.

Тетрапірольні сполуки займають особливе місце серед органічних фотосенсибілізаторів, оскільки в них поєднується здатність ефективно генерувати синглетний кисень і концентруватися в уражених раковими клітинами тканинах. Комбінування в одній структурі оптичних властивостей квантових точок зі здатністю до генерації синглетного кисню тетрапіролами

дозволяє отримати новий тип сенсibilізатора з набором розширених і поліпшених характеристик.

*Діагностика in vitro.*

Використання наночастинок і різного типу наноструктур на їх основі дозволило вивести детектування та ідентифікації різного роду змін й модифікації біологічних клітин, ДНК і т.п. структур на якісно новий рівень.

У Технологічному інституті Джорджії розроблений новий клас нанобіосенсорів, здатних ідентифікувати специфічні послідовності ДНК. Основою конструкції таких біосенсорів є наночастинки золота з діаметром 2,5 нм, які виступають в якості ефективного акцептора енергії і, відповідно гасить люмінесценцію молекули донора. До поверхні наночастинки через тіольну групу прив'язаний олігонуклеотидний ланцюжок, на іншому кінці якого знаходиться люмінофор. Виявлено, що ця гібридна біонеорганічна конструкція може спонтанно утворювати кільцеву структуру, в якій люмінофор неспецифічно зв'язується з тією ж наночастиною металу.

Контакт з наночастиною золота призводить до практично повного гасіння люмінесценції люмінофора за рахунок резонансної безвипромінюваної передачі енергії від люмінофора до наночастки. У присутності молекули-мішені, сенсор зв'язується з нею, що приводить до конформаційних змін структури сенсора, при якому люмінофор просторово віддаляється від золотої наночастинки, та виникнення люмінесценції люмінофора. Поява люмінесценції свідчить про наявність в розчині молекул-мішеней, а її інтенсивність пропорційна концентрації молекул-мішеней. Такий тип люмінесцентних сенсорів отримав назву сенсор-бакен (beacon). Наночастки золота пов'язані з олігонуклеотидним ланцюжком через молекулу тіолу, яка знаходиться на одному кінці ланцюжка, а на іншому кінці якої знаходиться люмінофор. Як тіол, так і люмінофор зв'язуються з поверхнею наночастинки, утворюючи структуру «петля», в якій золоті наночастинки гасять люмінесценцію люмінофора. У присутності ДНК мішені структура «випрямляється», що

приводить до просторового відокремлення наночастинки від люмінофора та виникнення люмінесценції останнього.

## 5. Наноматеріали для водневої енергетики.

Відкриття в 1983 р. факту поглинання великої кількості водню паладієм, а потім у 1990 р. оборотного поглинання водню сплавами та інтерметалевими сполуками, стимулювали появу в суспільній свідомості ідеї розвитку водневої енергетики. Проблеми запасу, зберігання та безпечного транспортування залишаються не вирішеними й відповідно актуальними до сьогоднішнього дня. Новим науковим розробкам в цьому напрямку приділяється велика увага в Європі та Америці.

Одним з найбільш перспективних матеріалів для сорбції водню є магній з урахуванням його малої молярної маси. Відомо, що кристалічна ґратка магнію (гексагональна щільноупакована) містить, в розрахунку на одну елементарну комірку, шість пустот, в які можуть проникнути атоми водню. Виходячи з відстані між пустотами, спочатку атоми водню повинні впроваджуватися в октаедричні порожнечі з відстанню між ними 26,05 нм. Далі в структурі  $Mg_2H_2$  починають заповнюватися тетраедричних порожнечі. При цьому відстань між атомами гідрогену зменшується до 19,64 нм. Коли заповнюється остання вакансія, мінімальна відстань між атомами гідрогену стає 13,0 нм. Незважаючи на це, енергія, що припадає на один атом водню в структурі, як і раніше близька до енергії в структурі  $Mg_2H_4$ , що свідчить про стійкість даної структури. Труднощі абсорбції магнієвих зразків частково пояснюється труднощами дисоціації водню на поверхні магнію. Це явище можна подолати за допомогою використання атомів перехідних металів, які є каталізаторами дисоціації молекул  $H_2$ . Після дисоціації молекул водню на поверхні нанокластера за допомогою атомів Pd, атоми гідрогену можуть дифундувати всередину наночастинки, тобто адсорбуються в об'ємі магнію та утворити гідрид магнію.



