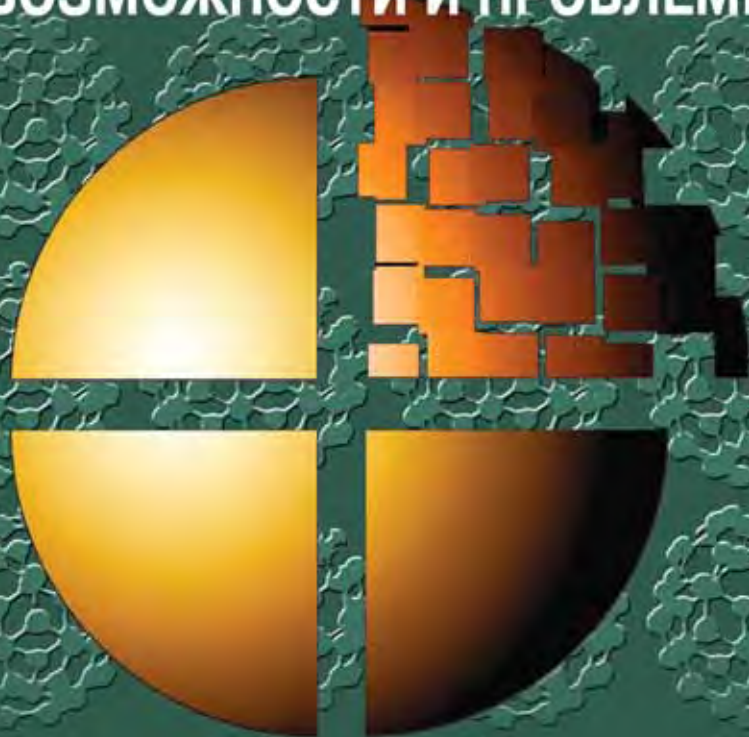


НАНОТЕХНОЛОГИИ

Р. А. Андриевский

ОСНОВЫ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

Р. А. Андриевский

**ОСНОВЫ
НАНОСТРУКТУРНОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ**



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2012

УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532
ББК 30.3
А65

Серия основана в 2006 г.

Андриевский Р. А.

А65 Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р. А. Андриевский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-0622-0

В монографии изложены современные тенденции в наноструктурном материаловедении, сформулированы нерешенные проблемы. Систематизированы многочисленные данные о влиянии размерных эффектов и поверхностностей раздела на физические, физико-химические и механические свойства наноматериалов, обобщены и проанализированы сведения о термической, радиационной, деформационной и коррозионной стабильности. Рассмотрены особенности наиболее характерных наноматериалов на основе соединений титана, кремния и их сплавов.

Для научных работников, преподавателей, инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в области нанотехнологии и наноматериалов.

УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532
ББК 30.3

Научное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Андриевский Ростислав Александрович

**ОСНОВЫ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.
ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор канд. хим. наук *А. Е. Симонов*

Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Е. А. Голубова*

Подписано в печать 29.09.11. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 16. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

ISBN 978-5-9963-0622-0

© БИНОМ. Лаборатория знаний,
2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------------|
| Предисловие | 5 |
| Литература к предисловию | 7 |
| Введение | 9 |
| Литература к введению | 15 |
| Глава I. Размерные эффекты в наноматериалах | 17 |
| I.1. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах наноматериалов | 17 |
| I.1.1. Термодинамические свойства | 21 |
| I.1.2. Физические свойства | 40 |
| I.2. Прочность наноструктур | 48 |
| I.2.1. Соотношение Холла–Петча. Пластичность | 49 |
| I.2.2. Высокотемпературная деформация. Сверхпластичность | 65 |
| I.2.3. Другие механические свойства | 72 |
| I.2.4. Последние данные о прочности наноматериалов | 81 |
| Литература к главе I | 89 |
| Глава II. Стабильность наноструктур | 100 |
| II.1. Термическая стабильность | 100 |
| II.1.1. Экспериментальные результаты | 102 |
| II.1.2. Моделирование и теоретические подходы | 114 |
| II.2. Радиационная стабильность | 117 |
| II.2.1. Экспериментальные результаты | 118 |
| II.2.2. Моделирование и теоретические подходы | 132 |
| II.3. Деформационная и коррозионная стабильность | 139 |
| Литература к главе II | 148 |

