

Функціональні матеріали для високоенергетичної електроніки

Лекція 11

- **Наноматеріали і нанотехнології – історія, сучасність і перспективи. Поняття про наноматеріали. Типи структур наноматеріалів. Основи класифікації наноматеріалів. Особливості властивостей наноматеріалів і основні напрями їх використання. Особливості ультрадисперсного стану**
- Розробку нових матеріалів і технологій їх отримання і обробки в даний час загально визнано відносять до «ключових» або «критичних» аспектів основи економічної потужності і обороноздатності держави. Одним з пріоритетних напрямів розвитку сучасного матеріалознавства є наноматеріали і нанотехнології.
- До наноматеріалів умовно відносять дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристали, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і що володіють якісно новими властивостями, функціональними і експлуатаційними характеристиками. До нанотехнологій можна віднести технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.
- Серед основних складових науки про наноматеріали і нанотехнології можна виділити наступні:
 - 1) фундаментальні дослідження властивостей матеріалів на наномасштабному рівні;
 - 2) розвиток нанотехнологій як для цілеспрямованого створення наноматеріалів, так і пошуку і використання природних об'єктів з наноструктурними елементами, створення готових виробів з використанням наноматеріалів і інтеграція наноматеріалів і нанотехнологій в різні галузі промисловості і науки;

- **3) розвиток засобів і методів дослідження структури і властивостей наноматеріалів, а також методів контролю і атестації виробів і напівфабрикатів для нанотехнологій.**
- Початок XXI століття ознаменувався революційним початком розвитку нанотехнологій і наноматеріалів. Вони вже використовуються у всіх розвинених країнах світу в найбільш значимих областях людської діяльності (промисловості, обороні, інформаційній сфері, радіоелектроніці, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині). Аналіз зростання інвестицій, кількості публікацій з даної тематики і темпів впровадження фундаментальних і пошукових розробок дозволяє зробити вивід про те, що в найближчих 20 років використання нанотехнологій і наноматеріалів буде одним з визначальних чинників наукового, економічного і оборонного розвитку держав. Деякі експерти навіть передбачають, що XXI століття буде століттям нанотехнологій (по аналогії з тим як XIX століття називали століттям пари, а XX століття – століттям атома і комп'ютера). Такі перспективи вимагають оперативного впровадження в освітні програми дисциплін, необхідних для підготовки фахівців, здатних ефективно і на сучасному рівні вирішувати фундаментальні і прикладні завдання в області наноматеріалів і нанотехнологій. Дана лекція переслідує мету ознайомити студентів і фахівців в області наук про матеріали і фізики конденсованого стану з основними уявленнями про наноматеріали, їх структуру і властивості, технології їх отримання і обробки і методи їх дослідження. Над можливістю розробки нанотехнологій і створення наноматеріалів люди стали замислюватися досить давно. Так, давньоримський поет і вчений Тіт Лукрецій Кар в своєму творі — «Про природу речей»(I ст. до н.е.) вводить поняття про «першооснови речей», складаючи і поєднуючи які можна отримувати різні речовини з різними властивостями:

- «Першооснови речей, як тепер ти легко переконаєшся, лише до відомих кордонів різнорідні бувають по формах. Якби не було так, то тоді неодмінно інші були б повинне насіння досягати величин неосяжних. Бо, при властивих їм однаково малих розмірах, не допускають вони і значної різниці у формах». Думки про використання окремих наддрібних частинок для створення потрібних предметів і матеріалів приходили в голову, як середньовічним алхімікам, так і видатним ученим 17-18 століть, наприклад М.В. Ломоносову і французу П. Гассенді. Російський письменник Н.С. Лєсков в своєму знаменитому творі про тульського механіка Лівшу описує практично класичний приклад нанотехнології виробництва «механічної блохи». При цьому є загадковий збіг – для спостереження «наноцвяхів» в підковах блохи по Лєскову було потрібне збільшення в 5 мільйонів разів, тобто якраз межа можливостей сучасних атомно-силових мікроскопів, що є одним з основних засобів дослідження наноструктурних матеріалів. У сучасному науково-методичному плані на можливість створення нових матеріалів шляхом збірки малорозмірних об'єктів (атомів, молекул або їх груп) вказав нобелівський лауреат Р. Фейнман в 1959 р..
- Термін «нанотехнологія» вперше запропонував японець Н. Танігучи в 1974 р. На можливість створення матеріалів з розмірами зерен менше 100 нм, які повинні володіти багатьма цікавими і корисними додатковими властивостями в порівнянні з традиційними мікроструктурними матеріалами, вказав німецький вчений Р. Глейтер в 1981 р. Він же і незалежно від нього вітчизняний учений І.Д. Морохов ввели в наукову літературу уявлення про нанокристали. Пізніше за Р. Глейтер ввів в науковий ужиток також терміни нанокристалічні матеріали, наноструктурні, нанофазні, нанокомпозитні і так далі.

- В даний час інтерес до нового класу матеріалів в області як фундаментальної і прикладної науки, так і промисловості і бізнесу постійно збільшується. Це обумовлено такими причинами, як:
- прагнення до мініатюризації виробів
- унікальними властивостями матеріалів в наноструктурному стані
- необхідністю розробки і впровадження нових матеріалів з якісно і кількісно новими властивостями
- розвиток нових технологічних прийомів і методів, самосборки, що базуються на принципах, і самоорганізації
- практичне впровадження сучасних приладів дослідження і контролю наноматеріалів (зондова мікроскопія, ретгенівські методи, нанотвердість)
- розвиток і впровадження нових технологій (іонно-плазмові технології обробки поверхні і створення тонких шарів і плівок, LIGA-технології, що є послідовністю процесів літографії, гальваніки і формування, технологій отримання і формування нанопорошків і тому подібне).
- *Нижче перераховані лише деякі із пріоритетних напрямків нанотехнології, які розробляють нові перспективні методи, матеріали та засоби:*
- *Молекулярний дизайн матеріалів і речовин з заданими властивостями, що значно перевищують властивості їх сучасних аналогів.*
- *Нанопроцесори з низьким рівнем енергоспоживання та суттєво більшою продуктивністю.*
- *Невеликі за розміром прилади для зберігання інформації, з дуже великим (мультітерабітним) обсягом пам'яті*
- *Нові лікарські препарати і методи їх введення в організм (проблеми дуже малих доз та їх адресної доставки)*
- *Нові методи моніторингу організму людини з використанням наносенсорів..*

- Розвиток фундаментальних і прикладних уявлень про наноматеріали і нанотехнології вже найближчими роками може привести до кардинальних змін в багатьох сферах людської діяльності: у матеріалознавстві, енергетиці, електроніці, інформатиці, машинобудуванні, медицині, сільському господарстві, екології. Разом з комп'ютерно-інформаційними технологіями і біотехнологією, нанотехнології є фундаментом науково-технічної революції в XXI столітті.
- **1 Поняття про наноматеріали. Типи структур наноматеріалів**
- **Термінологія**
- Термінологія по наноматеріалах і нанотехнологіях в даний час лише встановлюється. Існує декілька підходів до того, як визначати, що таке наноматеріали (рис.1).



