

# Лекция 7

## **Современные проблемы, перспективы развития науки о наноматериалах**

# Содержание раздела

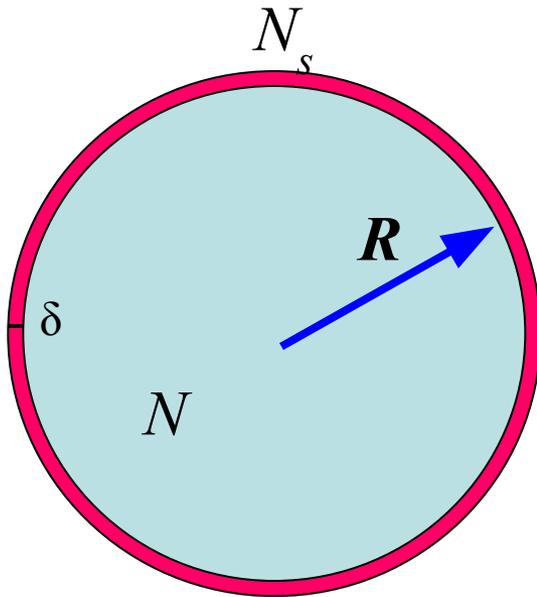
1. Фундаментальные основы материаловедения объемных наноматериалов. Основные методы получения и исследования наноматериалов. Основные свойства объемных наноматериалов.
2. Применения объемных наноматериалов и перспективы применения в будущем. Основные факторы, препятствующие широкому применению наноматериалов и пути их преодоления.
3. Миссии ученого-наноматериаловеда, инженера-материаловеда.

# Фундаментальная основа нанонауки

Фундаментальная основа нанонауки заключается в том, что при уменьшении размеров частиц вещества или его структурных составляющих примерно до 100 нм и менее происходят драматические и резкое изменение многих важных параметров и свойств вещества: меняется параметр решетки, температура плавления, цвет (т.е. запрещенная зона и область оптических переходов энергетического спектра), каталитическая активность, магнитные свойства и т.д.

Иными словами, многие параметры веществ, обычно считающиеся постоянными, в наномасштабах становятся переменными, зависящими от размера объектов.

# Увеличение объемной доли поверхностных атомов в наночастицах



$$N = nV = \frac{4}{3}\pi R^3 n$$

$$N_s = nV_s = 4\pi R^2 \delta n$$

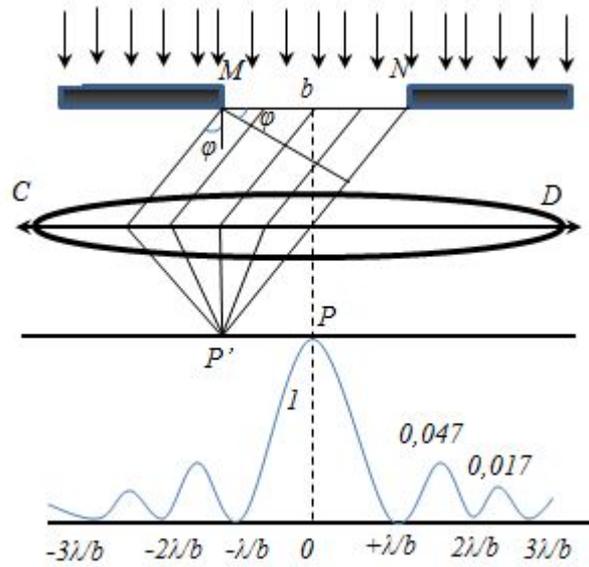
$\delta \approx 10 \text{ \AA}$  – толщина поверхностного слоя с измененными свойствами

$$\frac{N_s}{N} = \frac{3\delta}{R} \propto \frac{1}{R} = R^{-1}$$

Атомы, находящиеся в слое толщиной 2-3 межатомных расстояния ( $\delta \approx 10 \text{ \AA}$ ), имеют повышенную энергию, вследствие чего этот слой обладает существенно отличающимися свойствами по сравнению с объемом кристалла. Относительная доля этих атомов с уменьшением размера наночастиц увеличивается, что приводит к постепенному изменению свойств наночастиц. Эти изменения становятся заметными при размерах частиц менее 100 нм.

# Размерные эффекты. Поясняющий пример из оптики

## Дифракция света на одной щели



Когда ширина щели  $b$ , через которую проходит пучок света, существенно превышает длину волны  $\lambda$ , прямолинейное распространение света не нарушается, - щель выделяет плоскопараллельный пучок ширины  $b$ .

Если же  $\lambda \sim b$ , происходит дифракция света, и картина распределения интенсивности за щелью становится совершенно другой. То есть, при  $\lambda \sim b$  начинает играть роль волновая природа света. Размер  $\lambda$  - характерная длина для геометрической оптики, определяющая предел разрешения оптических приборов.

# Характерная длина для электронов

$$\lambda_B = \frac{h}{m_e v} \quad E = \frac{m_e v^2}{2}, \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m_e}}$$

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$

В металлах  $E \approx$  несколько эВ,  $\lambda_B \approx 0.1 \div 1$  нм      В полупроводниках  $\lambda_B \approx 100$  нм

Если размер области в каком-либо измерении становится порядка  $\lambda_B$ , электронные уровни энергии качественно отличаются от объемных, и свойства металла качественно меняются.

# Основной фактор, связанный с размером наночастиц, в металлах

В металлах и сплавах в области размеров  $d \leq 100$  нм играет первый фактор – большая объемная доля поверхностных атомов. Т.о., *поверхность* играет принципиальную роль в свойствах нанообъектов.

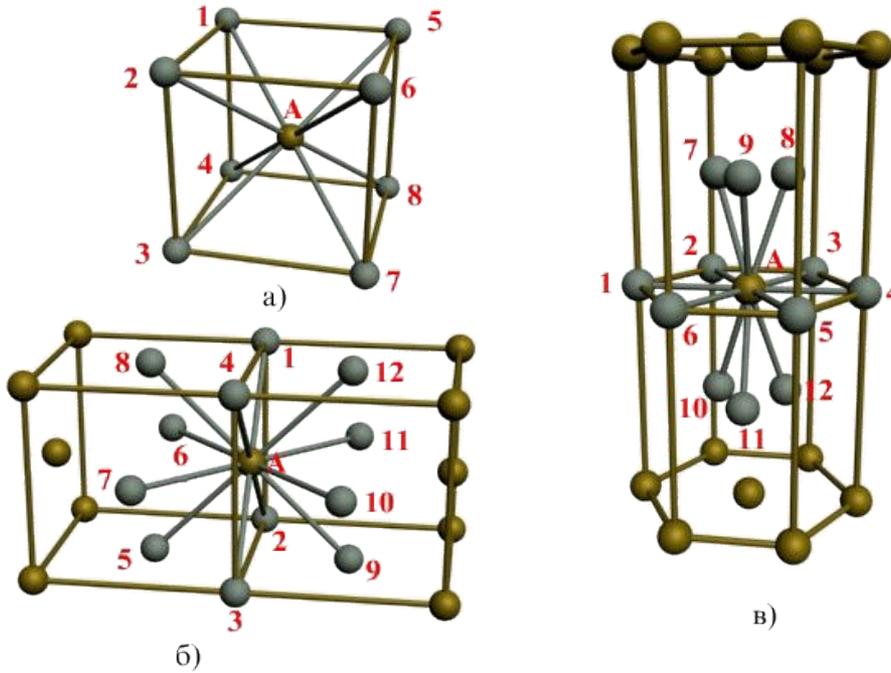
Поверхность – это вид межфазной границы, которая разделяет две фазы – твердое тело и газ. Это – не геометрическая граница, а физическая область малой, но конечной толщины в несколько межатомных расстояний. В этом слое свойства металла отличаются от объемных.



