

PACS numbers: 61.46.-w, 68.65.-k, 73.22.-f, 78.67.-n, 81.07.-b, 81.16.-c, 82.60.Qr

Актуальні проблеми наноматеріалів і нанотехнологій

А. С. Шірінян, В. А. Макара

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
просп. Академіка Глушкова, 4, корпус 1,
03680, МСП, Київ, Україна*

Обговорюються нерозв'язані проблеми і особливості наносистем, наноматеріалів і нанотехнологій. Систематизовано основні фізико-хімічні характеристики розмірно-індукованої поведінки наноструктурних матеріалів і дано відповідні фізичні пояснення. Побудовано термодинамічний модель топлення бінарної наночастинки, що створена ідеальним розчином, який пояснює залежність температури топлення від радіуса частинки. Наведено експериментальні методи одержання дисперсних систем і галузі застосування нанотехнологій. Запропоновано комплекс заходів для створення і розвитку вітчизняної наноіндустрії.

The unsolved problems and peculiarities of nanosystems, nanomaterials and nanotechnologies are discussed. The basic physical and chemical features of size-inducible behaviour of nanostructural materials are systematized, and the corresponding explanations are given. Thermodynamic description of a binary-nanoparticle melting is constructed on the basis of the ideal solution model, which explains the melting-temperature dependence on the particle radius. Experimental methods for disperse systems fabrication and the fields of practical application of nanotechnologies are presented. The package covering procedures for creation and development of domestic nanoindustry is proposed.

Обсуждаются нерешенные проблемы и особенности наносистем, наноматериалов и нанотехнологий. Систематизированы основные физико-химические характеристики размерно-индуцируемого поведения наноструктурных материалов и даны соответствующие физические объяснения. Построено термодинамическое описание плавления бинарной наночастицы на основе модели идеального раствора, которое объясняет зависимость температуры плавления от радиуса частицы. Приведены экспериментальные методы получения дисперсных систем и области применения нанотехнологий. Предложен комплекс мероприятий для создания и развития отечественной наноиндустрии.

Ключові слова: наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, термодина-

міка, розмірний ефект, фазові діаграми, дифузія в наноматеріалах, застосування і проблеми нанотехнологій, шляхи створення наноіндустрії.

(Отримано 3 грудня 2009 р.)

1. ВСТУП

Найбільші досягнення в останні десятиліття у галузі фізичного матеріалознавства і фізики твердого тіла пов'язані зі створенням та використанням наносистем [1–6]. За прогнозами транспортування товарів, космос, спортивні і хемічні виробы, їжа, технології запису інформації на носії, трансплантати у медицині, захисні покриття для високої міцності виробів і від окиснення — це ряд багатообіцяючих галузей для використання наноматеріалів.

Наносистеми є представниками так званих дисперсних систем, які розглядаються у матеріалознавстві як гетерогенні системи, тобто такі, що складаються з кількох фаз. Ці системи зустрічаються в багатьох експериментальних ситуаціях (гетерогенна каталіза, утворення нанопорошків, наноелектроніка, пил у повітрі, виробництво нанокристалів і тонких плівок, квантові точки, нанокompозити, сорбенти, емульсії, колоїдні розчини, аерозолі). Водночас наносистеми являють собою цікаві об'єкти для фундаментальної науки, бо є просторово обмеженими середовищами. До дисперсних (ультрадисперсних або дрібнодисперсних) середовищ належать всі системи (ДС), якщо у них хоча б в одному вимірі існує менше 100 нм дисперсна складова [2–5]. Тобто це плівки, аморфні метали, порошки, утворення в пористих стеклах, малі металеві частинки, кластери, композитні покриття і т.д.

Коли кількість атомів у наносистемі складає приблизно тисячу або десятків тисяч, властивості змінюються поступово від молекулярних до властивостей тіла. На жаль, рівень нашого розуміння основних явищ таких систем залишається недостатнім для однозначних відповідей і використання. Актуальним є систематизація основних фізико-хімічних характеристик розмірно-індукованої поведінки наноструктурних матеріалів з метою узагальнення і науково-обґрунтованих висновків.