Рис.1. Термінологічні підходи до поняття наноматеріалів

Що таке нанорозмір



12,756 Km

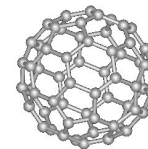
$1.27 \times 10^7 \text{ m}$



22 cm

0.22 m

Fullerenes C_{60}



0.7 nm

$0.7 \times 10^{-9} \text{ m}$

В 10 мільйонів
разів менше

В 1 Мільярд
разів менше

- Найпростіший підхід пов'язаний з геометричними розмірами структури таких матеріалів. Згідно такому підходу матеріали з характерним розміром мікроструктури від 1 до 100 нм називають наноструктурними (або інакше нанофазними, нанокристалічними).
- Вибір такого діапазону розмірів не випадковий, а визначається існуванням ряду розмірних ефектів і збігом розмірів кристалітів з характерними розмірами для різних фізичних явищ. Нижня межа вважається пов'язаною з нижньою межею симетрії нанокристалічного матеріалу. Річ у тому, що зі зниженням (зменшенням) розміру кристала, що характеризується строгим набором елементів симетрії, настає такий момент, коли наставатиме втрата деяких елементів симетрії.

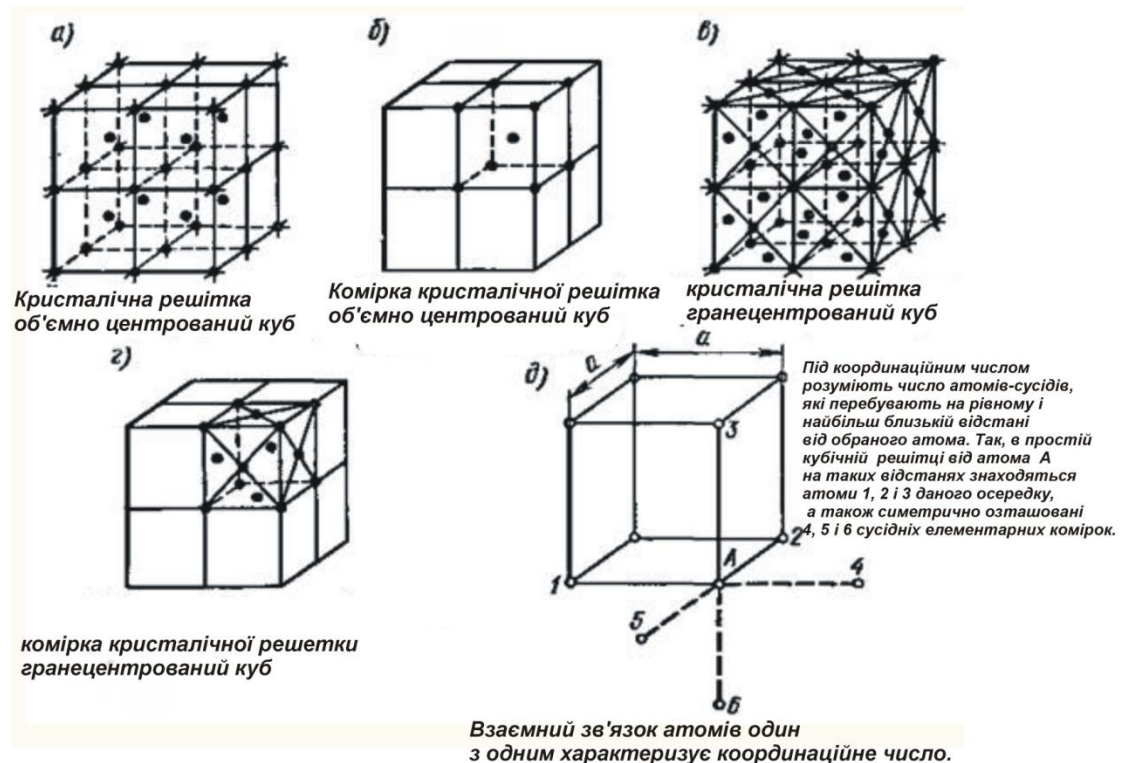


Рисунок 2.
Просторові кристалічні решітки і елементарна комірка простої кубічної решітки (ґратки)

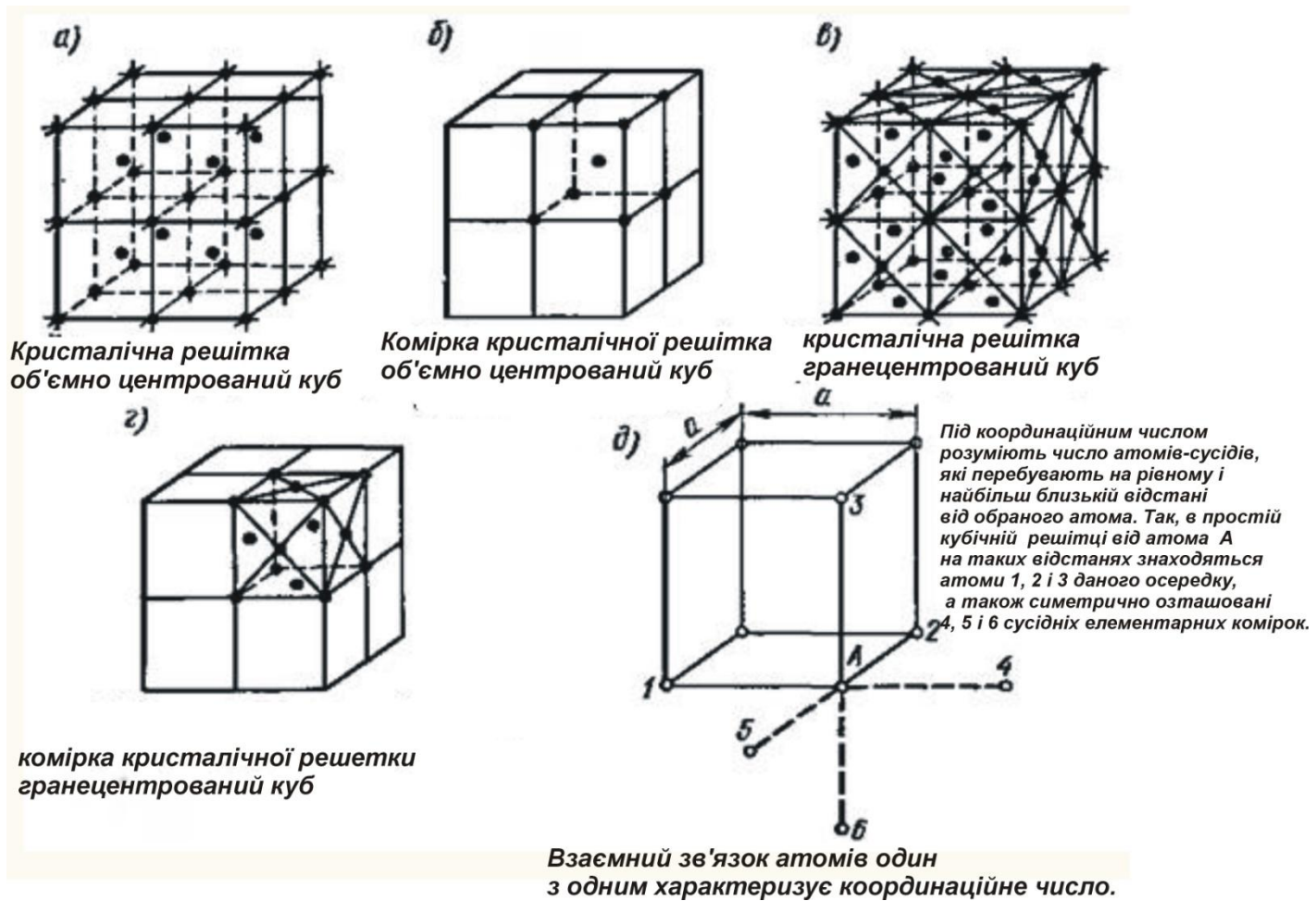


Рисунок 2. Просторові крystalічні решітки і елементарна комірка простої кубічної решітки (гратки)

- За даними для найбільш широко поширених кристалів з ОЦК і ГЦК ґратами такий критичний розмір дорівнює трьом координаційним сферам, що для випадку заліза складає близько 0,5 нм, а для нікелю - близько 0,6 нм. Величина верхньої межі обумовлена тим, що помітні і цікаві з технічної точки зору зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцності, твердості, коерцитивної сили і ін.) починаються при зниженні розмірів зерен саме нижче 100 нм .