Пример: изменение поверхностной плотности электронного газа в направлении нормали к поверхности металла (осцилляции Фриделя).

Отрицательные координаты – область металла

# Координационное число как характеристика структуры кристаллов

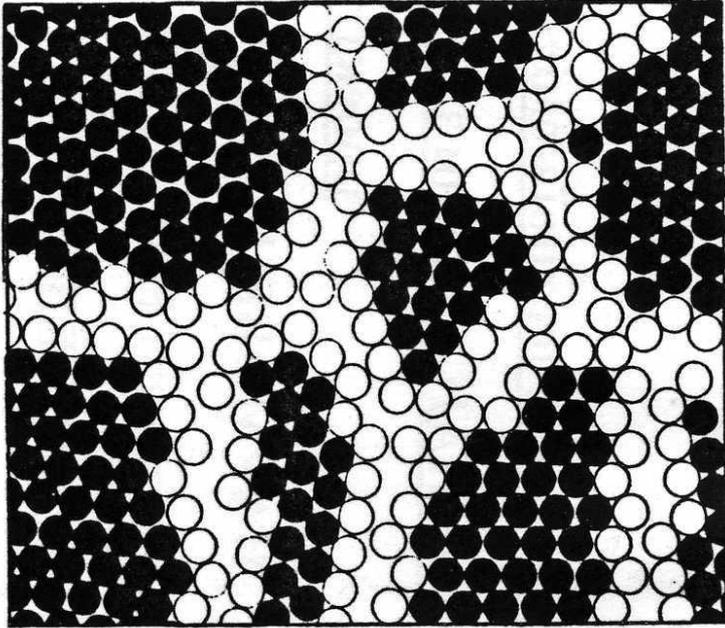


Координационное число  $z$  = это число атомов, образующих ближайшее соседство любого выделенного атома.

$$z_{o.ц.к.} = 8, z_{г.ц.к.} = 12, z_{г.п.у.} = 12$$

На поверхности координационное число меньше, чем в объеме кристалла (для г.ц.к. кристалла  $z_{aov.} = 8$ ). Если найти среднее значение  $z$ , усреднив по всем атомам наночастицы, то  $z_{cp} = z_{cp}(d) < z$ , и  $z_{cp}(d)$  убывает с уменьшением размера частиц  $d$ .

# Зерна и поверхности раздела в наноматериалах



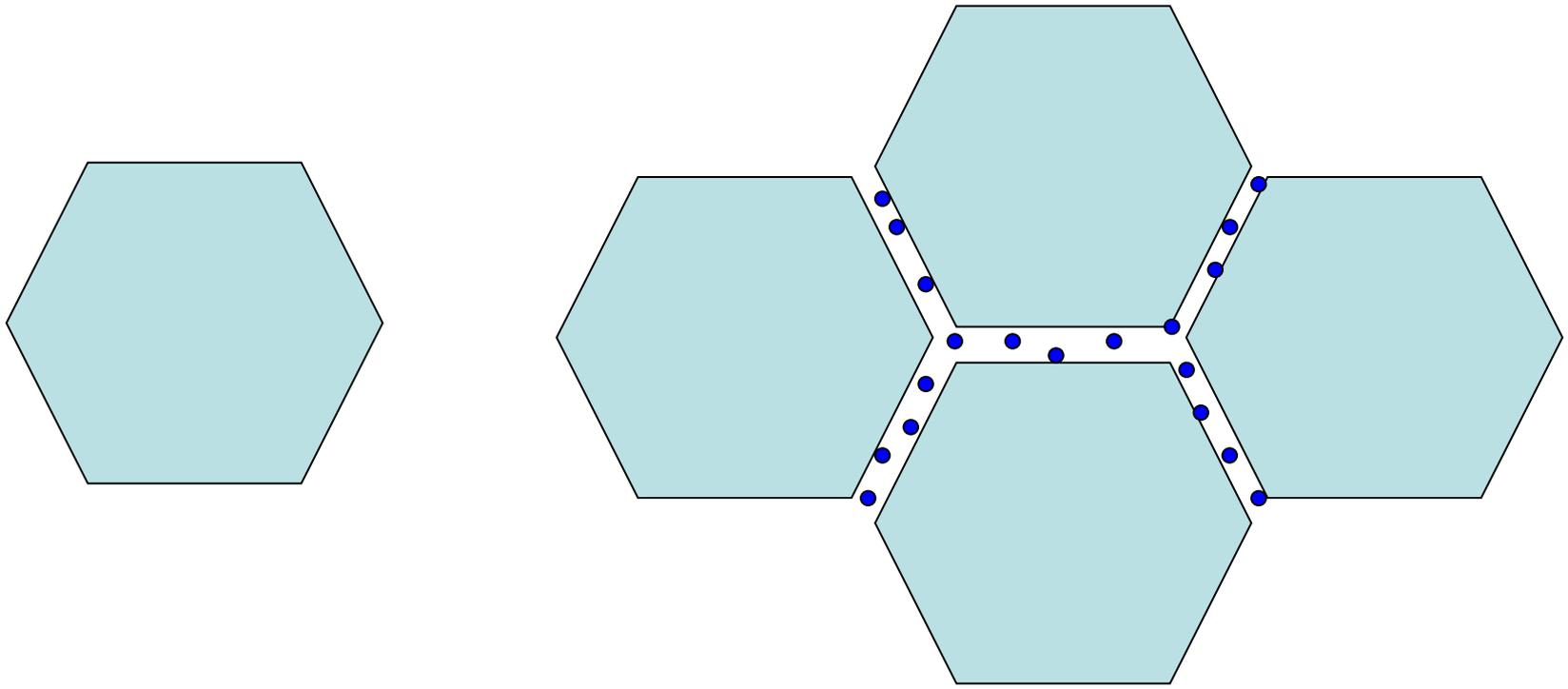
В объемном наноматериале физически выделенные поверхности – это внутренние поверхности раздела, границы зерен, разделяющие по-разному ориентированные наноразмерные кристаллиты (нанозерна).

На ГЗ скачкообразно меняется ориентация кристаллической решетки, атомы в этих областях занимают промежуточные положения, не являющиеся узлами ни одной из соприкасающихся зерен.

Поверхность раздела в материале, которая разделяет два по-разному ориентированных зерна или кристаллита, называется границе зерен (ГЗ) или межзеренной границей.