В цьому дослідженні сформульовано основні питання і критично оглянуто проблеми, які потребують розв'язання з боку дослідників (*виокремлено в тексті курсивом*). У другому розділі виконано пояснення особливостей поведінки наносистем на основі фундаментальних припущень, нових ідей і гіпотез щодо розмірної залежності фізичних величин у наносистемах і відповідної розмірно-індукованої поведінки ДС у процесах фазових перетворень першого роду. Віддаючи перевагу огляду питань фізики наносистем, автори значною мірою опиралися на власні оригінальні дослідження, виконані

протягом останніх років. Основну увагу приділено твердим дисперсним структурам. В останній частині досліджено галузі застосування і майбутнє нанотехнологій. Проаналізовані проблеми нанотехнологій і запропоновано комплекс заходів для створення і розвитку вітчизняної наноіндустрії.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РОЗМІРНО-ІНДУКОВАНИХ ЕФЕКТІВ В НАНОСИСТЕМАХ

2.1. Вступ

В умовах просторово обмеженого середовища відбувається суттєва зміна і поява нових, своєрідних фізико-хімічних властивостей. Багато фізико-хімічних властивостей таких дисперсних систем залежать від їхнього розміру і мають загальний характер. Відомо, наприклад, що при зменшенні розмірів наночастинок розчинність елементів збільшується. Зменшення розмірів системи може призводити також до зміни кристалічних модифікацій, аморфізації, до зміни температури топлення, поверхневого натягу, нерівності температур топлення і кристалізації, підвищеної здатності утворювати інтерметалічні сполуки, зміни провідності й оптичних властивостей [2–26]. Використання нанооб'єктів у практичних пристроях також обумовлює певні умови до енергетичного спектру носіїв струму. За таких умов де Бройлева довжина хвилі носіїв заряду стає приблизно рівною розміру системи. Це призводить до осциляційних залежностей основних характеристик пристроїв від змін умов експлуатації. Узагальнюючи дані різних авторів можна навести загальні характеристики розмірно-індукованої поведінки наноструктурних матеріалів (табл. 1).

На підставі результатів дослідження стабільності наносистем можна виділити *чотири головні наукові проблеми*:

- 1) вплив розмірного ефекту на властивості ДС;
- 2) вплив дефектів на внутрішні структури ДС;
- 3) еволюція ДС (особливо на початковій стадії синтезу наноматеріалу);
- 4) стабільність наноматеріалів під впливом зовнішніх умов і зовнішніх полів.

Ці проблеми наразі є невирішеними як теоретично, так і експериментально.

Синтеза нанорозмірних матеріалів стає важливою складовою дослідження і використання в науці і техніці. ДС одержують або за допомогою фазових перетворень, що супроводжуються хімічними реакціями (за допомогою каталізаторів, термічного розкладу, електрохімічної синтези і гетерогенних та твердофазних реакцій в зоні контакту), або при відсутності останніх (найчастіше методами кон-

ТАБЛИЦЯ 1. Основні фізико-хімічні характеристики розмірно-індукованої поведінки наноструктурних матеріалів [2–26].

Властивості	Характеристики ДС у порівнянні з макросистемами
Хімічні	Підвищена розчинність хімічних елементів як усередині наносистем, так й навколо дисперсних включень у макроматриці
Фізичні	Зміна параметра кристалічної ґратниці; зсув, зміна форми і розщеплення ліній фазової рівноваги на діаграмах стану; зміна кристалічних модифікацій
Термічні	Зниження температури фазових переходів (наприклад температури топлення або евтектики); зміна умов термодинамічної рівноваги співіснуючих наночастинок
Кінетичні	Збільшення рухливості атомів, коефіцієнтів дифузії атомів
Термічно-кінетичні	Зменшена теплопровідність при певному критичному розмірі зерен нанодисперсного матеріалу
Електричні	Зміна електропровідності і діелектричної проникності: збільшення опору для металів, зменшення опору для діелектриків, зростання проникності для сегнетоелектриків
Магнетні	Суперпарамагнетизм і супермагнетна поведінка феромагнетиків, ріст коерцитивної сили дрібнозернистого матеріалу, суперпараелектричність фероелектриків
Оптичні	Підвищення і зсув вбирної здатності в ультрафіолетовій частині спектру, зсув спектру люмінесценції та осциляційний характер вбирання електромагнетного випромінювання
Механічні	Підвищена твердість та міцність металів і керамічних матеріалів, надпластичність, підвищена в'язкість руйнування, зносостійкість та висока працездатність при циклічних навантаженнях

денсації).