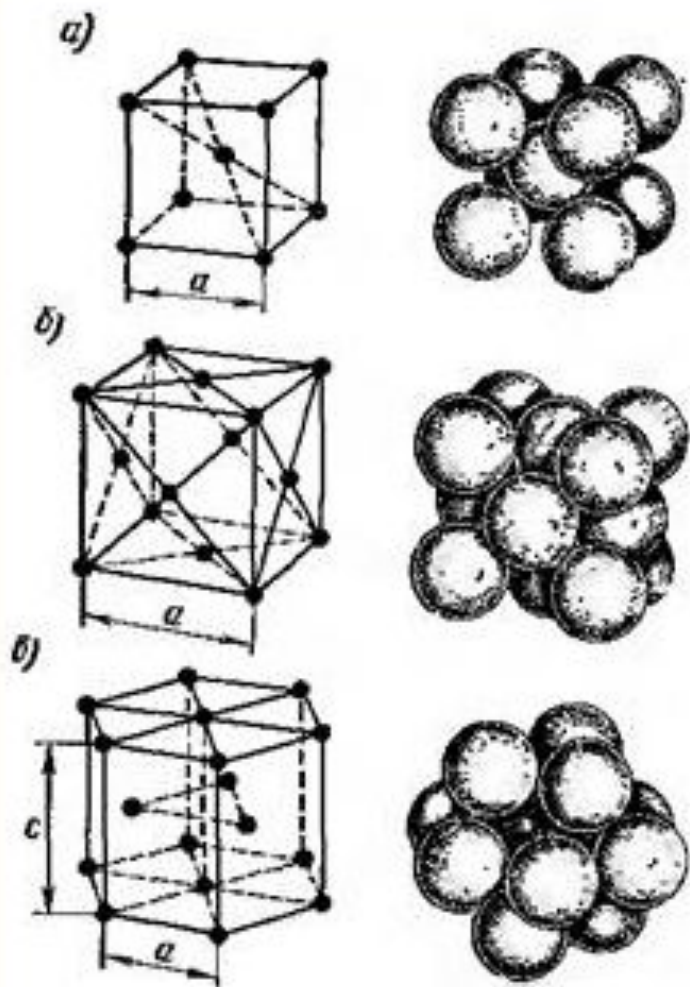


Рисунок 3. Основні види елементарних комірок кристалічних ґраток металів: а - об'ємно-центрована кубічна (ОЦК); б - гране-центрирована кубічна (ГЦК), в - гексагональна (координаційні числа для них відповідно рівні 2, 4 і 12)

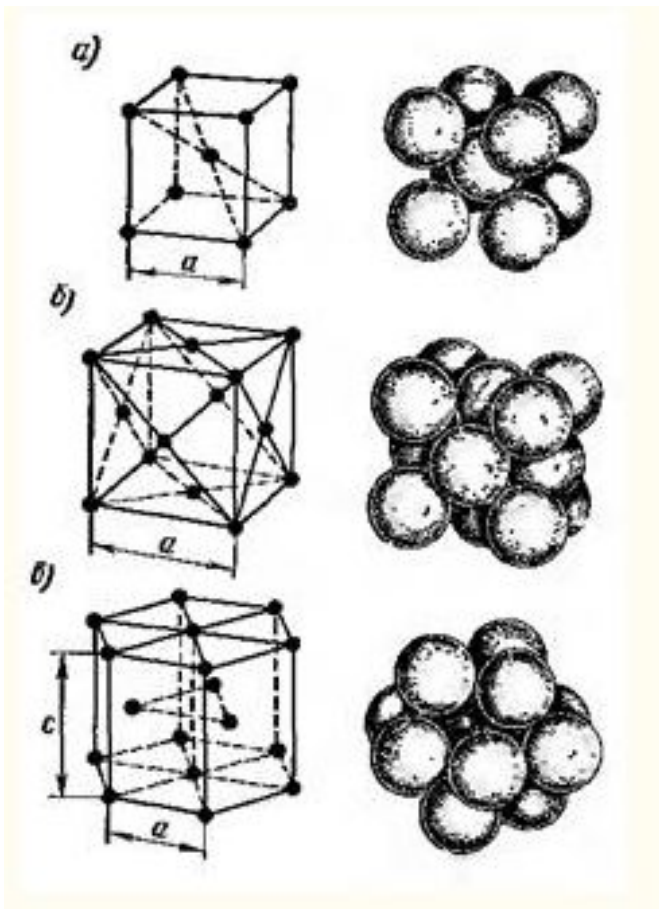


Рисунок 3. Основні види елементарних комірок кристалічних ґраток металів:

а - об'ємно-центрована кубічна (ОЦК);

б - гране-центрирована кубічна (ГЦК),

в - гексагональна (координаційні числа для них відповідно рівні 2, 4 і 12)

- Другий підхід пов'язаний з величезною роллю багаточисельних поверхонь розділу в наноматеріалах у формування їх властивостей. Відповідно до нього розмір зерен (D) в наноматеріалах визначався в інтервалі декількох нанометрів, тобто в інтервалі, коли об'ємна доля поверхонь розділу в загальному об'ємі матеріалу складає приблизно $\Delta V=50\%$ і більше. Ця доля приблизно оцінюється із співвідношення $\Delta V=3s/D$, де s — ширина граничної області. При розумному значенні s близько 1 нм 50%-я доля поверхонь розділу досягається при $D = 6$ нм. Існує так само підхід, відповідно до якого для наноматеріалів найбільший розмір один із структурних елементів має бути рівний або бути менше, розміру, характерного для певного фізичного явища. Так для міцнісних властивостей це буде розмір бездефектного кристала, для магнітних властивостей – розмір однодоменного кристала, для електропровідності – довжина вільного пробігу електронів. Істотними недоліками такого підходу є, по-перше, невідповідність розмірів структурних елементів для різних властивостей і матеріалів і, по-друге, різність характерних розмірів для різних станів одного і того ж матеріалу (наприклад, окремі частинки нанопорошку і зерна в полікристалі – таблиця 1).
- Деякі учені вважають, що якщо при зменшенні об'єму якої-небудь речовини по одній, двом або трьом координатам до розмірів нанометрового масштабу виникає нова якість, або ця якість виникає в композиції з таких об'єктів, то ці утворення слідую віднести до наноматеріалів, а технології їх отримання і подальшу роботу з ними; до нанотехнологій. Найбільш повноцінна на сьогоднішній момент термінологія запропонована в роботах, де використовуються **наступні терміни**:
- **нанотехнологія** - сукупність методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм, принципово нові якості, що мають, і що дозволяють здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу;

наноматеріали - матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і що володіють якісно новими властивостями, функціональними і експлуатаційними характеристиками;

наносистемна техніка - повністю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально закінчені системи і пристрої, характеристики яких кардинальним чином відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених по традиційних технологіях

доля поверхонь розділу $\Delta V=3s/D$, де s — ширина граничної області.