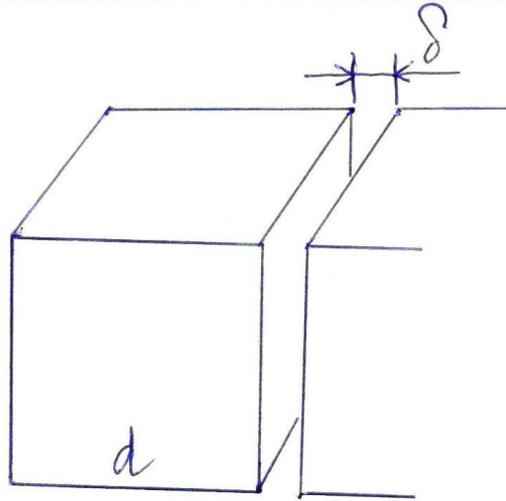
ГЗ – не абстрактная поверхность, а физическая область конечной ширины, в которой идеальная структура кристалла нарушена и которая обладает повышенной энергией и отличающимися от объемных свойствами. Ширина ГЗ составляет  $d \approx 1$  нм.

# Наночастицы и нанокристаллы: основные отличия



Отдельные наночастицы граничат с вакуумом (давление насыщенных паров пренебрежимо мало), поэтому поверхностные атомы имеют наиболее сильное нарушение координации. В объемном нанокристалле между наночастицами имеются границы зерен, состоящие из тех же атомов, но в другом состоянии. Координация нарушена, но в меньшей степени. Приповерхностные атомы двух зерен взаимодействуют друг с другом через границу зерен. Свойства определяются не поверхностью, а межзеренными границами.

# Объемная доля ГЗ в наноматериалах



Объем зерна:  $V = d^3$

Объем грани на одно зерно:

$$V_2 = \delta d^2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} = 3d^2\delta.$$

$$\frac{V_2}{V} \approx \frac{3\delta}{d}.$$

$$\delta \approx 1 \text{ нм.}$$

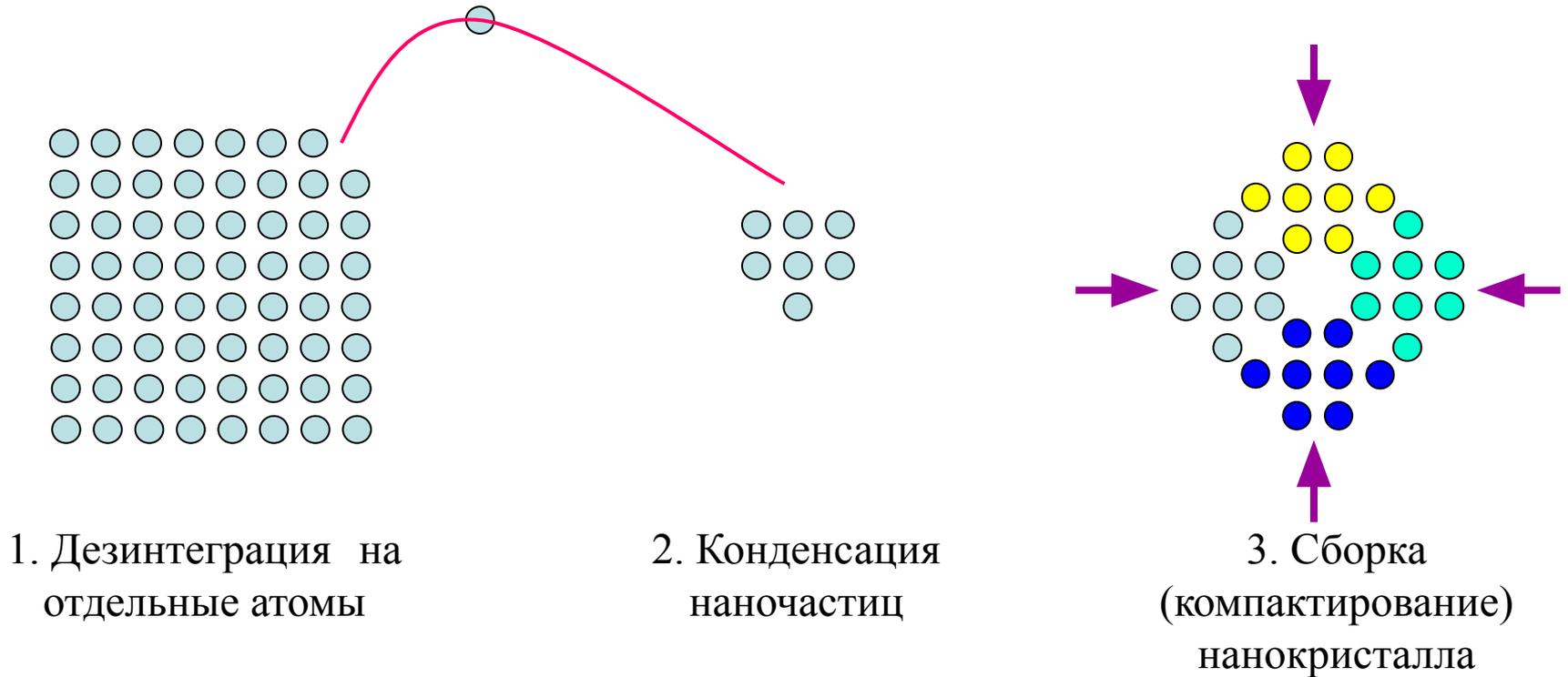
$$\text{При } d = 100 \text{ нм} \quad \frac{V_2}{V} \approx 0,03 \text{ (3\%)}$$

$$d = 10 \text{ нм} \quad \frac{V_2}{V} \approx 0,3 \text{ (30\%).}$$

При  $d < 100$  нм значительная доля атомов расположены в ГЗ. Именно поэтому в нанокристаллах следует ожидать существенного вклада зернограничных атомов в свойства материалов. Эта идея и была положена в основу исследований Г. Гляйтера, который в начале 1980- гг. получил нанокристаллы и впервые изучил их свойства.