## Тема 3.2 Нанотехнології для забезпечення безпеки життєдіяльності людини

Питання:

1. Сенсорні елементи на основі наноматеріалів.
2. Знезараження навколишнього середовища.

1. Сенсорні елементи на основі наноматеріалів.

Нанотехнології дозволяють розвивати нові класи *датчиків*, які краще відповідають сучасним вимогам безпеки. Нанотрубки, наночастинки, квантові точки дозволять датчикам надалі стати мініатюрними, більш чутливими, і використовуватися не тільки в лабораторних, а й в польових умовах. Такі датчики можуть бути високочутливими, селективними та одночасно виявляти різні небезпечні речовини, як біологічні, так і хімічні. Сенсори можна розбити на два класи – прямого і непрямого детектування. Наноструктуровані матеріали, такі як вуглецеві нанотрубки та нанонитки оксидів металів проявляють високу продуктивність в порівнянні з традиційними матеріалами. Ця продуктивність забезпечується за рахунок селективного поглинання газоподібних або колоїдних сполук, заснованого на контрольованому розмірі пор матеріалів та їх хімічних властивостях, а також збільшення адсорбційної здатності завдяки збільшенню площі поверхні наночастинок у порівнянні з більшими частками.

Адсорбція молекул газу на поверхні вуглецевих нанотрубок (ВНТ) впливає на їх електронні властивості, наприклад провідність, які можуть бути використані в сенсорних технологіях. Такі датчики можуть бути виконані з використанням однієї або декількох ВНТ з відмінними властивостями, зібраних в одному детекторному пристрої для забезпечення одночасного виявлення різних молекулярних сполук. Шляхом вимірювання зміни електричних параметрів нанотрубок (ємності, опору та ін.) при адсорбції на їх поверхні різних молекул, включаючи речовини, що представляють хімічну або

біологічну небезпеку, може бути здійснена кількісна оцінка аналітів в реальному часі.

В університеті Техасу розроблений сенсор на основі вуглецевих нанотрубок для детектування нервовопаралітичних газів зарину та зоману. Сенсор є гнучкою полімерною плівкою на основі терфталата поліетилену, на поверхні якої нанесені дотичні пучки одностінних ВНТ з діаметром від 15 нм до 30 нм, що утворюють сітчасту структуру з товщиною від 1 мкм до 2 мкм. Такий композитний матеріал має електропровідність, яка обумовлена електропровідністю ВНТ. Наявність в атмосфері нервовопаралітичного газу зарину (ЗА) та зоман (ЗО) приводить до хемосорбції молекул газу на стінках ВНТ, що змінює їх провідність. Таким чином, наявність в атмосфері зарину та зоман детектується за вимірюванням опору ділянки плівки. Зокрема, при концентрації цих газів в атмосфері  $25 \text{ см}^3/\text{м}^3$  опір плівки змінюється на  $75 \div 150 \%$ . Час відгуку сенсора варіюється від 10 хвилин до 20 хвилин. Присутність в атмосфері парів інших речовин, таких як гексан, ксилол, а також парів води в концентраціях  $10000 \text{ см}^3/\text{м}^3$  не впливає на роботу сенсора, що пов'язано з великою ефективністю хемосорбції зарину та зоману на стінках ВНТ. Вплив цих та інших маскувальних газів у великих концентраціях на опір плівки може бути істотно ослаблений шляхом нанесення на поверхню ВНТ тонкого (2 мкм) шару поліізобутилену, який селективно хімічно зв'язує гази. Оскільки показано, що межа виявлення зарину та зоман залежить від топології сітки з джгутів ВНТ, ведуться роботи по отриманню сіток з топологією, що забезпечує на порядок більшу чутливість сенсора, а також зменшення часу відгуку.

У Стенфордському університеті ведуться розробки *газоаналізаторів* на основі вуглецевих нанотрубок. Принцип дії таких хімічних сенсорів ґрунтується на тому факті, що електричні властивості одностінних нанотрубок, зокрема провідність, значно змінюється при адсорбції (або хімічному приєднанні) молекул газів на поверхню.