Таблиця 1 Розрахункові значення розмірів частинок і зерен, що не містять дислокаційних петель, нм

Матеріал	Cu	Al	Ni	α Fe
окремі частинки порошку	250	60	140	23
зерна в полікристалі	38	18	16	3

- Слід зазначити, що разом з терміном наноматеріали, який до теперішнього часу отримує усе більш широке вживання, набули поширення також рівноправні терміни «ультрадисперсні матеріали», «ультрадисперсні системи» (у вітчизняній літературі) і «наноструктурні матеріали» (у західних джерелах).
- **2. Основи класифікації наноматеріалів**
- Відповідно до приведеної на попередній сторінці термінології наноматеріали можна розділити на чотири основні категорії (рис. 4).



Рис. 4 Класифікація наноматеріалів.



Рис. 4 Класифікація наноматеріалів

- Перша категорія включає матеріали у вигляді твердих тіл, розміри яких в одному, два або трьох просторових координатах не перевищують 100 нм. До таких матеріалів можна віднести нанорозмірні частинки (нанопорошки), нанодроти і нановолокна., дуже тонкі плівки (завтовшки менше 100 нм), нанотрубки і тому подібне.. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елементу або кристаліту (для частинок порошку) до декількох їх шарів (для плівки). У зв'язку з цим першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малим числом структурних елементів або наноматеріали у вигляді нановиробів
- Друга категорія включає матеріали у вигляді малорозмірних виробів з характеризуючим розміром в зразковому діапазоні 1 мкм.1 мм. Звичайно це дроти, стрічки, фольги. Такі матеріали містять вже значне число структурних елементів і їх можна класифікувати як наноматеріалів з великим числом структурних елементів (кристалітів) або наноматеріали у вигляді мікроевиробів.
- Третя категорія є масивними (або інакше об'ємні) наноматеріалами з розмірами виробів з них в макродіапазоні (більше декількох мм). Такі матеріали складаються з дуже великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів) і фактично є полікристалічними матеріалами з розміром зерна 1.100 нм. У свою чергу третю категорію наноматеріалів можна розділити на два класи..
- У перший клас входять однофазні матеріали (у відповідність з термінологією мікроструктура однорідні матеріали), структура і хімічний склад яких змінюється за об'ємом матеріалу лише на атомному рівні. Їх структура, як правило, знаходиться в змозі далекому від рівноваги. До таких матеріалів відносяться, наприклад, стекла, гелі, пересичені тверді розчини. До другого класу можна віднести мікроструктура неоднорідні матеріали, які складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) з різною структурою і складом.

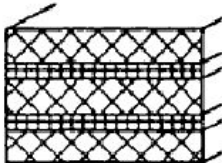
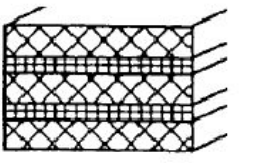
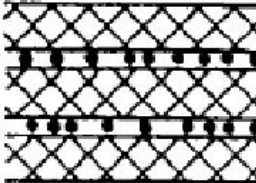
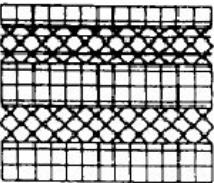
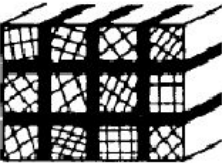
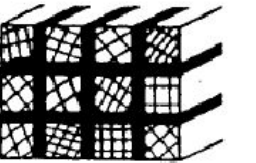
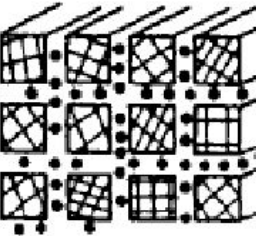
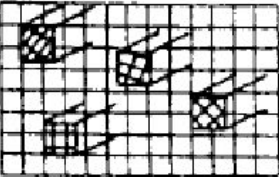
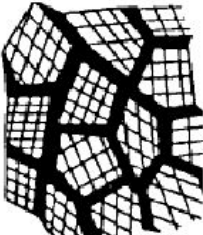
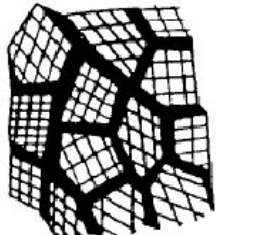
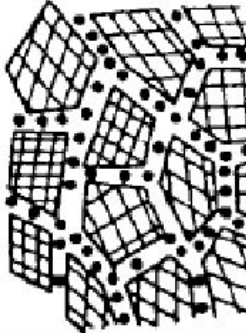
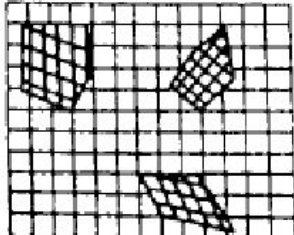
- Це багатофазні матеріали, наприклад, на основі складних металевих сплавів.
- Друга і третя категорії наноматеріалів підпадають під вужчі визначення нанокристалічних або нанофазних матеріалів.
- До четвертої категорії відносяться композиційні матеріали, що містять в своєму складі компоненти з наноматеріалів. При цьому як компоненти можуть виступати наноматеріали, віднесені до першої категорії (композити з наночастками і нановолокнами, вироби із зміненим іонною імплантацією поверхневим шаром або тонкою плівкою) і другої категорії (наприклад, композити зміцнені волокнами і частками з наноструктурою, матеріали з модифікованим наноструктурним поверхневим шаром або покриттям). Можна виділити також композиційні матеріали із складним використанням нанокомпонентів.

- **2.1. Основні типи структур наноматеріалів**

- Властивості наноматеріалів в значній мірі визначаються характером розподілу, формою і хімічним складом кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються. У зв'язку з цим доцільно класифікувати структури наноматеріалів по цих ознаках (рис. 4). За формою кристалітів наноматеріали можна розділити на шаруватих (пластинчасті), волокнистих (стовпчасті) і рівноосних. Розуміється товщина шару, діаметр волокна і розмір зерна при цьому набувають значень порядку 100 нм і менш. Виходячи з особливостей хімічного складу кристалітів і їх кордонів зазвичай виділяють чотири групи наноматеріалів. До першої відносять такі матеріали, в яких хімічний склад кристалітів і кордонів розділу однакові. Їх називають також однофазними.

- Прикладами таких матеріалів є чисті метали з нанокристалічною рівноосною структурою і шаруваті полікристалічні полімери. До другої групи відносять матеріали, в яких склад кристалітів розрізняється, але кордони є ідентичними по своєму хімічному складу. Третя група включає наноматеріали, в яких як кристаліти, так і кордони мають різний хімічний склад. Четверту групу представляють наноматеріали, в яких нанорозмірні виділення (частинки, волокна, шари) розподілені в матриці, що має інший хімічний склад. До цієї групи відносяться зокрема дисперсно-зміцнені (*закріплені*) матеріали.
- **3. Особливості властивостей наноматеріалів і основні напрями їх використання**
- **3.1 Фізичні причини специфіки наноматеріалів**
- Найбільш сильні зміни властивостей наноматеріалів і наночастинок настають в діапазоні розмірів кристалітів порядку 10..100нм. Основні фізичні причини цього можна проілюструвати на рис 6.
- Для наночастинок доля атомів, що знаходяться в тонкому поверхневому шарі (його товщину приймають як правило порядку 1 нм), в порівнянні з мезо- і мікрочастками помітно зростає. Дійсно, доля приповерхневих атомів буде пропорційна відношенню площі поверхні частинки S до її об'єму V . Якщо позначити характерний розмір частинки (кристаліту) як D , то: $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$. В поверхневих атомів, у відмінності від тих, що знаходяться в об'ємі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. Для атомів тих, що знаходяться на виступах і уступах поверхні ненасиченість зв'язків ще вища. В результаті в приповерхневому шарі виникають сильні спотворення кристалічної решітки і навіть може відбуватися зміна типа ґрат. Іншим аспектом, є той факт, що вільна поверхня є стоком безконечної ємності для точкових і лінійних кристалічних дефектів (в першу чергу вакансій і дислокацій). При малих розмірах частинок цей ефект помітно зростає, що може наводити до виходу більшості структурних дефектів на поверхню і очищення матеріалу наночастинки від дефектів структури і хімічних домішок.