Суттєвими є такі аспекти одержання наноматеріалів [25]:

- 1) підготовка матеріалу з метою одержання ДС певного розміру;
- 2) одержання характерного розміру і певного розкиду за розмірами одержаних ДС;
- 3) точність визначення одержаних значень і стабільність необхідних характеристик ДС;
- 4) засоби протидії оксидації ДС (нанопорошків, плівок).

Близько 35 років тому виробництво кластерів інертних газів і металевих кластерів стало можливим і доступним завдяки створенню потоків атомів, що конденсуються, від вільних джерел [27, 28]. Оцінимо час, необхідний для виробництва одного нанорозмірного кластера розміром $L = 1$ нм за цими методами [29]. Типова темпера-

тура металевої пари T в таких установках складає близько 1500 К і тиск p дорівнює приблизно 500 Па. Для такої високої температури і низького тиску можна скористатися кінетичною теорією газів і знайти середній потік Π атомів металу, що падає на поверхню нанокластера. Отже, кількість атомів металу, що бомбардують поверхню нанокластера за секунду, — $\Pi = L^2 p / \{m k T\}^{1/2}$, де m — маса атома в потоці, k — Больцманнова стала. Проста алгебра призводить до значення $\Pi = 10^7 \text{ сек}^{-1}$ і відповідного масштабу часу: $\tau = \Pi^{-1} = 10^{-7} \text{ сек} = 100 \text{ наносекунд}$. Це означає, що для того, щоб створити тисячоатомовий кластер необхідно близько десяти мікросекунд.

Серед найпоширеніших метод одержання ДС металів і сполук, оксидів і композитних наноматеріалів можна навести експериментальні методи і технології (табл. 2), що використовуються також у наукових лабораторіях України [2–5, 24–37]. Застосування названих метод надало можливість Україні одержати технології, визнання у світі, розробити матеріали для біології, радіоелектроніки, фізики низьких температур, у галузі електрозварювання, телекомунікацій та зв'язку, військової техніки.

Серед нових цікавих метод одержання ДС в останні роки можна назвати використання так званих «масок» (найчастіше алюмінієвої «маски») для напорошення на підкладку матеріалів з метою одержання майже монодисперсного розподілу наночастинок [38–39].

2.2. Фізико-хемічні основи розмірних ефектів нанодисперсних матеріалів

2.2.1. Термодинаміка наносистем. Якщо звичайна термодинаміка не потребує спрощених моделей досліджуваних явищ, термодинаміка наносистем вимушена користуватися моделями явищ, бо оперує досить малими немакроскопічними системами або підсистемами таких систем.

Термодинаміка наносистем поки що є досить нерозвиненою наукою. В останні роки її також називають нанотермодинамікою [40]. Однак, зрозуміло, що головним новим змінним параметром стає розмір досліджуваної системи. Він стає такою ж характеристикою, як і температура, концентрація, тиск. З цієї точки зору можна розвинути і перевірити гіпотезу про *можливість зміни певної властивості матеріалу при зміні розміру, а саме, чи існує стрибок у поведінці певної властивості матеріалу для певного розміру наносистеми?*

Розмір наносистеми може стати параметром, що характеризує фазовий перехід першого або другого роду. Якщо, наприклад, перехід до нанорозмірів супроводжується наявністю енергетичного бар'єру перетворення і стрибком властивостей, то такий перехід можна буде вважати фазовим переходом першого роду.

ТАБЛИЦЯ 2. Основні експериментальні методи і сучасні технології одержання ДС [2–5, 24–37].