| | |
|--|------------|
| Глава III. Характерные наноматериалы, новые подходы и вызовы | 157 |
| III.1. Наноматериалы на основе титана и кремния | 157 |
| III.1.1. Металлические материалы | 157 |
| III.1.2. Оксиды, карбиды, нитриды и бориды титана | 161 |
| III.1.3. Карбид и нитрид кремния | 164 |
| III.1.4. Кремний | 170 |
| III.2. Новые подходы и возможности | 174 |
| III.2.1. Металлические стекла и аморфно-кристаллические наноккомпозиты | 174 |
| III.2.2. Нанокристаллические гидриды | 191 |
| III.2.3. Вызовы | 199 |
| Литература к главе III | 213 |
| Приложение I. Журналы в области нанотехнологии. Место России в мировом наносообществе | 225 |
| Литература к приложению I | 242 |
| Приложение II. Новые возможности в методах исследования наноматериалов | 243 |
| Литература к приложению II | 250 |
| Список сокращений | 252 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Слова с приставкой «нано» (нанотехнология, нанонаука, наноматериалы, нанотехника, наноструктура и др.) уже прочно вошли в обиход научной и научно-технической деятельности, хотя устойчивая общепринятая терминология еще далека от совершенства и ее становление продолжается. Предлагаемая монография является продолжением и развитием учебного пособия [1], со времени публикации которого прошло уже несколько лет. За это время на русском языке появились и другие книги, в той или иной мере посвященные наноструктурным материалам (см., например, [2–12]). Пять изданий выдержала монография [13], не говоря о многих других зарубежных книгах, в том числе энциклопедического характера [14–17]. Все это свидетельствует о значительном интересе к материаловедческой тематике и о необходимости систематического обновления монографических и учебных сведений. Кроме того, побудительной причиной написания данной книги явилось и то, что в перечисленных изданиях фундаментальным аспектам наноструктурного материаловедения и новым возможностям (как и к вызовам со стороны нанотехнологии) уделяется, как правило, недостаточное внимание.

По мнению автора, эти вопросы являются очень важными как в обучении студентов и аспирантов, так и для пополнения знаний исследователей и инженеров. Они нашли отражение в ряде многих докладов автора на российских и зарубежных конференциях и школах (Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Ижевск, Новосибирск, Белгород, Казань, Черноголовка, Сыктывкар, Киев, Донецк, Севастополь, Минск, Ереван, Херцег Нови, Дрезден, Колорадо Спрингс, Рио-де-Жанейро, Ейн Геди, Цукуба, Бангалор, Харбин, Лиссабон, Варшава, Барселона, Салоники и др.).

Авторские обзоры и статьи, относящиеся к области наноструктурного материаловедения, публиковались в таких журналах, как *Успехи физических наук*, *Успехи химии*, *Физика твердого тела*, *Физика металлов и металловедение*, *Российский химический журнал*, *Российские нанотехнологии*, *Известия РАН. Серия физическая*, *Наноструктурное материаловедение*, *Материаловедение*, *Композиты и наноструктуры*, *Journal Materials Science*, *Materials Science Forum*, *Surface & Coatings Technology*, *Reviews on Advanced Materials Science*, *Journal of Nano Research*, и других физико-химико-материаловедческих изданиях, у каждого из которых своя отдельная аудитория. Поэтому вполне очевидна и необходимость изложения предлагаемых основ наноструктурного материаловедения в объединенном и обобщенном виде.