Таблиця 2. Основні типи структури наноматеріалів

Характер розподілення	кристалічне		аморфне	
Хімічний склад	склад кристалітів і границь однаковий	склад кристалітів різний при однаковому складі границь	Склад кристалітів та границь різний	Кристаліти розподілені в матриці іншого складу
Форма кристалітів:				
шарувата				
волокниста				
равноосная				

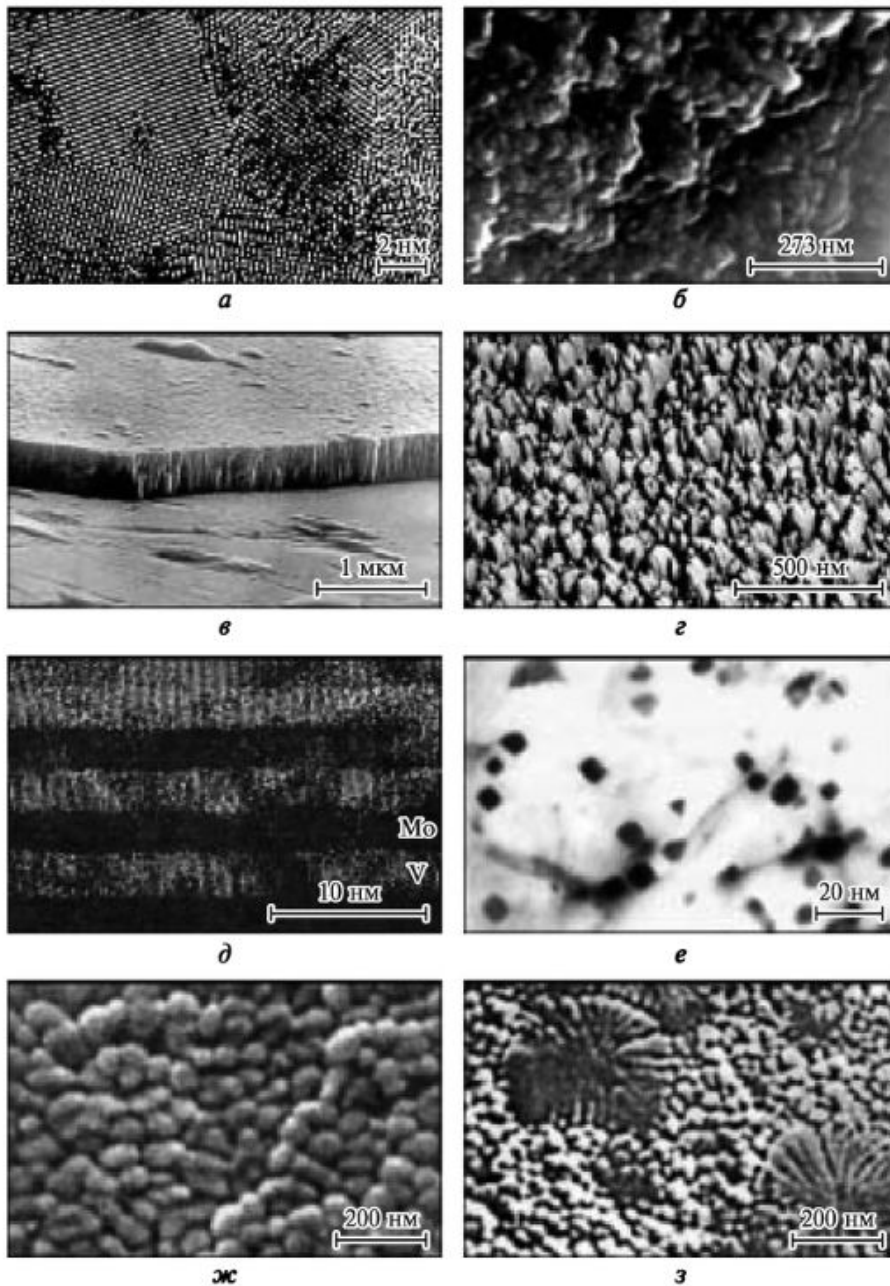


рис.5 Мікрофотографії наноструктур: а - компакт Pb; б - компакт TiN; в - злам плівки TiN; г - поверхня плівки TiN; д - багат шарова плівка (понад решітка) Mo-V; е - загартований з рідкого стану сплав Al -Pb (10%); ж, з - відповідно ячеїста і дендритні-чарункова структура сплаву Fe-Si, загартованого з рідкого стану.