Експериментальні методи одержання			
№	назва, пояснення		
1	Надзвукове газодинамічне холодне напорошення — протікання газу, пари крізь сопло у вакуум		
2	Сумісне осадження інертного газу і пари досліджуваної речовини на холодне ($T < 10\text{ К}$) підложжя		
3	Відновлення воднем або фотохімічною реакцією захоплених катіонів металу усередині пор молекулярного сита		
4	Одержання рівноважного розподілу кластерів шляхом повільного потоку газів у молекулярному жмуті, що виходить через малі отвори (Кнудсенова ефузія)		
5	Конденсація на вуглецевій плівці пари металу (або речовини) в середовищі інертного газу		
6	Випаровування металу в атмосфері інертного газу за умов малого тиску		
7	Детонаційне напорошення — дисоціація металевого з'єднання і утворення пересиченої пари металу, що конденсується в об'ємі інертного газу, методом ударної хвилі (в рурі)		
8	Термічний розклад солей, неорганічних і органічних сполук		
9	Осадження в розчинах, електролітичне осадження		
10	Електродугове легування поверхні		
11	Механоактиваційне оброблення; механічне диспергування у високоенергетичних, ультразвукових млинах		
12	Йонноплазмове напорошення		
Сучасні технології одержання ДС			
№	Назва технології	№	Назва технології
1	Газофазна синтеза	8	Компактування нанопорошків
2	Термічне розділення і відновлення	9	Активація і наноструктурування поверхні
3	Механосинтеза	10	Йонна імплантація
4	Плазмохімічна синтеза	11	Епітаксія тонких плівок
5	Керована кристалізація з аморфного стану	12	Осадження в колоїдних розчинах
6	Інтенсивна пластична деформація	13	Детонаційна синтеза і електровибух
7	Високошвидкісний гарт з рідинної фази	14	Самозбережна високотемпературна синтеза

Цікаво також перевірити, чи виконуються основні закони термодинаміки в нанотермодинаміці. Тобто існує необхідність у перевірці чи формулюванні основних нових законів і постулатів наноте-

рмодинаміки з точки зору змінного розміру системи. Виникають нові цікаві питання, які потребують відповіді: *чи можна створити «ідеальний розмірний рушій», який його розмірний цикл і ККД, яка розмірна залежність теплоємності наносистеми і багато інших запитань.*

Першим, хто звернув увагу на проблему розмірної залежності властивості фази, можна вважати Д. Гіббса, в зв'язку з тим, що він запропонував концепцію розділової поверхні між фазами, що має натяг і відмітив, що поверхневий натяг стає залежним від кривини поверхні фази [40, 41]. Тому можна вважати, що започаткував нанотермодинаміку саме Гіббс. Однак розроблений ним термодинамічний апарат працює лише для відкритих систем, в той час як у багатьох випадках наносистеми можуть бути ізольованими, отже закритими системами. Ізольованість реальних ДС може бути обумовлена також повільними процесами дифузії в об'ємних матеріялах. В зв'язку з цим *виникла необхідність модифікувати такі фундаментальні для термодинаміки правила як правила фаз тощо [42].*

Застосування термодинамічного наближення має сенс, коли кількість атомів в досліджуваній системі є «великим». Дамо відповідь, чи можна вважати наносистему «великою» для використання термодинаміки? Необхідно також подивитися на визначення «температури» T . Більшість робіт за темою «нанотермодинаміка» припускають, що температура є чітко визначеною в межах, наприклад, наночастинки або іншої наносистеми. Таке припущення є спірним. Температура об'єкту однозначно визначається у випадку макроскопічних систем. Квантова фізика стверджує, що не можна визначити однозначно температуру індивідуального атома або простої молекули. Тому *виникає питання про геометричну межу між температурними зонами, в яких температура «визначається» і «не визначається».* Існують два загальноприйняті підходи до цієї проблеми: з позицій просторових температурних флюктуацій і з позицій визначення локальної температури. Розглянемо ці два підходи.

Проблема теплових флюктуацій. Термодинаміка дає макроскопічний опис матеріялу в стані термодинамічної рівноваги, визначеному в об'ємі, де теплові коливання є «малими». Розглянемо куб (об'єм якого дорівнює L^3), що містить n атомів в одиниці об'єму. Відносна температурна флюктуація в межах такого куба — $\delta T/T \approx (nL^3)^{-1/2}$ або $L \approx (\delta T/T)^{-2/3} n^{1/3}$ [43]. Припустимо, що температура всередині такої системи є постійною і однаковою, якщо вона коливається в межах одного відсотка — $10^{-2}T$. У твердих тілах і рідинах $n \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$; тому легко одержати оцінку $L \approx 5 \text{ нм}$.

Проблема визначення локальної температури. У термодинаміці температура є основним параметром, що характеризує стан рівноваги системи. За класичною фізикою в макросистемі легко визначити температуру. Водночас розмір області, де може бути визначе-

на локальна температура, повинен бути досить точним. Виникає питання якого саме розміру така область, вона нанометричної довжини чи є більшою? Розглянемо це питання у рамках розмірних термальних рухів [44].