В конце предисловия, введения и каждой главы этой монографии приведен список использованной литературы; цитирование носит выборочный характер, преимущественно относясь к последним 5–6 годам, поскольку информационный поток в области нанотехнологии и наноматериалов чрезвычайно велик (см. *Приложение I*) и кажется целесообразным осветить лишь последние публикации.

Следуя [1], изложение основных проблем наноструктурного материаловедения будет сосредоточено в основном применительно к консолидированным наноматериалам на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и частично полупроводников; полимеры рассматриваются в ограниченном объеме. Аудитория (студенты, аспиранты, преподаватели, исследователи и инженеры), для которой написана эта книга, может быть довольно широкой, включая как специалистов-нанотехнологов, так и собственно физиков, химиков, материаловедов, биологов, механиков, медиков, технологов и др.

Автор признателен многим своим друзьям и коллегам за поддержку в проведении исследований и подготовке статей, обзоров и докладов. Особенно хочется поблагодарить С.М. Алдошина, А.Г. Алексенко, М.В. Алфимова, М.И. Алымова, М.А. Ананяна, М.В. Астахова, А.Л. Бучаченко, Р.З. Валиева, В.Н. Варюхина, А.А. Винокурова, П.А. Витязя, Н.Н. Герасименко, А.М. Глезера, Ю.И. Головина, В.В. Гольцова, С.В. Добаткина, И.А. Домашнева, В.К. Егорова, А.Е. Ермакова, В.М. Иевлева, Г.В. Калининкова,

В.В. и С.В. Ключаревых, Ю.Р. Колобова, Т.Е. Константинову, И.И. Коробова, Е.А. Левашева, В.А. Лавренко, А.Г. Ланина, Ю.В. Левинского, А.Г. Мержанова, Ю.В. Мильмана, Ю.С. Нечаева, Н.И. Носкову, И.А. Овидько, С.С. Орданьяна, А.Д. Панасюк, В.Е. Панина, Л.Н. Патрикеева, В.Ф. Петрунина, А.Д. Помогайло, А.В. Рагулю, В.Ф. Разумова, Г.Б. Сергеева, В.В. Скорохода, И.П. Суздалева, Б.П. Тарасова, Д.И. Тетельбаума, Ю.Д. Третьякова, В.Н. Троицкого, Л.И. Трусова, В.С. Урбановича, С.А. Фирстова, А.В. Хачояна, В.Н. Чувильдеева, Е.Ф. Шеку, С.П. Шилкина, Д.В. Штанского, а также зарубежных коллег А. Beitollahi, A. Cavaleiro, R. Chaim, G.-M. Chow, M. Dariel, Z. Dashevsky, J. и M. Desmaison, M. Edirisinghe, N. Frage, H. Gleiter, Y. Gogotsi, H. Hahn, J. De Hosson, Zh.-Q. Hu, L. Hultman, V. Krstic, K. Lu, K. Ma, M. Mayo, S. Milonjic, Ch. Mitterer, M. Muhammed, A. Mukherjee, J. Musil, M. Ristich, M.C. Roco, V. Teixeira, Th. Tsakalacos, D. Uskokovich, S. и M. Veprek, S. Zhang и V. Zhitomirsky за неизменный интерес и эффективную помощь.

Следует также с благодарностью отметить субсидирование наших работ в 2005–2011 гг. со стороны РФФИ (инициативные научные проекты № 05-03-32248, 06-03-90566 БНТС, 08-03-00105 и 11-02-92471, 6 аналитических обзоров и 6 тревел-грантов) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и № 22 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Автор надеется, что монография будет способствовать расширению и углублению исследований в области наноструктурного материаловедения.

Литература к предисловию

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений. – М.: Изд. центр «Академия», 2005.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007.
3. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. – Киев: Наукова Думка, 2007.

4. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. – М.: Академкнига, 2007).
5. *Альмов М.И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007.
6. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е изд.) – М.: Либроком, 2009.
7. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии (2-е изд.). – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
8. Наноструктурные материалы. Под ред. *Р. Ханника, А. Хилла.* – М.: Техносфера, 2009.
9. *Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Наноматериалы. Учебное пособие (2-е изд.) – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
10. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
11. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2010.
12. Наноструктурные покрытия. Под ред. *А. Кавалейро и Д. де Хоссона.* Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Техносфера, 2011.
13. *Пул мл. Ч.П., Оуэнс Ф.Дж.* Нанотехнологии (5-е изд.). Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина – М.: Техносфера, 2010.
14. *Nanomaterials. Handbook (ed. Y. Gogotsi).* – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.
15. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения / Ред.: *Ч. Бай, О.О.Аваделькарим, С.П.Катица.* – М.: ЮНЕСКО, EOLSS, Магистр-Пресс, 2009.
16. *Nanostructured Materials (ed. G. Wilde).* – Kideigton Oxford: Elsevier, 2009.
17. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. Под ред. *Б. Бхушана.* Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2010.

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем приступать к рассмотрению основ наноструктурного материаловедения, обсудим некоторые общие вопросы, относящиеся к терминологии, особенностям современной науки о материалах, мульти- и междисциплинарному характеру нанотехнологии и наноматериалов, новым тенденциям конвергентных технологий.

«Нано или не нано» – под таким названием в 2007 г. была опубликована статья автора этой книги [В.1], посвященная вопросу, волновавшему многих ученых. Дискуссия на эту тему не прекращается и по сей день, особенно в связи с проблемами выделения грантов и оформления патентов, хотя многие общенаучные термины также не имеют четких определений. В американской литературе нанонауку определяют как совокупность знаний о свойствах вещества в нанометровом масштабе, а нанотехнологию – как умение целенаправленно создавать объекты (с заранее заданными размерами, составом и структурой) в диапазоне размеров приблизительно 1–100 нм [В.2]. Королевское общество Великобритании определяет нанотехнологию как создание, аттестацию, получение и применение структур, устройств и систем с контролируемыми размерами и формой нанометрового масштаба.

В отечественной литературе нанотехнологические термины и определения подробно обсуждаются в ряде источников (см., например, [В.3–В.6]). Предложены различные варианты определения нанотехнологий и отмечается, что этот термин, как и многие другие пока не имеет однозначного определения. Термин «нанотехнология» носит характер собирательного понятия. Часто в его смысл вкладывают и технологию, и фундаментальную науку, что создает трудности для однозначной трактовки. Наиболее удачными кажутся следующие определения, использованные в Программе развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 г. [В.4]:

- *нанотехнологии* – это технологии, направленные на создание и (или) эффективное практическое использование нано-

объектов и (или) наносистем с заданными свойствами и характеристиками;

- *нанообъект* – это объект, линейный размер которого хотя бы в одном направлении имеет величину порядка 1–100 нм;
- *наносистема* (в том числе наноматериал, наноустройство) – это система, которая в качестве структурных элементов содержит нанообъекты, определяющие ее основные свойства и характеристики.

Для общности и взаимосвязи многочисленных терминов в области нанотехнологии и нанонауки также используется понятие нанообъекта, который определяется [В.7] как вещество, материал, компонент, устройство или система с характерным размером, по крайней мере в одном измерении, в примерном интервале от долей нанометра до 100 нм. Нижний предел этого интервала определяется размерами атомов и молекул, а верхний не несет никакой физической или химической нагрузки и является чисто условным. Тогда нанотехнологию можно определить как технологию нанообъектов. Нанонаука – это наука о нанообъектах, наноматериал представляет собой материал на основе нанообъектов (одно-, двух- или трехразмерных; изолированных или скрепленных; кристаллических, аморфных или пористых), нанопизика – физика нанообъектов, нанобиология – биология нанообъектов и т. д. Такое определение позволяет, с одной стороны, избежать множественности определений для терминов в сфере «нано», а с другой стороны, объединяет эти термины с классическими энциклопедическими определениями науки, технологии, материаловедения, физики, химии и т. д. Однако формирование понятийного аппарата в нанотехнологии и нанонауке все еще продолжается, и далее будет использоваться терминология, наиболее часто употребляемая в международной и отечественной научной литературе в этих областях. Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокompозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т. д.) материалами будем понимать такие материалы, в которых основные структурные элементы (кристаллиты, волокна, поры, слои и др.) не превышают по размерам ~100 нм, по крайней мере в одном направлении.