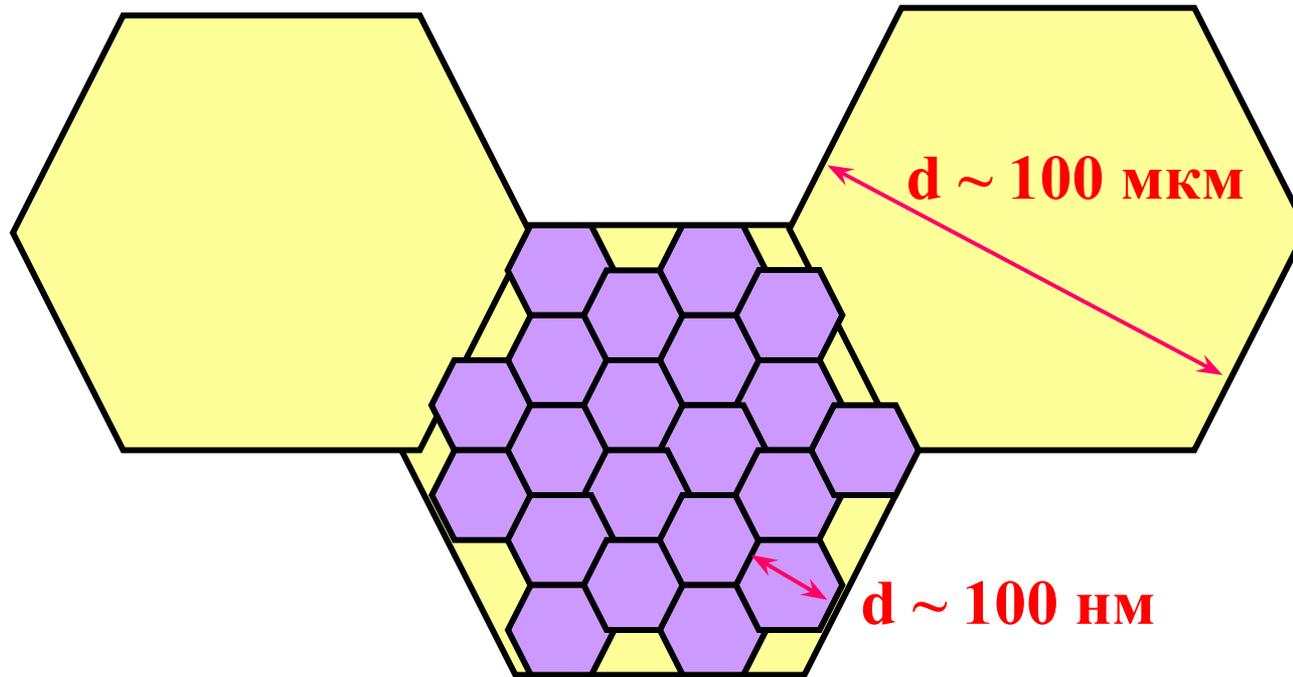
# **Основные методы получения наноматериалов**

# Нанотехнологии типа «снизу-вверх» (*bottom-up*)



В методах «снизу-вверх» материал сначала разделяется на отдельные атомы (например, испарением), которые затем объединяются в наночастицы требуемого размера. Далее из наночастиц путем компактирования получают объемный наноматериал. Недостатки: пористость, загрязнения, большие энергозатраты.

# Нанотехнологии типа «сверху-вниз» (*top-down*)



В нанотехнологиях «сверху-вниз» нанометровый размер частиц или зерен достигается путем измельчения более крупных частиц или зерен твердого тела.

Например, деление зерен с сохранением сплошности материала производится путем пластической деформации материала

# Методы «снизу-вверх»

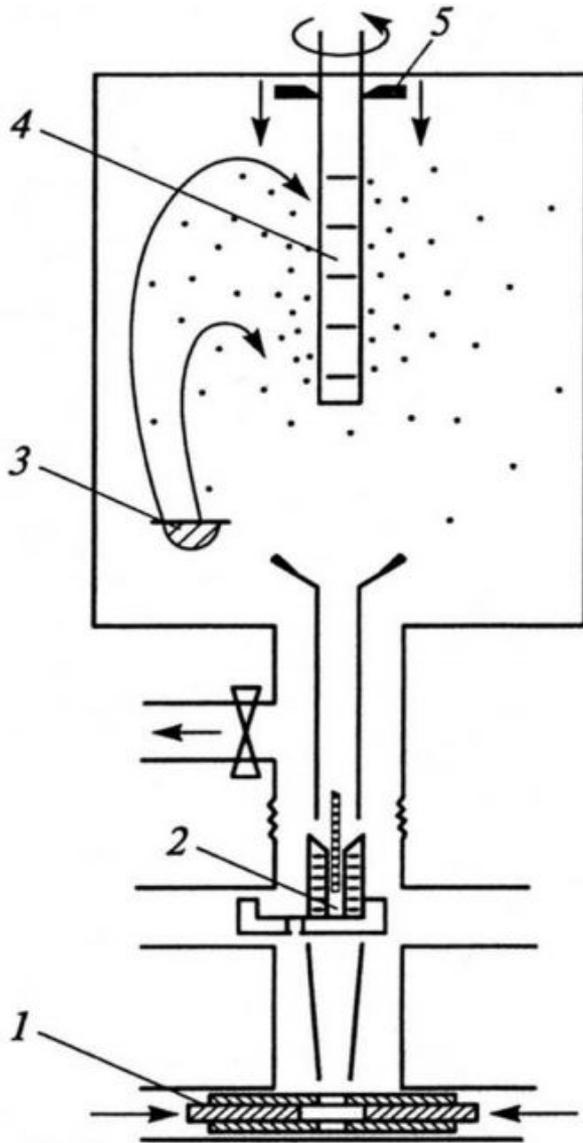
1. Газофазный синтез (конденсация паров)
2. Химическая конденсация из паровой фазы (chemical vapor deposition, CVD)
3. Осаждение из коллоидных растворов
4. Физическое и химическое осаждение пленок и покрытий из газовой фазы или жидкости на подложку
5. Электроосаждение
- .....

Имеются десятки разновидностей методов получения

# Методы «сверху-вниз»

1. Кристаллизация аморфных сплавов.
2. Шаровой размол
3. Интенсивная пластическая деформация

# Газофазный синтез (метод Гляйтера)



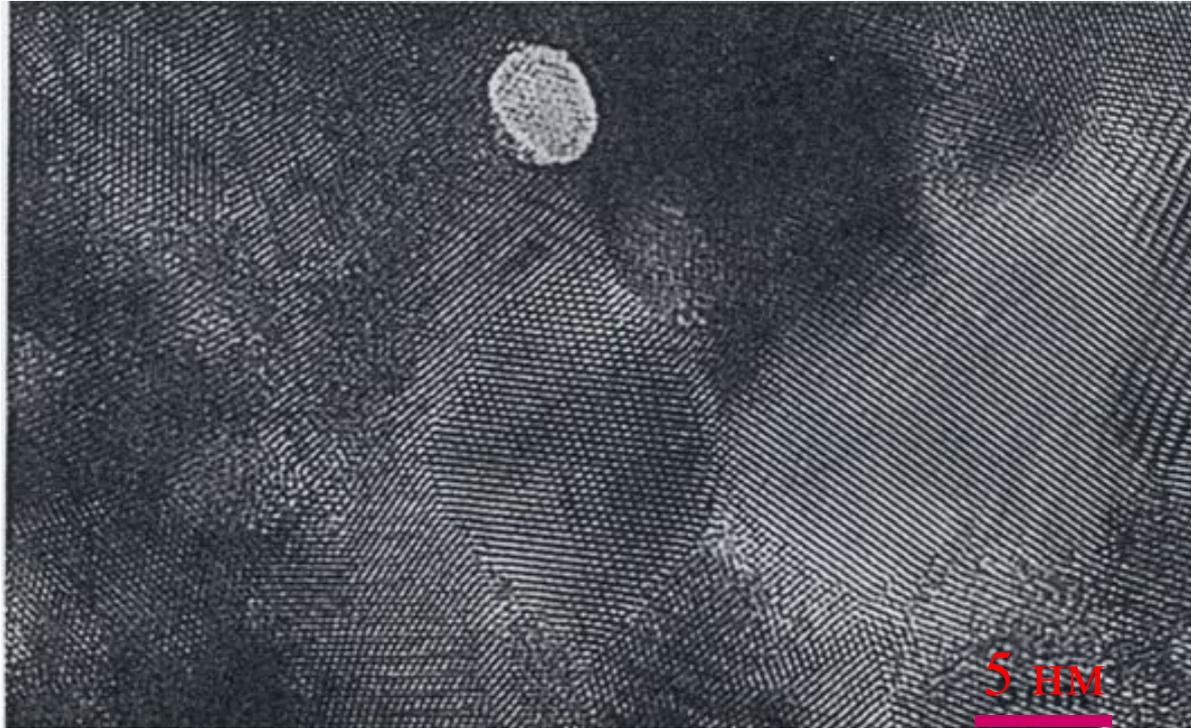
1. Узел компактирования при высоком давлении
2. Узел предварительного прессования
3. Испаритель
4. Вращающийся коллектор, охлаждаемый жидким азотом
5. Скребок

Испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводятся предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование НК порошка. В результате получают диски диаметром 5–15 мм и толщиной 0,2–3,0 мм с плотностью 70–90 % теоретической плотности соответствующего материала (обычно до 90–95 % для нанокристаллических металлов и до 85 % для нанокерамики).

Размер зерен нанокристаллов – от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров.

# Структура нанокристаллов.

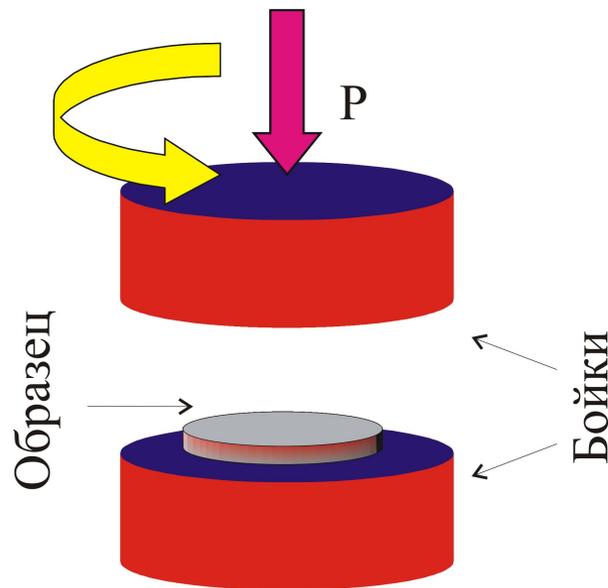
## Высокоразрешающая электронная микроскопия



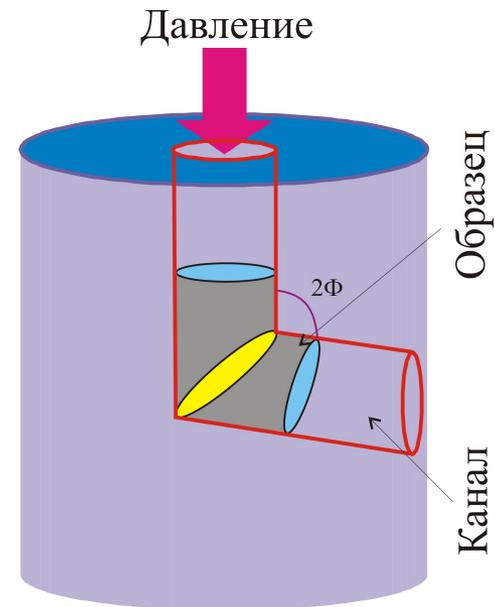
Размер зерен составляет около 10 нм. Чаще около ГЗ, реже в зернах наблюдаются поры размерами 0.1-1 нм. Примерная оценка показывает, что поры занимают около 10% объема нанокристалла. Видны плоскости кристаллической решетки, которые имеют различные ориентации а разных зернах.

# Деформационные методы наноструктурирования материалов

Кручение под квазигидростатическим давлением (КГД)



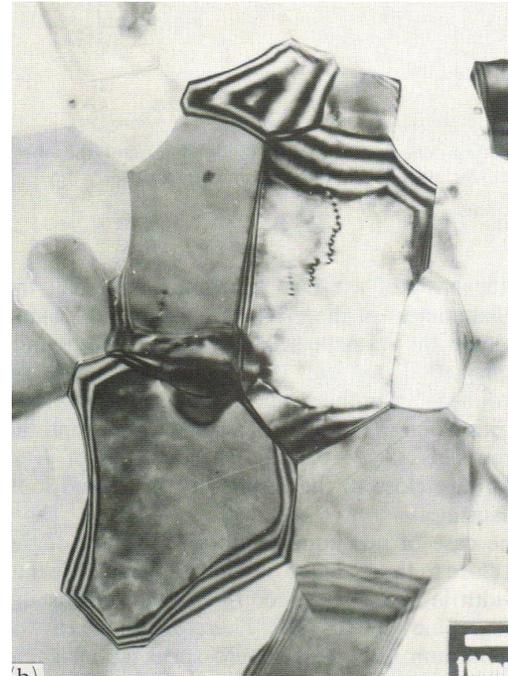
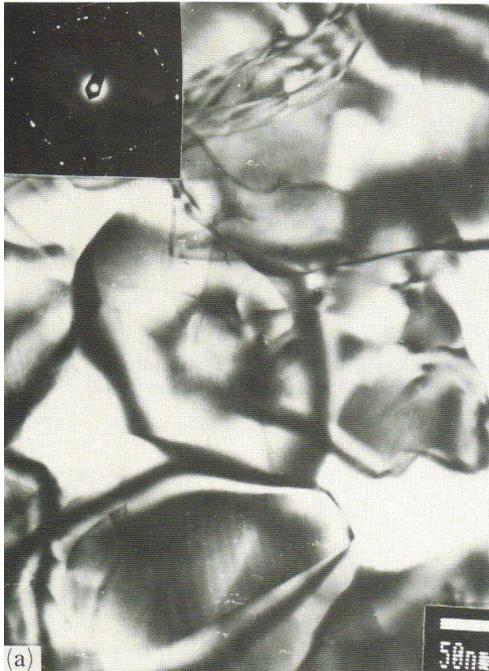
Равноканальное угловое прессование (РКУП)



Метод КГД был впервые использован для получения нанокристаллов в 1985 г. в ИФМ УрО РАН (Свердловск). Метод (РКУП) изобретен в ФТИ АН Белоруссии и впервые использован для наноструктурирования металлов и сплавов в ИПСМ РАН в 1991 г. Он эффективен при получении длинномерных наноструктурных прутков.

# Структура наноматериалов, полученных КГД. Просвечивающая электронная микроскопия

Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. 1993. V. A186.P.141



Сплав Al-4%Cu-0.5%Zr

После КВД

После отжига при 160°C (1 ч)

Уже первые электронномикроскопические исследования показали, что границы зерен в УМЗ металлах находятся в неравновесном состоянии, являются источниками внутренних напряжений. В зернах источники напряжений отсутствуют.