Означення локальної температури пов'язано з середньою енергією системи атомів або молекул системи. Можна виділити такі основні означення локальної температури.

Перше означення використовується у молекулярній динаміці. В цій методі розраховуються положення та швидкості кожного атома в кожний часовий період. Потім визначається середня кінетична енергія $\langle E_k \rangle$ за M часових кроків. M має бути достатнім для того, щоб статистично результат був достовірним, середнє по ансамблю співпадає з середнім по часу. Такі розрахунки є класичними і не враховують квантові аспекти. Температура визначиться зі співвідношення $\langle E_k \rangle = \langle mv_i^2 \rangle / 2 = 3kT/2$; тут m — маса атома; v_i — швидкість i -го атома. Знайдена таким чином температура є локальною, на один атом.

Друге наближення базується на квантовій механіці. Колективний рух атомів описується за допомогою фононного моделю. Фонони характеризуються коливаннями, що залежать від поляризації і хвильових векторів. Після процедури усереднення за всіма хвильовими векторами і за поляризаціями, можна одержати середню енергію коливання і знайти середню кінетичну енергію на атом і відповідну температуру.

За високих значень T (вище за характеристичну Дебайову температуру), класичне і квантове рівняння дають однакові результати. За температур, нижчих або рівних Дебайовій температурі (що для деяких систем є недалекою від кімнатної температури), обидва означення, на жаль, дають різні значення локальної температури T , оскільки середні кінетичні енергії руху атомів відрізняються.

Серед цих означень коректне означення залежить від розміру області, де визначена температура. Класичне означення є повністю локальним. Згідно нього температура може бути визначена для кожного атома. З квантово-механічного означення масштаб довжини визначається за допомогою довжини вільного пробігу фонона, дифузійну довжину l_ϕ . Якщо просторова область характеризується різними температурами, то розподіл фононів буде різним (одна область визначається одним розподілом фононів). Отже, характерний розмір локальної області за певної фіксованої температури повинен бути більшим за дифузійну довжину фонона. Водночас ця довжина є функцією частоти фонона. Фонони з маленькою частотою мають великі довжини вільного пробігу, фонони з великою частотою мають менші довжини вільного пробігу. З цієї, квантової точки зору температура не може визначатися для одного атома. Вона може бути визначена лише для локальних просторових областей з довжинами, більшими за l_ϕ . Для великих температур довжина вільного

пробігу l_{ϕ} обумовлена так званими «процесами переносу». У такому випадку l_{ϕ} є обернено пропорційною до температури: $l_{\phi} \propto T^{-1}$. Для багатьох матеріалів за кімнатної температури значення l_{ϕ} знаходиться в нанометричних межах [45]. Наприклад, для NaCl $l_{\phi} \approx 2,3$ нм, для кварцу $l_{\phi} \approx 4,0$ нм.

Питання розмірів є важливим для статистичної теорії зіткнень [43,45]. Остання розглядається для розмірів системи, більших за характерний розмір $D_{\text{зт}}$ за умов, коли параметер $\eta = \exp(-l_{\phi}/D_{\text{зт}})$ є малим. Якщо обрати для оцінки $\eta = 10^{-2}$, то такий критерій виконується, коли $D_{\text{зт}} = 5l_{\phi}$. Візьмемо для оцінки $l_{\phi} \approx 3$ нм. Звідси маємо $D_{\text{зт}} = 15$ нм. Іншими словами *система, що має характеристичні розміри, менші за 1–10 нм, може розглядатися як система у не термодинамічному режимі, коли починають суттєво діяти квантово-механічні властивості.*

Проблема фазового переходу першого роду. Подібні міркування можна застосувати до фазових переходів. Дійсно, *звичайне поняття фазового переходу втрачає свій сенс для наносистем, тому що перші похідні від зміни Гіббсової енергії змінюються неперервно, без стрибків.* Зокрема, у разі фазового перетворення першого роду в наносередовищах (системах малих розмірів L), наявність температурної флюктуації означає, що перетворення відбувається не при певній фіксованій температурі, а в температурному інтервалі δT . Нагадаємо, що в теорії фазових переходів у макроматеріалах температура завжди розглядається як температура теплової ванни, яка є фіксованою. Як наслідок наявності флюктуацій, ми приходимо до висновку, що поняття фазового переходу першого роду зникає у наносвіті.