Відомий нанокристалічний ZnO(M) (M = Ga, In) для газових сенсорів і прозорих електродів. Нанокристалічні порошки на основі допованого оксиду цинку характеризуються чутливістю до основних забруднювачів повітря на рівні гранично допустимих концентрацій (ГДК). Збільшення сенсорної чутливості по відношенню до NO<sub>2</sub> пов'язано зі збільшенням концентрації електронів, що характеризуються достатньою енергією для подолання енергетичного бар'єру, що виникає внаслідок негативного заряду на поверхні, і зміщення рівноваги хемосорбції діоксиду азоту на поверхні. Сенсорна чутливість по відношенню до сірководню визначається зміною переважної форми адсорбції кисню при збільшенні вмісту донорної домішки та зміною кислотно-основних властивостей поверхні матеріалу. При збільшенні концентрації донорних домішок зростає кількість катіонів Ga<sup>3+</sup> та In<sup>3+</sup> на поверхні матеріалу. Це приводить до збільшення бренстедовської кислотності поверхні, ускладнення процесу гетеролітичного розриву зв'язку S–H і, отже, зменшення сенсорного сигналу по відношенню до сірководню. Виявлено ефект інверсії сенсорного сигналу при детектуванні NH<sub>3</sub>.

## 2. Наноматеріали для знезараження і фільтрації

Розвиток і використання технологій знезараження та фільтрації для захисту людей, критично важливих об'єктів інфраструктури й технічного обладнання вкрай важливо в світлі різноманітних техногенних загроз. Ці технології включають в себе розробку дезактивуєчих покриттів, активних речовин для очищення і знезараження, а також каталітичних систем фільтрації.

Нанотехнології пропонують в даний час нові підходи і технічні принципи, на основі яких ведуться розробки нових технологій дезактивації з поліпшеними параметрами, довгостроковою стабільністю та більш широким спектром застосування. Серед них: нанопокриття, що самоочищуються, нові матеріали на основі інтеграції каталітично активних наночастинок в традиційні дезактивуючі матеріали та мембрани, що дозволяють створювати багатофункціональні системи дезактивації. Новими і вельми перспективними

напрямком розробок є фотокаталітичні системи, наприклад, з використанням двоокису титану або оксиду цинку, системи з наночастинками – каталізаторами швидких біоцидних окислювальних процесів, а також супер-адсорбенти або супер-гідрофобні нанокompозити / гідрогелі. Використання нанопористих матеріалів та інтеграція біокаталізаторів і каталізаторів ферментів є важливими технологічними передумовами для розробки більш ефективних хімічних й біологічних фільтрів для очищення повітря та води в умовах широкого спектру цільових небезпечних речовин і необхідності швидкого реагування систем захисту на загрозу. Яскравий приклад технології дезактивації на основі наночасток – ефективна система дезактивації металевими оксидами.

У Канзаському державному університеті на основі порошків наночастинок оксидів металів, таких як ZnO, MgO, TiO<sub>2</sub> та ін., розроблена технологія ефективної дезактивації ряду компонентів хімічної зброї. Використання фільтрів на основі порошку наночастинок оксиду магнію дозволяє в результаті фільтрації при кімнатній температурі знищити спори ряду бактерій, що знаходяться в повітрі, включаючи сибірську виразку. Фільтри на основі суміші ультрачистих наночастинок оксиду магнію та фотокаталітично активних наночастинок діоксиду титану здатні швидко і ефективно нейтралізувати навіть такі хімічні токсини, як нервовопаралітичну газ VX, зоман й гірчичний газ. Такі системи фільтрів промислово випускаються в даний час компанією NanoScale Corporation під торговою маркою FAST-ACT® (First Applied Sorbent Treatment – Against Chemical Threats).

Система фільтрів FAST-ACT® може застосовуватися для фільтрації рідин та повітря, причому вона може бути використана для знищення як відомих, так і невизначених хімічнонебезпечних речовин, в тому числі використовуваних як хімічна зброя. Ця система забезпечує також практично негайний відгук на наявність небезпечних сполук у воді або повітрі. Зокрема, тести, проведені незалежними експертами показали, що системи каталітично нейтралізує 99,9 % токсинів VX протягом 10 хвилин.