# Метод всесторонней изотермической ковки

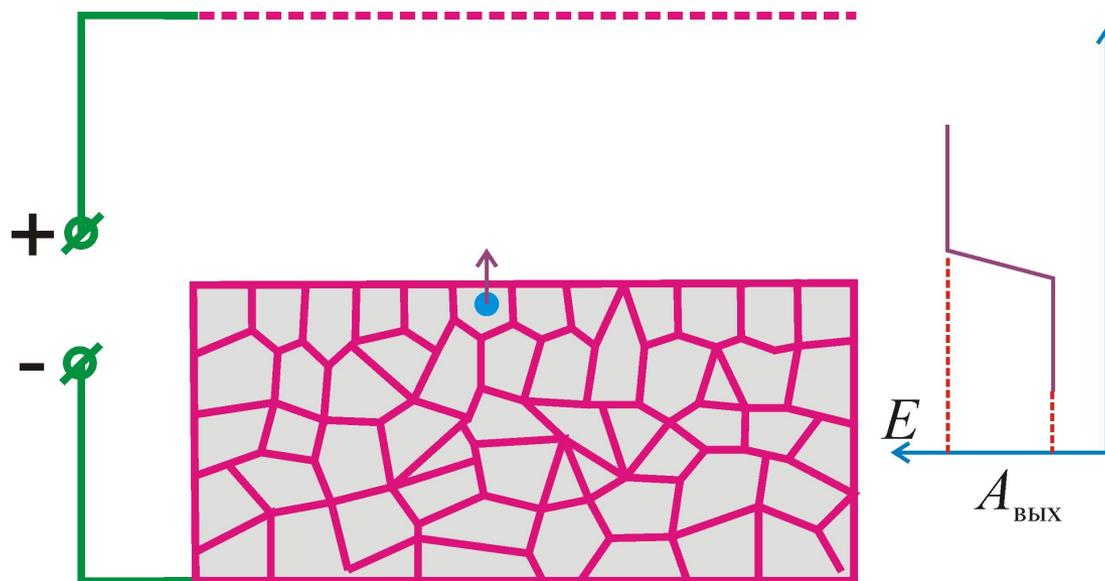


Метод разработан в ИПСМ РАН и позволяет получать объемные наноструктурные полуфабрикаты из различных металлов и сплавов, таких как титан и его сплавы, стали, алюминиевые, магниевые, медные, никелевые сплавы, включая трудно-деформируемые никелевые жаропрочные и интерметаллидные сплавы. Метод всесторонней ковки основан на глубоком понимании эволюции микроструктуры в различных металлах и сплавах в процессе деформации при повышенных температурах.

# Размеры зерен УМЗ материалов, полученных ИПД (нм)

Материал	КВД	РКУП	ВИК	АПС (ARB)
Cu	170	215	225	
Ni	170	350		
Fe	100			
BT1-0		300	400	
BT6			200	
BT8			60	
Inconel 718			80	
W	100			

# Электронные свойства наноматериалов

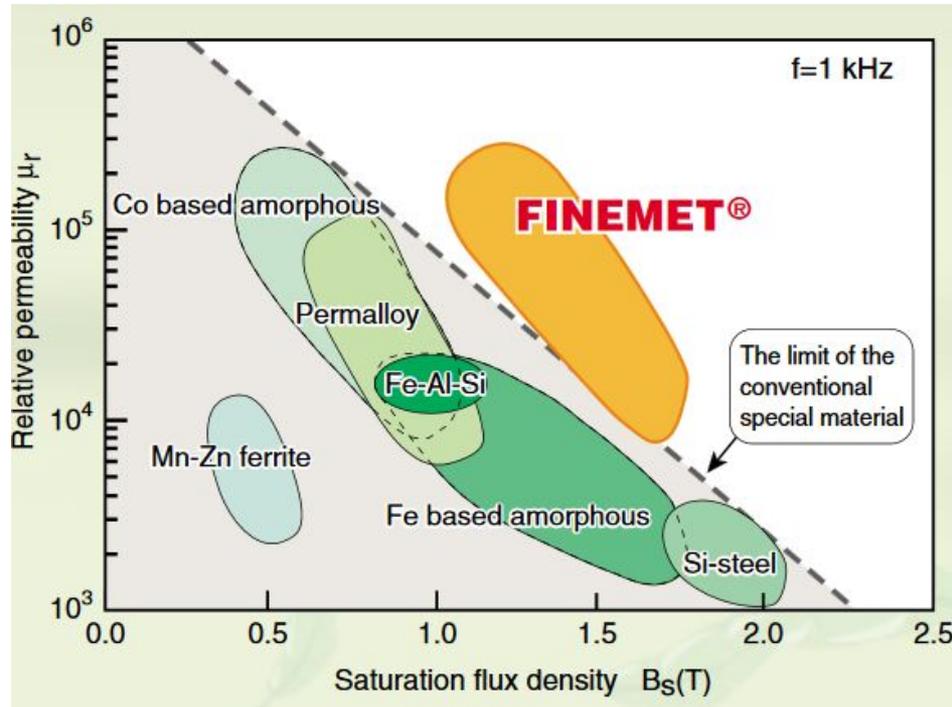


Работой выхода электрона называется энергия, которую необходимо дополнительно сообщить (внешним электрическим полем), чтобы вырвать его с поверхности металла.

Исследования в ИПСМ показали, что нанокристаллические металлы имеют значительно более низкую работу выхода, чем обычные поликристаллы того же металла.

Например, крупнозернистый никель имеет  $A_{\text{ВЫХ}} = 4,5$  эВ, а нанокристаллический никель – 3,9 эВ. Это свойство может быть использовано в электронных устройствах.

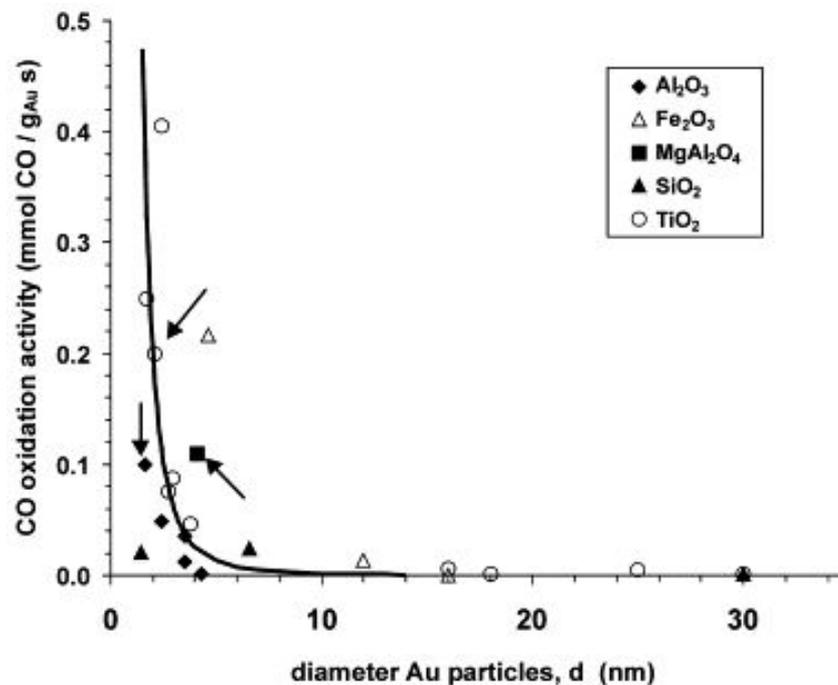
# Магнитные свойства наноматериалов



Для ряда применений требуются магнитомягкие материалы, обладающие высокой относительной магнитной проницаемостью при возможно более высокой индукции насыщения.