Таким чином, локальні флюктуації температури і «невдала» загальноприйнята концепція фазових переходів у нанотермодинаміці — два наслідки однієї причини: обмеженого об'єму наносистеми і обмеженої кількості атомів у наносистемі. Якщо наносистема знаходиться у термічній ванні з поганим тепловідведенням, виникне проблема з температурою: температура вже не буде температурою термальної ванни, як то є у класичній термодинаміці. Наразі не має способу вирішення цієї важливої проблеми.

В нашій наступній аналізі припускається, що концепцію температури можна застосовувати, коли розміри систем, що розглядатимуться, будуть більшими за 5 нм. Остання цифра означає, що кількість атомів у конденсованій наносистемі має бути більшою за 1000.

2.2.2. Квантово-механічні оцінки оптичних властивостей ДС. В умовах ДС відбувається зниження ефективної розмірності системи, і як наслідок цього відбувається значна зміна законів дисперсії квазічастинок у таких системах. В експериментах спостерігається велика рухливість у ДС-гетероструктурах, квантування провідності за Голлом тощо.

Стан електрона або іншого точкового заряду в ДС-середовищі може характеризуватися дискретними числами. Кількісний квантовомеханічний розрахунок енергетичного спектру і хвильових функцій в ДС є ускладненим. Основні труднощі пов'язані зі складним характером граничних умов і невизначеністю самоузгодженого потенціалу в наносистемі, який має нижчу симетрію, ніж у масивному зразку. Водночас обмеженість руху електрона в ДС призводить до особливостей електронних станів незалежно від конкретних умов на межах ДС та виду потенціальної енергії взаємодії всередині ДС.

Сферична система, тобто наночастинка за розміром порядку нм, є типовим прикладом обмеженого середовища. Так, наприклад, можна говорити про підняття мінімуму енергії електронів у частинці у порівнянні з мінімумом у масивному кристалі на величину порядку $\hbar^2/6mR^2$, де \hbar є Планковою сталою, m є ефективною масою електрона (точкового заряду); R — радіус наночастинки. Це впливає з принципу Гайзенбергової невизначеності для проекції імпульсу на вісь x : $\Delta p_x \Delta x \sim \hbar$ або $\Delta p_x \sim \hbar/R$. За формулою зв'язку енергії руху, що припадає на вісь x , та проекцією імпульсу на цю ж вісь, — $E_x = p_x^2/2m$, — одержуємо оцінку для мінімуму енергії: $E_x \sim \hbar^2/2mR^2$. Для $R = 5$ нм $E_x \approx 0,02$ еВ.

Іншим прикладом сферично-симетричної ДС є квантова точка [5, 33], яка може розглядатися як позбавлений ядра штучний атом, що описується потенціальною ямою і обмежує рух електронів за всіма просторовими напрямками. Електрони квантової точки збирають негативний заряд і набувають властивості стоячої хвилі де Бройля.

Одним з прямих й найбільш очевидних наслідків скінченності названих ДС є зсув в оптичному вбиранні (розсіянні) і випромінненні світла. Крім того, дискретний або квазидискретний характер спектру приводить до різних резонансних явищ під час проходження світла через ДС (табл. 1). Розглянемо це на прикладі напівпровідників (рис. 1).

З рисунку 1 бачимо, що в об'ємному середовищі вище певного по-

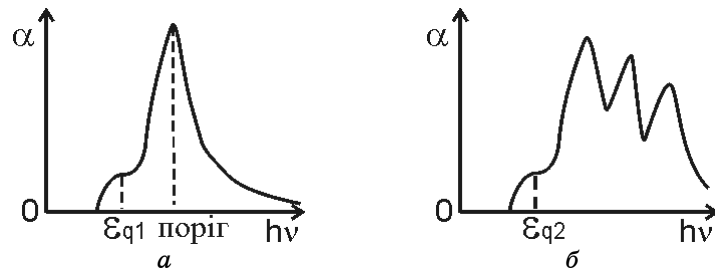


Рис. 1. Якісна залежність коефіцієнта вбирання α світла від інтенсивності падаючого випроміннення ($\epsilon_{q1} \neq \epsilon_{q2}$): *а* — для масивного гомогенного зразка; *б* — для ДС ($\epsilon_{q1} < \epsilon_{q2}$).