Іншим прикладом розробки, що відповідає вимогам до майбутньої технології дезактивації, є самоочисна каталітична система полімерних фільтрів, яка була вперше представлена в 2004 році. Вона була розроблена в США в військово-морській дослідницькій лабораторії (NRL) з використанням багатофункціонального нанопокриття та призначалася для використання при дезактивації дихального повітря і очищення питної води. Розумне поєднання хімічних і біологічних каталізаторів дозволило розробити прототипи фільтрів, які підходять для активної нейтралізації різних хімічних токсинів, таких як пестициди або нервовопаралітичний газ. Ефективне поєднання активних біологічних і хімічних каталізаторів в єдину систему було досягнуто за допомогою розпилення адсорбційного шару заряджених наночастинок на відповідні шари підкладки, що дозволило отримати «фільтр-сендвіч». Він складається з комплексів хімічного каталізатора в основі та каталітично активними ферментами зверху цього «шару-якоря» (anchor-layer). Структури «фільтр сендвіч» можуть бути скоректовані відповідно до фільтрації різних речовин і вимогам безпеки повітря та процедури очищення питної води. Тести каталітичної системи з фільтрів кульок з відповідним поліетиленовим покриттям показали, що частка пестицидів у питній воді може бути зменшена на 99 % менше ніж за 2 хвилини при безперервній подачі води. Продуктивність фільтра не змінювалася в ході випробувань протягом 60 діб.

Значна кількість наночастинок характеризується *бактерицидними і фунгіцидними властивостями*. Наприклад, детонаційний наноалмаз (ДНД), тобто нанопорошок, отриманий в результаті вибуху, виявив інгібуючий ефект ДНД проти зростання мікроміцетів ряду цвілевих грибів: *Cladosporium herbarum*, *Penicillium spinulosum*, *Ulocladium chartarum* та ін. Композиції на основі кремнезоля з додаванням 0,25 % ДНД були нанесені на мармурові пам'ятники в Некрополі XVIII століття (Санкт-Петербург). У порівнянні з покриттями на основі «жорстких» станумвмісних біоцидів, якими традиційно захищають мармурові скульптури, покриття з «м'якими» біоцидами не викликають зростання агресивних штамів грибів.

Розробка *антифрикційних нанокompозитних покриттів* поверхні ротора призначена для підвищення показників ефективності високооборотних електромеханічних перетворювачів енергії, що застосовуються в сучасних малорозмірних мікрогазотурбінних установках децентралізованої енергетики. Механічні втрати від тертя бочки ротора о повітря пропорційні частоті обертання генератора третього ступеня і можуть становити до 1 % корисної потужності в високооборотних генераторах з частотою обертання близько 70000 об/хв.

Проблема зниження величини цих втрат вирішується застосуванням нанокompозитних покриттів на поверхню ротора, використовуючи золь-гель технологію. Можливі три вихідних принципи формування покриттів: гіпотеза гладкої, гіпотеза супергідрофобної та гіпотеза п'єзоелектричної поверхонь. Використання золь-гель технології (простої та енергозберігаючої) та оптимізація режимів синтезу, дозволяють створити нанокompозит, в якому неорганічна і органічна фази знаходяться в нанорозмірному стані, що дозволяє варіювати параметри одержуваної плівки і забезпечує міцність, однорідність структури та гладкість поверхні.

Гіпотеза гладкої поверхні заснована на підвищенні класу шорсткості поверхні. Гіпотеза супергідрофобної поверхні заснована на можливості поліпшення аеродинамічних властивостей, тобто збільшення відстані між поверхнею ротора і потоком повітря за рахунок впливу «кратероподібної» поверхні, характерної для покриттів даного типу, на повітряний потік, шляхом розбивання його на більш дрібні завихрення. Гіпотеза п'єзоелектричної поверхні – на створенні додаткового шару іонів на поверхні ротора. Цей ефект досягається за рахунок впровадження в плівку покриття частинок п'єзоелектрика.

Вибір органо-неорганічних покриттів обумовлений тим, що неорганічна силосанова або титанатна складова забезпечує високу гладкість і твердість покриття, а епоксидна складова дозволяє забезпечити зчеплення з поверхнею металу, виключаючи необхідність проведення високотемпературних

термообробок (неприпустимих внаслідок небезпеки розмагнічування магнітних матеріалів, що знаходяться в збірці разом з ротором, що покривається).

Результати випробувань покриттів на випробувальному стенді, створеному для порівняльної оцінки впливу типу покриттів поверхні ротора на зменшення величини механічних втрат від тертя повітря в режимі холостого ходу модельного високооборотного синхронного генератора в діапазоні лінійних швидкостей на поверхні ротора від 34 м/с до 51 м/с, показали, що гладкість покриттів можна збільшити на 2 класу по шорсткості поверхні.