Японскими учеными разработан магнитомягкий нанокристаллический сплав Fe-Si-Nb-Cu-B («Finemet»), который обладает более высокими магнитными свойствами, чем обычные магнитомягкие материалы.

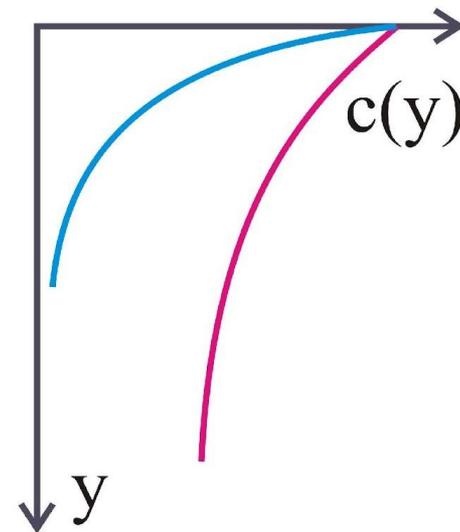
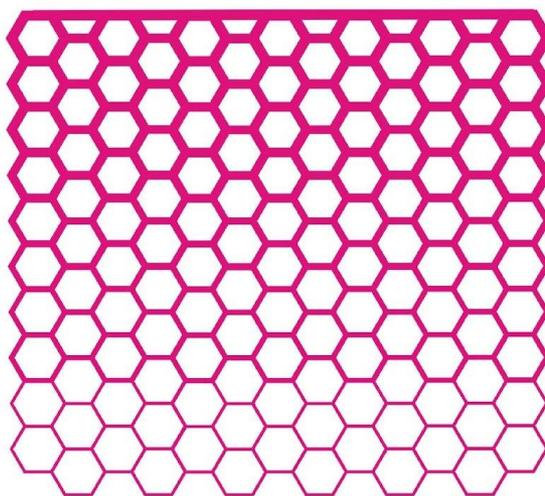
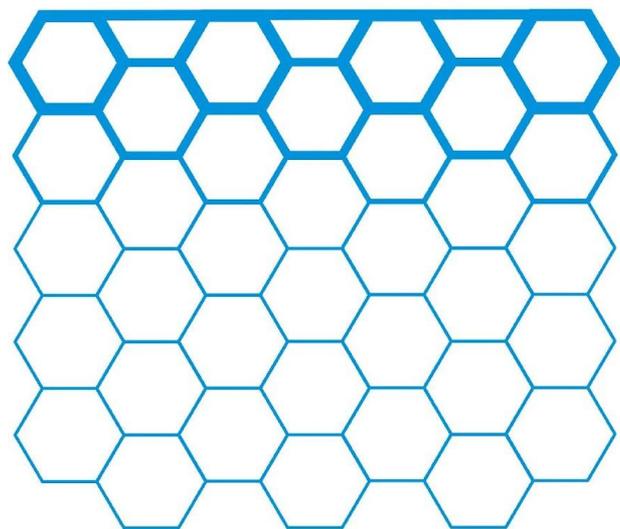
# Каталитические свойства наноматериалов



Зависимость каталитической активности от размера частицы золота в реакции окисления CO при 0°C для различных материалов матрицы

Благодаря большой площади поверхности, наночастицы обладают очень высокой каталитической активностью.

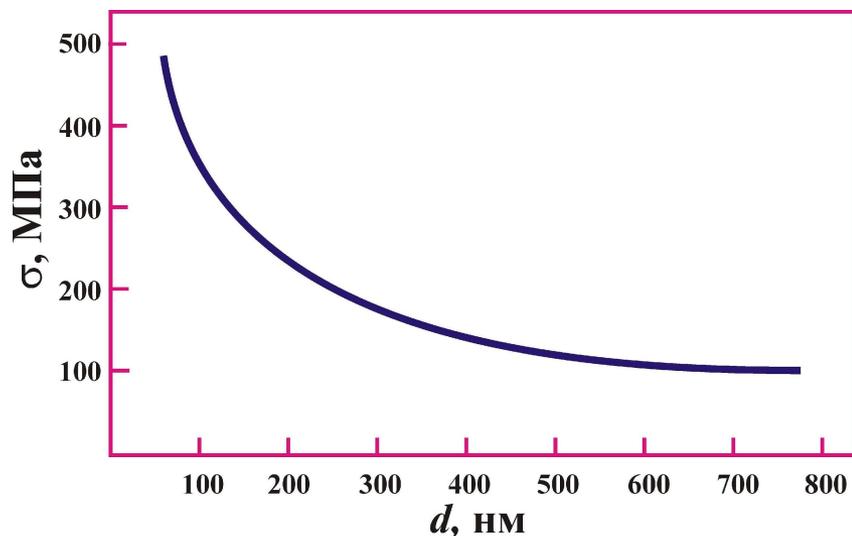
# Диффузионные свойства наноматериалов



Благодаря большой объемной доли границ зерен, которые обладают «рыхлой» атомной структурой, наноматериалы обладают большой диффузионной проницаемостью. Коэффициент диффузии в них на многие порядки превышает коэффициент диффузии обычных материалов.

# Прочность наноматериалов

$$T < 0,3 T_{пл}$$



$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Соотношение Холла-Петча

В соответствии с соотношением Холла-Петча прочность поликристаллов при комнатной температуре растет с уменьшением размера зерен. Поэтому наноматериалы в обычных условиях обладают высокой прочностью, в несколько раз превышающей прочность обычных материалов.

# Сверхпластичность наноматериалов

$$T > 0,5 T_{\text{пл}}$$

$$\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n = \alpha \frac{kT}{DGb} \left(\frac{d}{b}\right)^p \sqrt{\dot{\varepsilon}}$$