рогового значення енергії є область сильного вбирання, після якої вбирання зменшується. До тих пір поки частота світла відповідає умові $\nu < \varepsilon_{q1}/h$ (де ε_{q1} є шириною забороненої зони), вбирання відсутнє. Але коли частота падаючого фотона є великою, $\nu \geq \varepsilon_{q1}/h$, вбирання швидко зростає на декілька порядків, що пов'язано в першу чергу з тим, що фотон передає власну енергію електронам валентної зони, переводячи останні до зони провідності (міжзонне вбирання світла з утворенням пари електрон–дірка). Теорія міжзонного вбирання електромагнетної хвилі в об'ємному середовищі визначає енергетичний спектр електрона у періодичному полі кристалу за допомогою розв'язку Шрединґерового рівняння й досить повно описує оптичні властивості матеріалів. Водночас у ДС спостерігається зсув основного максимуму вбирання світла і наявність додаткових піків, що пояснюється не наявністю просторових неоднорідностей в ДС, а дискретними переходами електронів з основного валентного рівня до збуджених станів і наявністю донорів у наносередовищі [46–48]. В результаті в ДС і, зокрема, в наночастинці залежність коефіцієнта вбирання може ставати немонотонною, осциляційною (рис. 1, б).

Для якісного пояснення такої оптичної властивості скористаємось розв'язком відомої з квантової механіки задачі знаходження електрона у нескінченій потенціальної ямі [49, 50]. Для пояснення поведінки електрона і дірки в нанокристалі розглянемо квантово-механічну задачу знаходження точкового заряду масою m у сферично-симетричній потенціальної ямі, де потенціальна енергія взаємодії всередині кристалу дорівнює нулю $U(r) = 0$ для $r < R$, а на межі для $r = R$ $U = \infty$. Можна припустити, що внутрішня частина нанокристалу є суцільним середовищем (не має інших пар електрон–дірка) і поверхня нанокристалу є фактично стінкою, так що електрон і дірка залишаються всередині кристалу.

Підстановка таких умов до стаціонарного Шрединґерового рівняння дає для хвильової функції Ψ відповідний вираз:

$$\Phi'' + k^2\Phi = 0, \quad \Psi = \Phi/r, \quad k = 2\pi(2mE)^{1/2}/h.$$

Розв'язок цього рівняння з врахуванням скінченності функції Ψ в нулі і межових умов у точці $r = R$ дає аналітичний вираз для хвильової функції Ψ і енергетичного спектру E у s -станах (коли орбітальне квантове число $l = 0$):

$$E_n = h^2 n^2 / (8mR^2), \quad \Psi = (2\pi R)^{-1/2} \sin(n\pi r/R)/r, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Одержаний розв'язок (1) якісно характеризує оптичні властивості наночастинки. Так, якщо розмір нанокристалу зростає, енергія вбирання ΔE_n зменшується; по-друге, можна бачити дискретність рівнів енергії, хвильовий профіль розв'язку для функції Ψ . Остання

особливість приведе до пояснення нової властивості ДС — осциляційний характер коефіцієнта вбирання α , який знаходиться квантово-механічним усередненням за функціями стану Ψ (рис. 1, б). Більш точна аналіза потребує врахування енергій збуджених екситонних станів, енергію поляризації частинки точковим зарядом. В науковій літературі розглядаються більш складні моделі квантово-механічних властивостей ДС [33].

Отже, актуальним є питання про нові неочікувані квантові властивості ДС, особливо за кімнатної температури. Наприклад, у нанофотоніці інтенсивно вивчаються наночастинки ArGa, Ga, CdSe, які розглядаються як системи для майбутніх інформаційних технологій (для гнучких і пласких телевізорів і моніторів) завдяки малої енергії активації процесів фазових перетворень і унікальним оптичним властивостям ДС [50–55].

2.2.3. Термодинамічні оцінки аномальних структур і фаз у ДС.

Останніми роками велике наукове і технологічне значення має питання про утворення нової фази в наносистемах — зародкування в просторово обмеженому середовищі. Електроннографічне дослідження плівок Ta, Nb, W, Mo показує ГЦК-структуру з середнім розміром 5–10 нм замість звичної ОЦК-структури [55–57]. В плівках Re, W, Mo, Cr знайдені метастабільні фази із структурою типу β -W [58]. Тонкі шари W, Mo, Ta утворюють аморфну фазу [55, 59]. Аморфна фаза спостерігалася також у малих частинках Fe, Cr [19], які в звичайних умовах в масивних зразках мають ОЦК- і ГЦК-структури. Пояснення таких аномальних фаз базується на розмірному ефекті.