Застосування модифікуючої добавки аеросилу підвищило гідрофобність покриття до 150°, і призвело до ще більшого зниження механічних втрат. В цілому, діапазон зниження величини втрат при застосуванні супергідрофобного покриття склав від 7,5 % до 17,5 %.

Удосконалення характеристик ізоляційних матеріалів, протонпровідні органо-нергоранічні мембран паливних елементів, нові ефективні каталітичні системи, електролізерів, електродів та електролітів суперконденсаторів – актуальні матеріалознавчі завдання сьогодення, основа подальшого розвитку високоефективної енергетики та екології.

### **3.3 Питання для самоконтролю**

1. Дати визначення фотовольтаїчним пристроям першого і другого покоління.
2. Назвіть області застосування наноструктур у поліграфічній продукції.
3. Охарактеризуйте основні напрямки розвитку нанотехнології в біології та медицині
4. Опишіть активні середовища на квантових точках.
5. В чьому полягає синергетичний ефект нанотехнологій?
6. Назвіть приклади багатофункціональних наночастинок.
7. Визначте економічні аспекти впровадження нанотехнологій.
8. Опишіть технологію багатобарвного маркування з використанням напівпровідникових квантових точок.

9. Які існують види фотовольтаїчних елементів на основі наноструктур?
10. Назвіть відомі сенсорні елементи на основі наноматеріалів.
11. Які існують фундаментальні основи нанонауки, нанотехнологій і нанотехніки?
12. Опишіть основні напрямки розвитку нанотехнології в біології та медицині.
13. Назвіть методи поверхневої модифікації КТ.
14. Які існують перспективність використання альтернативних джерел світла?
15. В чьому особливість сонячних батарей сенсibilізованих КТ?
16. Які існують транспортні властивості шарів КТ?
17. Назвіть відомі наноматеріали для фільтрації.
18. Опишіть існуючі засоби захисту документів.
19. Охарактеризуйте повнокольорові дисплеї на квантових точках.
20. Які є шляхи формування органо-неорганічних матеріалів з золів?
21. Наведіть приклади наноматеріалів для знезараження.
22. Опишіть групу наноматеріалів на основі золь-гель технології.
23. Як працюють світлодіоди на квантових точках?
24. Опишіть цитратний синтез.
25. Назвіть переваги та недоліки золь-гель технології.
26. Класифікуйте сонячні батареї Шотткі.
27. В чому полягає діагностика *in vitro* методами нанотехнологій?
28. Які параметри контролюються при темплатному синтезі?
29. В чьому особливості газоаналізаторів на основі вуглецевих нанотрубок?
30. За рахунок чого проявляються антифунгіцидні властивості наночасток?



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Інноваційна Україна 2020: національна доповідь / за заг. ред. В. М. Гейця ; НАН України. – Київ, 2015. – 336 с.
2. Наноматеріали, нанопокриття, нанотехнології / [Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк и др.]. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – 209 с.
3. Грабченко А. И. Технологии и техника наноуровня: учебно-методическое пособие для студентов специальности «Прикладная механика» дневной, заочной и дист. форм обучения / А. И. Грабченко, Л. И. Пупань. – Харків : НТУ «ХПИ», 2017. – 81с.
4. Верещагина Я. А. Физическая химия наноматериалов: учеб. пособие [Электронный ресурс] / Я. А. Верещагина. – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 120 с.
5. Ткач О. П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобуванні: навчальний посібник / О. П. Ткач / Сумський державний університет, 2014. – 126 с.
6. Аналітичний огляд сучасних технологій фотоелектричних перетворювачів для сонячної енергетики / [В. П. Кожем'яко, О. Г. Домбровський, В. Ф. Жердецький та ін.] // Оптико-електронні пристрої та компоненти в лазерних і енергетичних технологіях. – 2011 – С. 141–157.

*Навчальне видання*

**САВВОВА** Оксана Вікторівна

# **ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(для студентів I курсу денної форми навчання  
другого (магістерського) рівня вищої освіти  
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

*За авторською редакцією*

Комп'ютерне верстання *О. І. Фесенко*

План 2020, поз. 45 Л.

---

Підп. до друку 17.07 2020. Формат 60 × 84/16.  
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 6,2.  
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.  
Електронна адреса : [rektorat@kname.edu.ua](mailto:rektorat@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :  
ДК № 5328 від 11.04.2017.