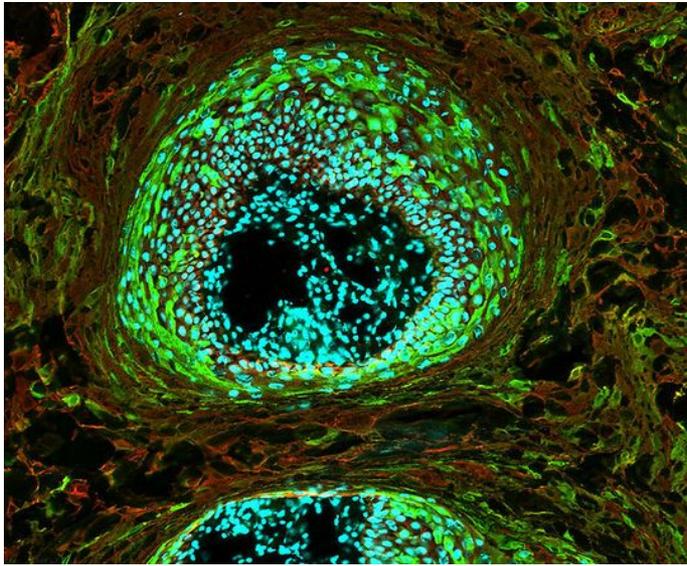
$$p=2, \quad n=2$$

$$\sigma = A d \sqrt{\dot{\varepsilon}}$$

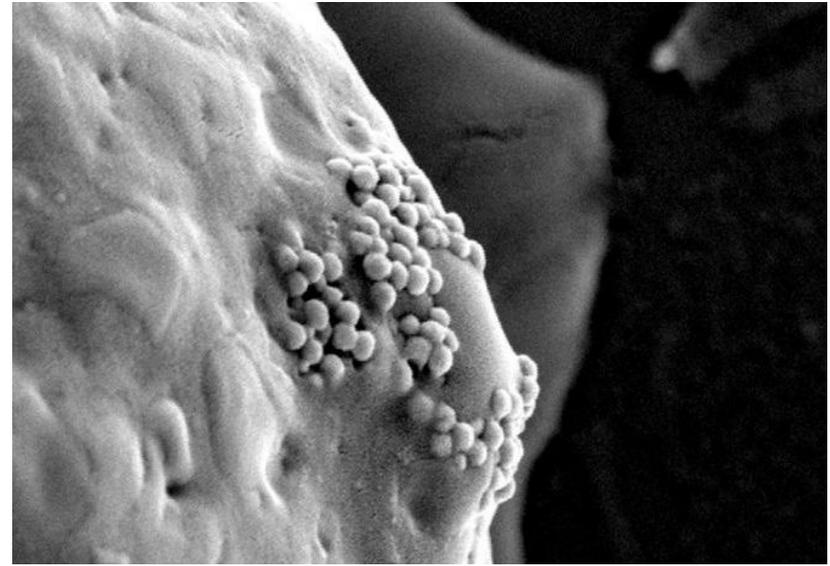
$\sigma$ - напряжение,  $\dot{\varepsilon}$ - скорость деформации

При высокой температуре наноматериалы сверхпластичны. При этом показатели сверхпластичности у них выше, чем у поликристаллов с более крупным зерном (при постоянном напряжении возрастает скорость деформации или при данной скорости деформации снижается необходимое для деформации напряжение).

# Применения наноматериалов. Медицина, лечение рака



Клетки плоскоклеточной карциномы, окрашенные зелёным и красным по двум формам белка кератина



Кластеры золотых наночастиц на поверхности раковой клетки

Группой ученых из США и Беларуси созданы наночастицы золота, к которым прикреплены антитела, специфично связывающиеся только с теми белками, которые сидят на мембране опухолевых клеток. Передвигаясь с кровью, эти частицы оседают избирательно на раковых клетках. Затем инфракрасным лазерным лучом, для которых ткани тела прозрачны, наночастицы нагреваются. Локальное температурное воздействие убивает злокачественные клетки. *Nature Nanotechnology* 11, 525–532 (2016). В разных лабораториях разрабатываются другие варианты применения наноматериалов в борьбе с раком.

# Применения наноматериалов. Электротехника, электроника. Мягкие магниты, сердечники



Nanocrystalline Soft Magnetic Material  
FINEMET®



Магнитомягкие нанокристаллические сплавы широко применяются в изготовлении сердечников трансформаторов для различных электротехнических, электронных устройств

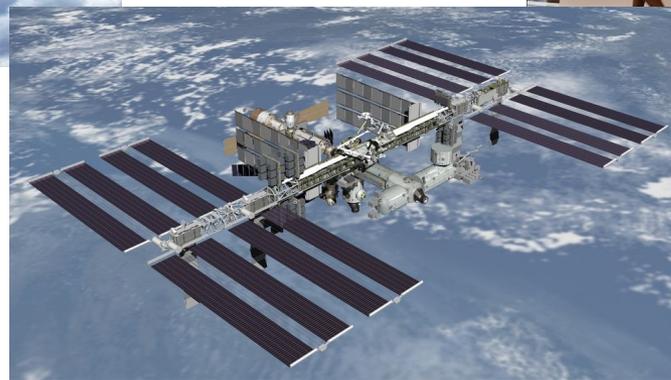
# Применения наноматериалов. Ядерная энергетика



Приводной диск из наноструктурной стали для газовых центрифуг нового поколения для разделения изотопов урана (скорость вращения более 30 тыс. об/мин) приводит к снижению энергопотребления на 10%, повышению надежности работы агрегата, увеличению мощности привода центрифуги.

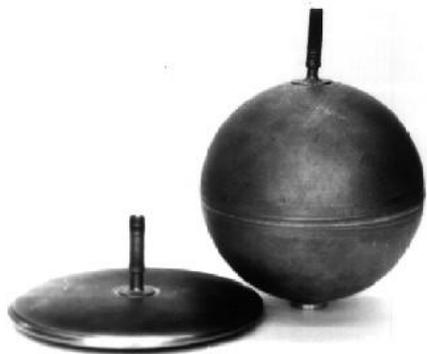
Опытная партия дисков проходит промышленные испытания на одном из предприятий ГК «Росатом».

# Конструкционные применения наноматериалов



Благодаря высокой прочности наноматериалов, они находят применение в качестве конструкционных материалов, особенно при изготовлении изделий, которые требуют материалов с высокой удельной прочностью (отношением прочности к плотности) – в авиации (планерах самолетов, авиационных двигателях) и космической технике.

# Применение наноматериалов в технологии формообразования сложных конструкций



Благодаря высоким показателям сверхпластичности наноматериалов, их можно сверхпластически формовать. Формовка в сочетании с диффузионной сваркой позволяет изготавливать сложные полые конструкции из листов.

# Применения наноматериалов в сверхтвердых покрытиях



Наноструктурные покрытия, нанесенные на материалы, повышают их твердость, износостойкость, что используется в изготовлении режущих инструментов.

# Препятствия на пути широкого применения наноматериалов

Степанова Г.Б. Препятствия на пути разработки и широкого применения нанотехнологий: <http://www.rusnor.org/pubs/articles/10902.htm>

В обществе с недостаточно сформированной экономикой знаний, как любая инновационная деятельность, внедрение наноматериалов идет с большим трудом, так как имеются препятствия: слабое патентное законодательство, неразвитая инфраструктура в этой области (нехватка патентных организаций, исследовательских центров, коммуникационных связей, открытых баз данных), недостаток предпринимательского духа, негативное отношение к инновациям и общее пренебрежение или неправильное отношение к талантам. Важнейший фактор – также российская коррупция и «утекание» бюджетных денег, на что бы они не были выделены.

В основе лежит неправильное отношение всего общества (менталитет), являющееся благодатной почвой коррупции.

# Миссии ученого-материаловеда и инженера-материаловеда

1. Наряду со всеми молодыми людьми, получающими высшее образование, создавать критическую массу людей в обществе, не приемлющих коррупции, безинициативности, стремящихся к созидательной деятельности: путь через формирование общекультурных компетенций.
2. Добывать новые научные знания, развивать фундаментальную науку. В стране должно быть больше лауреатов нобелевской, демидовской, филдсовской и других престижных премий, тогда и общий уровень растет: путь через формирование профессиональных компетенций
3. Активно внедрять новые разработки в производство: путь через формирование профессиональных компетенций.