Начиная с 2005 г., Институт проблем материаловедения Национальной Академии наук Украины (один из ведущих в мире материаловедческих центров, которому автор обязан своим становлением как научного работника) выпускает международный жур-

нал *Наноструктурное материаловедение*. Наноструктурное материаловедение – это наука о наноматериалах, изучающая взаимосвязь свойств с особенностями их наноструктуры и состава в тесной связи с технологией изготовления и использования с учетом экономического и экологического факторов. Таким образом, выбор оптимальной наноструктуры и состава проводится не только на основе соотношений типа *свойства—структура (состав)*, что практикуется в обычном материаловедении, но и с учетом оперативной взаимосвязи с нанотехнологией и условиями стабильной эксплуатации с точки зрения экономической и экологической эффективности.* Такое объединение материаловедческих, технологических, экологических и экономических подходов может дать обоснованные эффективные рекомендации для изготовления конкурентноспособных наноматериалов. Это многомасштабная задача, в решении которой эмпирические и интуитивные методы вытесняются системным анализом с использованием компьютерной техники.

Целесообразно подчеркнуть, что в последние 10–15 лет современное материаловедение в целом лишается чисто рецептурного характера и становится, по существу, самостоятельным естественнонаучным направлением, равноправным с физикой, химией, механикой, биологией и науками о Земле. Об этом свидетельствует опыт крупнейших университетов мира [В.8]. Например, в Кембридже студентам естественнонаучного факультета читаются лекции по физике, химии, биологии и материаловедению на младших курсах, а специализация по кафедрам начинается с 4 курса. В МГУ им. М.В. Ломоносова, благодаря инициативе акад. Ю.Д. Третьякова, был создан факультет наук о материалах и осуществляется подготовка специалистов по направлению «Химия, физика и механика материалов» с особым акцентом на наноматериалы. Для подготовки специалистов по нанотехнологии в МГУ создан научно-образовательный центр, объединяющий усилия химиков, физиков и биологов с разных факультетов.

Уместно также подчеркнуть, что термины «металл», «металловедение», «металлургия» за рубежом практически исчезли в названиях институтов и журналов, уступив место более общим

* Следует отметить, что на необходимость учета структуры в курнаковском соотношении *свойство—состав* обратил внимание акад. И.В. Тананаев еще в 80-х годах XX века.

понятиям – «материал», «материаловедение», «технология материалов». Не говоря о таких журналах, как *Acta Materialia* и *Scripta Materialia* (в которых слово «materialia» вытеснило «metallurgica»), фундаментальный оплот материаловедения, журнал *Zeitschrift für Metallkunde*, имеющий вековую историю, недавно переименован в *International Journal of Materials Research*. Материаловедческая проблематика сейчас охватывает металлы, интерметаллиды, полупроводники, оксиды, карбиды и другие тугоплавкие соединения, полимеры и соединения углерода, а также гибридные композиты (содержащие неорганические и органические, «неживые» и «живые» компоненты). Это касается и работы многих исследовательских коллективов – институтов, кафедр, лабораторий и даже групп. Узкая материаловедческая, керамическая и полимерная специализации постепенно исчезают, уступая место более широкому материаловедческому подходу. Такие же тенденции прослеживаются и в тематике крупных материаловедческих конференций, конгрессов и т. п. Широко известные американские организации – Общество минералов, металлов и материалов и Материаловедческое общество – ежегодно проводят по 1–2 мероприятия с представительством не только материаловедов, но и химиков, физиков, биологов, инженеров, технологов, специалистов в области информационных технологий и наук о Земле (каждое мероприятие состоит из 30–50 симпозиумов, а общее количество участников достигает 1–2 тысяч; по итогам издаются многотомные труды), не говоря уже о частных конференциях и семинарах. Такого же плана мероприятия, но в меньшем масштабе проводятся Федерацией европейских материаловедческих обществ.