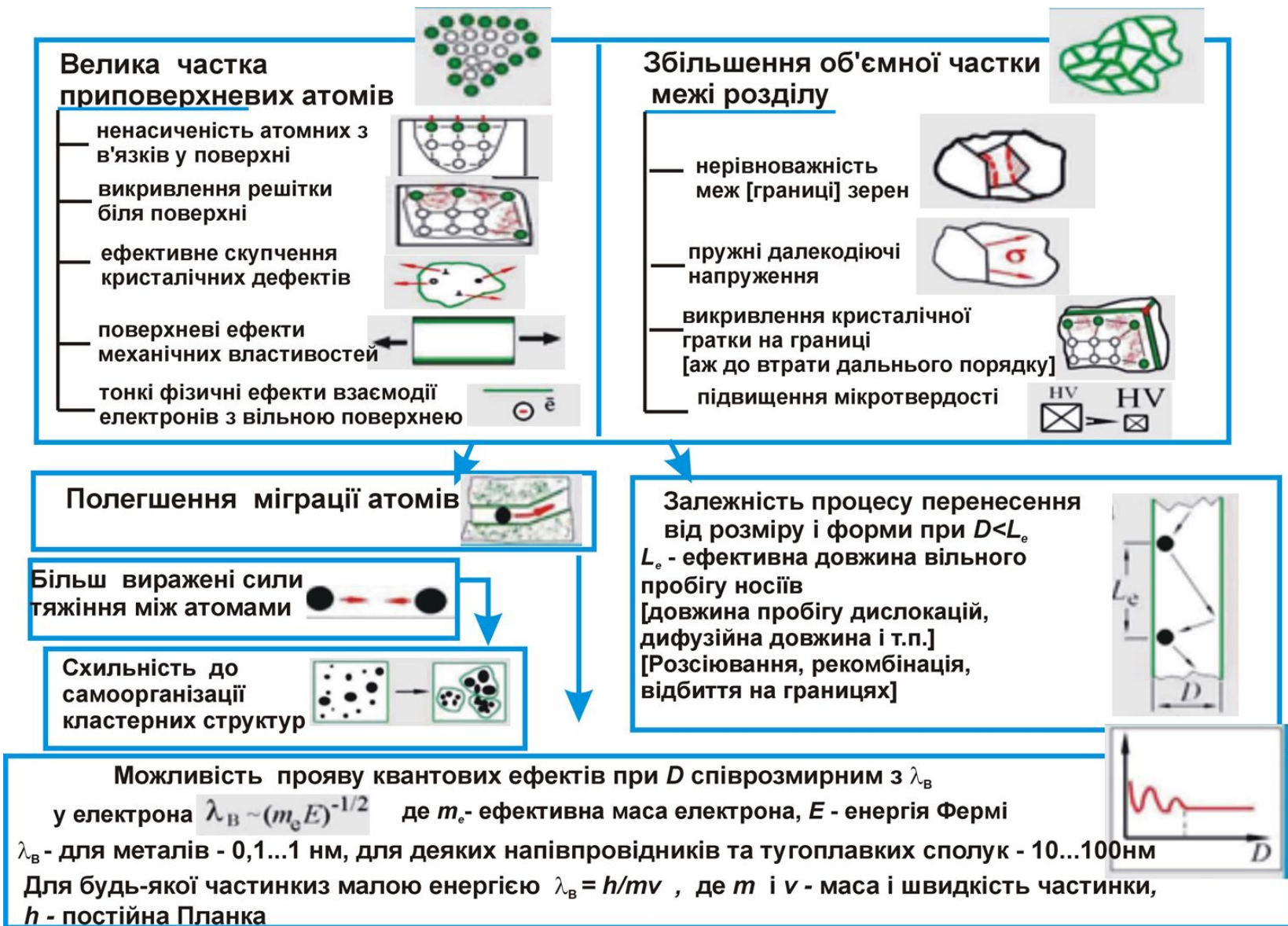


Рис 6. Основні фізичні причини специфіки наноматеріалів

- В даний час встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням в порівнянні з внутрішніми об'ємами металевого матеріалу, що багато в чому визначає виникнення ряду фізичних ефектів, в т.ч. фізичної межі текучості і фізичної межі втоми .
- Для наночастинок весь матеріал працюватиме як приповерхневий шар, товщина якого оцінюється в діапазоні порядку 0,5...20 мкм. Можна також вказати на тонкі фізичні ефекти, що виявляються в специфічному характері взаємодії електронів з вільною поверхнею.
- Наступною причиною специфіки властивостей наноматеріалів є збільшення об'ємної долі кордонів розділу із зменшенням розміру зерен або кристалітів в наноматеріалах. При цьому можна виділити об'ємну частку наступних складових: кордонів розділу, кордонів зерен і потрійних стиків
- Наступною причиною специфіки властивостей наноматеріалів є збільшення об'ємної частки границь розділу зі зменшенням розміру зерен або кристалітів в наноматеріалах. При цьому можна виділити об'ємну частку наступних складових: межі розділу, межі зерен і потрійних стиків. Об'ємну частку границь розділу можна оцінити за формулою:
- $\Delta V_{ГР} = 1 - [(D-s)/D]^3$, де s - товщина границь розділу (близько 1 нм), а D - характерний розмір зерна або кристаліта. Об'ємну частку границь зерен - за формулою:
- $\Delta V_{ГЗ} = [3s(D-s)^2]/D^3$, а об'ємну частку потрійних стиків як різницю:
- $\Delta V_{ТС} = \Delta V_{ГР} - \Delta V_{ГЗ}$

- На рис. 7 представлені розраховані за цими формулами залежності зазначених об'ємних частинок. Видно, що зі зменшенням розміру зерна від 1 мкм до 2 нм об'ємна частка межзеренного компоненти (границь розділу) збільшується з 0,3 до 87,5%. Об'ємні частки межзеренного і внутрізеренної компонент досягають однакового значення (по 50%) при розмірі зерна близько 5 нм. Після зменшення розміру зерна нижче 10 нм починає сильно зростати частка потрійних стиків. З цим пов'язують аномальне падіння твердості в цьому інтервалі розмірів зерна.

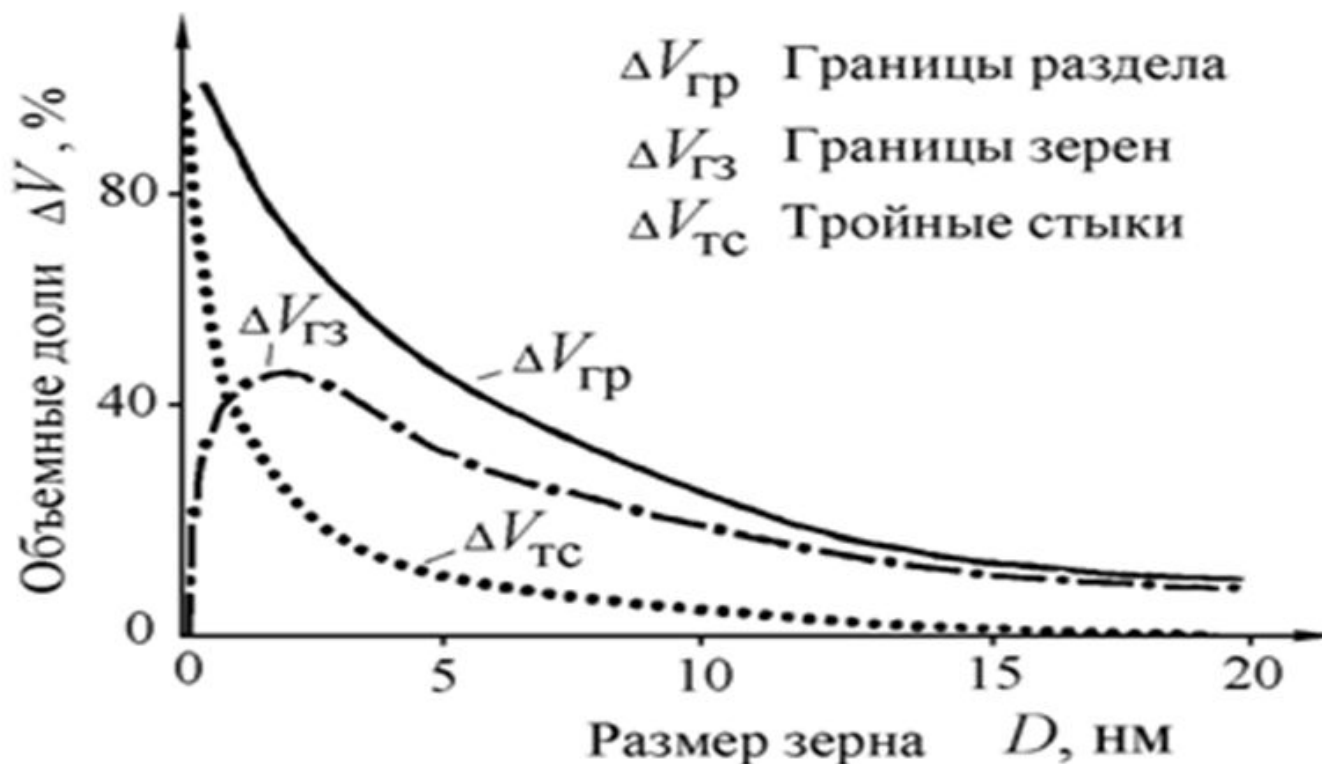


Рисунок 7. Залежність об'ємних частинок границь розділу, границь зерен і потрійних стиків

Об'ємну частку границь розділу можна оцінити за формулою:

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

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

$$\Delta V_{\text{ТС}} = \Delta V_{\text{ГР}} - \Delta V_{\text{ГЗ}}$$

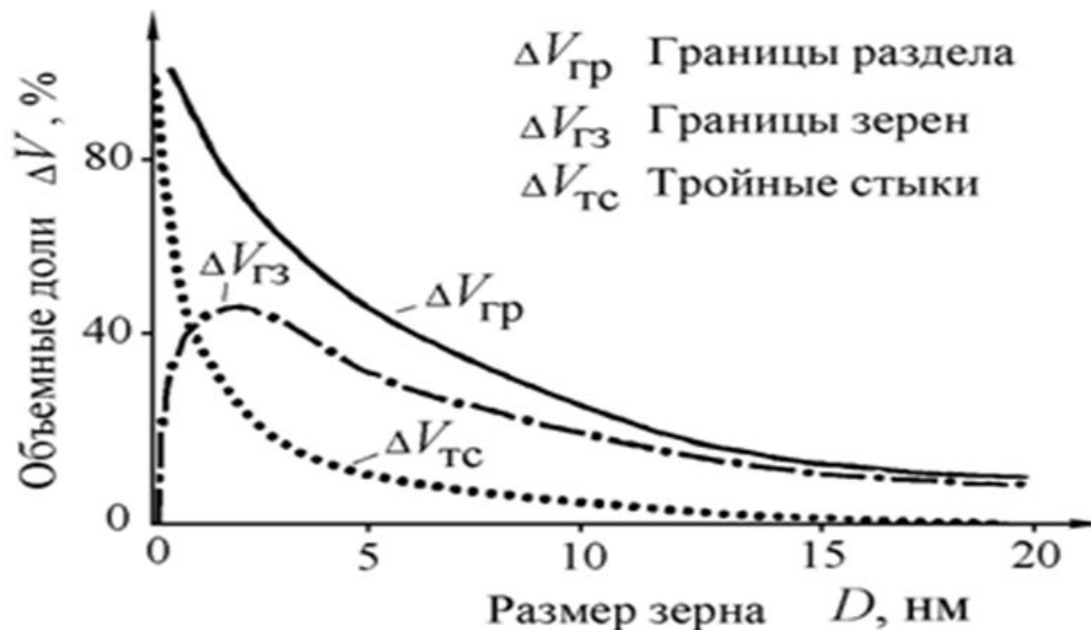


Рисунок 7. Залежність об'ємних частинок границь розділу, границь зерен і потрійних стиків

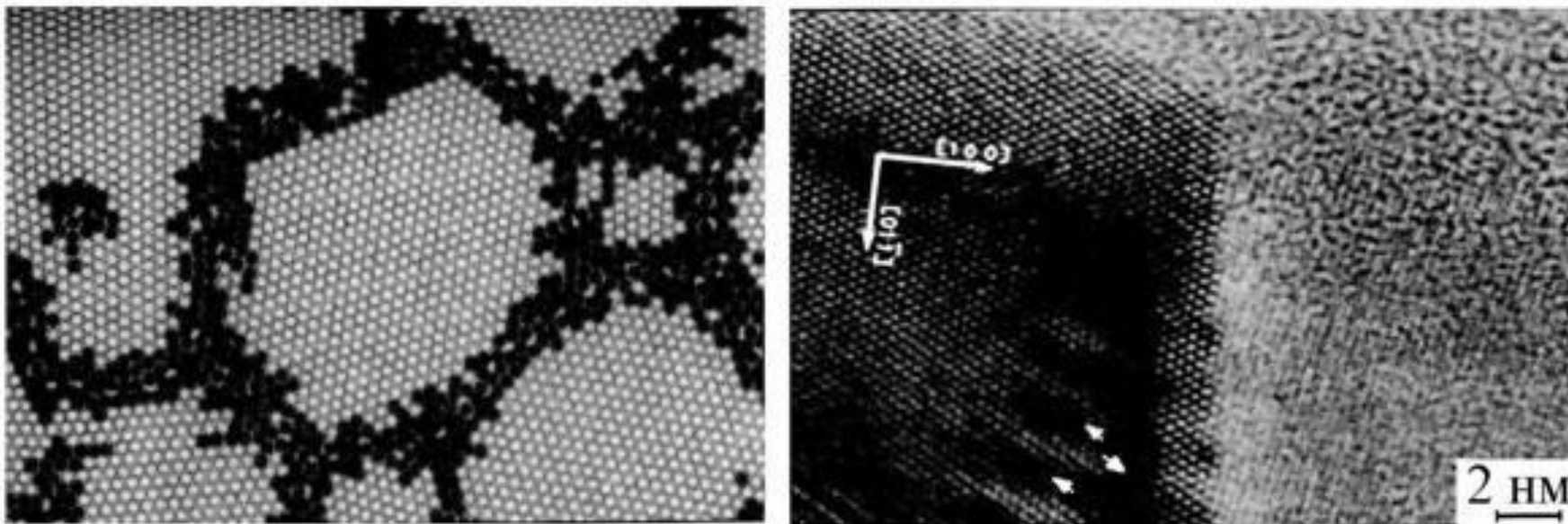


Рисунок 8. а) - Атомна модель наноструктурного матеріалу (чорним позначені атоми «зерномежевої» області у яких зміщення перевищує 10% від міжатомних відстаней); б) - границі зерна в наноструктурних частинках міді (ТЕМ). *Експериментальні дослідження показали, що границі зерен носять нерівноважний характер, зумовлений присутністю високої концентрації «зерномежевих» дефектів. Нерівноважність границь зерен викликає виникнення спотворення кристалічної решітки, зміни міжатомних відстаней і поява значних зсувів атомів, аж до втрати впорядкованості. Результатом є значне підвищення мікротвердості.*

- Важливим чинником, що діє в наноматеріалах є також схильність до появи кластерів. Полегшення міграції атомів (груп атомів) уздовж поверхні і по границям розділу, і наявність сил тяжіння між ними, які для наноматеріалів є більшими в порівнянні з традиційними матеріалами, часто призводять до процесів самоорганізації островкових, стовпчастих і інших кластерних структур на підкладці. Цей ефект вже використовують для створення впорядкованих наноструктур для оптики і електроніки.
- Ще одну причину специфіки властивостей наноматеріалів пов'язують з тим, що при процесах перенесення (дифузія, пластична деформація і т.п.) має місце деяка ефективна довжина вільного пробігу носіїв цього перенесення L_e . При характерних розмірах області протікання процесів переносу, які є набагато більшими за L_e , розсіювання носіїв виражено незначно, але при розмірах менших за L_e перенесення починає залежати від розмірів і форми дуже суттєво. У разі наноматеріалів як L_e можуть виступати, наприклад, дифузійна довжина і довжина вільного пробігу дислокацій.
- Для матеріалів з розмірами кристалітів в нижньому нанодіапазоні $D < 10$ нм ряд вчених вказує на можливість прояву квантових розмірних ефектів. Такий розмір кристалітів стає спів розмірним з довжиною дебройлевської хвилі для електрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$ (m_e - ефективна маса електрона, E - енергія Фермі). Для металів $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$ нм, а для ряду напівпровідників, полуметаллов і тугоплавких сполук перехідних металів $\lambda_B \approx 10 \dots 100$ нм.
- Для будь-якої частинки з малою енергією (швидкість v значно менша за швидкість світла c) довжина хвилі Де Бройля визначається як $\lambda_B = h/mv$, де m і v - маса і швидкість частинки, а h - постійна Планка. Квантові ефекти будуть виражатися, зокрема, у вигляді осцилюючих (осцилюючих) змін електричних властивостей, наприклад провідності.