Все отмеченное в максимальной степени характерно и для исследований самых различных наноматериалов, где границы между физикой, химией и биологией еще более стерты. Наноструктурное материаловедение сейчас выделилось в широкое междисциплинарное научное направление, которое является едва ли не авангардным. Это можно проследить по интенсивно увеличивающемуся информационному потоку (см. Приложение I), а также при анализе содержания и ссылочного аппарата статей, посвященных исследованиям в нанонауке и нанотехнологиях. Так, в работе [В.9] отмечается, что 151 фундаментальная предметная категория (из общего числа 175, т. е. более 85%) отражалась в содержании 30762 статей, опубликованных в течение 1-го

полугодия 2008 г. в более чем 6000 периодических изданий, которые входят в базу данных SCI (Science Citation Index – индекс цитирования научных статей). На основе этой же базы данных был составлен список из упоминавшихся выше 175 фундаментальных предметных категорий. Интересно, что опубликованные статьи содержали более 1 млн ссылок (т. е. в среднем примерно 33 ссылки на одну статью). В общем объеме публикаций по этим направлениям принадлежность к материаловедению и химии была доминирующей (соответственно 50% и 44%), но также были отмечены физическая, биомедицинская, инженерная, компьютерная и другие направленности (следует принимать во внимание относительность количественных показателей по принадлежности статей на основе ключевых слов, поскольку это отнесение проводится авторами статей). Тем не менее из результатов [В.9] хорошо виден мульти- и междисциплинарный характер нанотехнологий и наноматериаловедения, а также выявляется их взаимосвязь с общими естественнонаучными направлениями.

Эти особенности нанотехнологий и наноматериаловедения как нельзя лучше соответствуют идее конвергентных технологий, которая в последнее время получает все большее распространение (см., например, [В.10–В.13]). Эти технологии объединяют возможности нанотехнологии, биотехнологии, информационных и когнитивных технологий (аббревиатура НБИК; в английской версии NBIC: N – nano, B – bio, I – info, C – cogno). В основе когнитивных технологий лежит изучение процессов познания, исследование сознания и поведенческих особенностей личности. Отмечено 20 основных тенденций развития НБИК, которые в течение ближайших 10–20 лет должны быть реализованы [В.10]: коренные изменения в сенсорной и компьютерной технике; адаптирующиеся к внешним условиям материалы; новые методы защиты от биологического, ядерного и химического оружия; покорение дальнего космоса; новые медицинские и пищевые препараты, интерфейсы для прямого взаимодействия между человеческим мозгом и машинами; усиление творческих способностей с помощью новых инструментов и т. д.

Устраняя узкую специализацию современной науки, синергетическая конвергенция (т. е. взаимоусиливающее схождение, а не просто взаимодополнение) наиболее перспективных наукоемких направлений позволит, с одной стороны, создать принципиально новые системы (например, антропоморфные, т. е. имитирующие

[. . .]

Глава I

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

Благодаря разнообразным приемам нанотехнологии и новым методам изучения структуры и состава (см. *Приложение II*), спектр материаловедческих исследований значительно расширился и качественно видоизменился, что можно проиллюстрировать следующими примерами:

- при выявлении влияния особенностей структуры на свойства существенно увеличился диапазон размеров и формы кристаллитов (включений, блоков и т. д.);
- практически снялись ограничения по составу отдельных компонентов наноструктуры (т. е. появилась возможность изучения любых композитов);
- обнаружилось значительное влияние характеристик поверхностей раздела на свойства наноматериалов;
- большое распространение получили методы компьютерного моделирования.