- **4. Особливості ультрадисперсного стану**

- **4.1. Поверхня і характеристики ультра дисперсних частинок (УДЧ)**

- Все зростаючу роль в області створення нових матеріалів для сучасної техніки грають ультрадисперсні середовища (УДС), що є сукупності частинок, розміри яких лежать в області $\sim 1...100$ нм.
- На основі широких досліджень, що проводяться по різних напрямках фізики ультрадисперсних систем, як в нашій країні, так і за кордоном, встановлений ряд властивостей, якісно відмінних від властивостей тих же матеріалів в масивному стані. Відносно поєднань електричних, магнітних, теплових, оптичних і інших властивостей у багатьох випадках ці системи не мають аналогів серед масивних матеріалів і частенько є унікальними.
- Область дослідження наноструктурних (нанокристалічних, нанофазних) матеріалів швидко розвивається в сучасному матеріалознавстві, оскільки надтонкодисперсна структура (з розміром структурного елементу менше 100 нм) стає причиною істотного поліпшення, а в окремих випадках — корінної зміни властивостей матеріалу.
- Ця потужна стимул-реакція досліджень діяла і діє ось вже впродовж 20 років після публікації ранніх робіт Г, Гляйтера. Консолідація нанодисперсного порошку під тиском була використана Гляйтером в роботі для отримання високощільних масивних наноструктурних зразків. З тих пір випробувані десятки методів консолідації, кожен з яких має свої переваги і обмеження, розглянуті нижче.
- В той же час позначена і друга стимул-реакція — розвиток нових технологій, заснованих на використанні фізико-хімічних і реологічних процесів в дисперсних системах і придатних для отримання наноструктурних матеріалів в промислових масштабах.

- Можна вказати три головні напрями фундаментальних і технологічних досліджень в області наноструктурного матеріалознавства:
- дослідження залежності структурно-чутливих властивостей відомих матеріалів від розміру структурного блоку, тобто так званого розмірного ефекту, і використання нових властивостей, придбаних матеріалами унаслідок нанодисперсності їх структури;
- отримання нових, не відомих раніше структурних полягань в матеріалах;
- розробка принципово нових технологій отримання і обробки матеріалів на основі систематичних досліджень будови і поведінки в різних умовах речовини з нанокристалічною структурою.
- Більшість характеристик УДС визначаються властивостями окремих частинок. Коли розмір частинок стає сумірним з характерним кореляційним масштабом для того або іншого фізичного явища або з довжиною, що визначає який-небудь процес перенесення, в цих системах реалізуються всілякі розмірні ефекти.
- Крім того, в УДС виявляються всі особливості поверхневих станів, оскільки в таких системах доля поверхневих атомів може досягати десятків відсотків. Розвинена поверхня робить вплив на підсистему грат і електронну підсистему, і це наводить до якісної зміни структури частинок.
- Багато специфічних рис УДС пов'язано не лише з аномаліями характеристик окремих частинок, але і з їх колективною поведінкою. До проявів такого роду можна віднести, наприклад, особливості реології, спікання, тепло - і масопереносу, а також кореляцію електронних станів в сукупності частинок, що визначає провідність і надпровідність УДС, або ефекти колективної поляризації взаємодіючих частинок, істотні для трактування оптичних явищ, і так далі

- Відомі аномалії для таких типів для порошкової металургії процесів, як спікання, пресування і ін. Зазвичай велику швидкість спікання і істотне зниження температури пов'язують із значним збільшенням площі поверхні ультрадисперсних порошоків (УДП). В той же час порошки, для яких були встановлені основні механізми спікання (шляхом випару і конденсації, поверхневої або об'ємної дифузії, пластичної течії і т. п.), мали, як правило, розміри 10 мкм. Мабуть, специфіку механізмів спікання і можливі розмірні ефекти цього процесу в разі ультрадисперсних частинок (УДЧ) ще належить з'ясувати. У процесах пресування для УДП більшою мірою, чим для великих, важливі такі чинники, як форма частинок, розподіл їх по розмірах, стан поверхні і ін. Ці чинники, а також низька текучість, що практично виключає автоматичне завантаження в прес-форми, низька насипна маса, велика усадка при спіканні, що супроводиться, як правило, значними деформаціями, ускладнюють практичне використання УДП для цілей, традиційних для порошкової металургії.
- Додамо, що із-за високої активності УДП виникають труднощі з їх зберіганням і транспортуванням, в деяких випадках виникає проблема пірофорності і тому подібне. Проте, по-перше, практика показала, що більшість з цих труднощів може бути здолана при відповідному удосконаленні технологічних процесів. По-друге, ефективним виявляється спільне вживання ультрадисперсних і звичайних порошоків, як ідентичних, так і різних по хімічному складу. І, нарешті, найбільш коштовна можливість вживання УДЧ в нових областях, де будуть використані специфічні, не властиві звичайним, якості порошку.
- Пояснення багатьох аномалій властивостей УДС пов'язане з особливостями атомної і електронної структури складових їх частинок.
- Тому, а також у зв'язку з необхідністю обмежити предмет розгляду прийнятними для подібного огляду рамками, спочатку обговорюються фізичні властивості окремих УДЧ, а потім викладаються основні закономірності кристалізації УДЧ оксидів в плазмі.

- Прийнято вважати, що зменшення розмірів частинок веде до збільшення їх питомої поверхні і відповідно до зростання вкладу поверхневої енергії. Дійсно, розрахунок, заснований на простих геометричних міркуваннях (таблиця 3), показує, що доля атомів, що знаходяться на геометричній поверхні частинки діаметром ~ 10 нм, досягає 20%. Критичний розмір, при якому поверхнева енергія досягає ~ 1 % від величини об'ємної енергії, складає ~ 30 нм. У таблиці 4 приведені залежності величин поверхневої енергії і відношення поверхневої енергії до об'ємної від діаметру частинок міді.
- З викладеного вище виходить, що із зміною розмірів частинок, а саме при їх зменшенні, поверхнева енергія збільшується, тому слід чекати і зниження температури плавлення частинок міді.
- Якісні відмінності УДЧ від крупних порошків пояснюються не лише і навіть не стільки «геометричним чинником», а тим, що малим часткам властиві специфічні структурні стани. Вони характеризуються іншими в порівнянні з масивними матеріалами значеннями міжатомних відстаней, іншим типом симетрії (зокрема, при стабілізації в цих частках нових або високотемпературних фаз) і іншими величинами середньоквадратичних статичних і динамічних зсувів атомів з положень рівноваги, релаксацій поверхні. Це наводить до зміни міжатомних відстаней в приповерхневих областях, до сдвиговим деформацій, що викликають зміну впорядкування атомів на гранях, і навіть до згладжування вершин і ребер при тангенціальній релаксації.

Таблиця 3. Число і доля поверхневих атомів для УДЧ різних розмірів

Діаметр частинок, нм	Число атомів	Доля поверхневих атомів %
10	$30 \cdot 10^5$	20
5	$4 \cdot 10^5$	40
2	250	88
1	30	99

Таблиця 4. Залежність поверхневої енергії і відношення поверхневої енергії до об'ємної від діаметру частинок міді

Довжина ребра, нм	Число часток в 1 г-атомі	Число атомів в частинці	Маса однієї частки, г	Повна поверхня, см ²	Поверхнева енергія, Дж	Відношення поверхневої енергії до об'ємною %
5	$5,69 \cdot 10^{19}$	$1,06 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^{-18}$	$8,54 \cdot 10^7$	$1,18 \cdot 10^4$	5,5:10000
10	$7,12 \cdot 10^{18}$	$8,46 \cdot 10^4$	$8,93 \cdot 10^{-18}$	$4,27 \cdot 10^7$	$9,4 \cdot 10^3$	2,7:5000
10^2	$7,12 \cdot 10^{15}$	$8,46 \cdot 10^7$	$8,93 \cdot 10^{-15}$	$4,27 \cdot 10^6$	$9,4 \cdot 10^2$	0,27:500
10^3	$7,12 \cdot 10^{12}$	$8,46 \cdot 10^{10}$	$8,93 \cdot 10^{-12}$	$4,27 \cdot 10^5$	94	0,027:50
10^4	$7,12 \cdot 10^8$	$8,46 \cdot 10^{13}$	$8,93 \cdot 10^{-9}$	$4,27 \cdot 10^4$	9,4	0,0027:5