Все перечисленное дало возможность углубить имеющиеся представления в области основных аспектов наноструктурного материаловедения – проблемы *размерных эффектов* и проблемы *стабильности наноструктур*. Изложенные далее результаты в основном базируются на обзорах [I.1–I.4] и некоторых новых данных.

I.1. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах наноматериалов

Проблема размерных эффектов (т. е. влияния характерных размеров зерен, частиц, фазовых составляющих, пор на свойства мате-

риалов и веществ) охватывает практически все разновидности наноматериалов (консолидированные объекты, нанопорошки и наночастицы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, нанопористые структуры, нанотубулярные объекты, катализаторы, супрамолекулярные структуры, наностекла и др.).

Размерные эффекты давно изучаются в химии, физике и материаловедении. Хорошо известны формулы Лапласа (I.1), Томсона (I.2, I.3), Толмена (I.4), Томпсона (I.5), Холла–Петча (I.6), Набарро–Херринга–Кобла (I.7) и Пинеса (I.8), отражающие влияние радиуса поры или частицы (r) на капиллярное давление (P), давление насыщенного пара (p), растворимость (C) и поверхностную энергию (σ), а также влияние размера зерна (L) на твердость (прочность (H , σ_f), скорость ползучести ($\dot{\epsilon}$), коэффициент вязкости (η) и влияние относительной толщины пленок (f) на проводимость (λ):

$$P = 2\sigma_0 / r; \quad (I.1)$$

$$p(r) = p_0 \exp\left[\frac{2\Omega\sigma_0}{rkT}\right]; \quad (I.2)$$

$$C = C_0 \exp\left[\frac{2\Omega\sigma_0}{rkT}\right] \quad (I.3)$$

$$\sigma(r) = \frac{\sigma}{1 + 2\delta/r}; \quad (I.4)$$

$$\lambda = 0,5\lambda_0 f [\ln(1/f) + 1,5]; \quad (I.5)$$

$$H(\sigma_f) = H_0(\sigma_{f0}) + AL^{-0,5}; \quad (I.6)$$

$$\dot{\epsilon} \sim 1/L^p; \quad (I.7)$$

$$1/\eta = Da^3/(L^2kT). \quad (I.8)$$

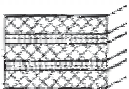
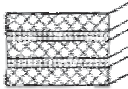








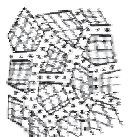

В формулах (I.1–I.8) Ω – атомный (молекулярный) объем; подстрочный знак «0» относится к значениям p , C , σ , H , σ_f и λ для плоских поверхностей и крупнозернистых образцов; k – постоянная Больцмана; δ – константа Толмена; $f = h/l$ ($f < 1$); l – длина свободного пробега электрона; a – период решетки; в формуле (I.7) $p = 2$ для случая диффузионной ползучести по Набарро–Херрингу,

а $p = 3$ – для диффузионной ползучести по Коблу; A – постоянная; D – коэффициент диффузии.

Насколько же применимы эти формулы для наномасштаба? Роль размерных эффектов весьма значительна в консолидированных наноматериалах, в которых нанозерна (нанокристаллиты) находятся не в изолированном или слабо скрепленном виде, а в консолидированном состоянии. Эти компакты (объемные консолидированные наноматериалы), пленки и покрытия получают методами порошковой и пленочной технологий, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния и другими способами. В таких (неполимерных) наноматериалах структура обычно рассматривается на основе известной классификации Г. Гляйтера, которая предусматривает четыре типа структур по химическому составу и распределению фаз, а также три разновидности по форме (табл. I.1).

Таблица I.1.

Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих [I.5]

| Форма | Однофазный состав | Многофазный состав | | |
|--------------|---|---|---|---|
| | | Статистическое распределение | | Матричное распределение |
| | | Идентичные границы | Неидентичные границы | |
| Пластинчатая |  |  |  |  |
| Столбчатая |  |  |  |  |
| Равноосная |  |  |  |  |

[. . .]