Нашу подальшу аналізу буде засновано на простих ідеях, які необхідно врахувати в термодинаміці й кінетиці перетворень наносистем. Для прикладу ми розглянемо випадок наночастинок. По-перше, поява «аномальних» метастабільних фаз у малих системах пов'язана зі зміною умов фазової рівноваги — розмірний ефект. В об'ємному матеріалі стабільна фаза (скажімо, фаза 1) це та, у якої менша енергія (Гіббсів потенціал на одиницю об'єму) g : $g_1 < g_2$. Індеси 1 і 2 відносяться до фази 1 і фази 2 відповідно. В наночастинці необхідно врахувати наявність поверхонь і поверхневих енергій фаз (на одиницю площі) σ_1 і σ_2 . Вираз для Гіббсового потенціалу наносистеми запишеться наступним чином: $G_1 = 4\pi R^3 g_1/3 + 4\pi\sigma_1 R^2$ для фази 1 і $G_2 = 4\pi R^3 g_2/3 + 4\pi\sigma_2 R^2$ для фази 2 (рис. 2). Тут частинки вважаються сферичними. За рахунок різниці внеску від поверхневої енергії нанофаз рівноважні умови можуть бути змінені так, що метастабільна (із звичної точки зору) фаза 2 стає стабільною з енергетичних міркувань — $G_1 > G_2$: $g_1 + 3\sigma_1/R > g_2 + 3\sigma_2/R$. Фаза 2 стає енергетично вигідною для розмірів $R < R^* = 3(\sigma_1 - \sigma_2)/(g_2 - g_1)$, причому:

$$g_1 + 3\sigma_1/R^* = g_2 + 3\sigma_2/R^*. \quad (2)$$

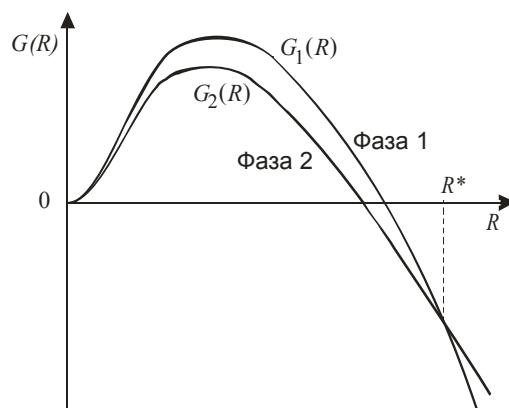


Рис. 2. Якісна демонстрація розмірного ефекту на зміну умов рівноваги і стабільності фаз. R^* — критичний розмір, коли метастабільна фаза 2 стає стабільною за умов зменшення розмірів системи.

Тут величина R^* — критичний розмір всієї системи, що перетворюється з фази 1 у фазу 2 й навпаки. Отже, зменшення розміру системи може призводити до ситуації, коли фаза з меншим поверхневим натягом стає вірогіднішою і стабільною. Тому, обмеження розміру системи є головною причиною конкуренції і утворення метастабільної фази замість стабільної.

Прикладом розмірного ефекту можуть слугувати плівки тяжко-топких Mo, W, які в масивних зразках мають ОЦК-структуру. При малих розмірах 50–100 Å в плівках цих металів з'являється ГЦК-фаза [55–59]. Електроннографічні методи дозволяють стверджувати, що ДС рідкісноземельних металів Y, Gd, Tb, Ho, Tm мають ГЦК-структуру замість ГЦУ (як то для масивних кристалів) [19].

Другий аргумент, який стає важливим для наносистем, але зазвичай не розглядається, пов'язаний з утворенням зародка нової фази усередині іншої фази (нуклеація або зародкування). Останні досягнення диференціальної сканувальної калориметрії [60, 61] дозволяють у деталях прослідити за початковими стадіями фазових перетворень у твердих матеріалах, у тому числі за утворенням і зростанням зародків. При фазоутворенні розміри критичних зародків новоутворених фаз мають той же порядок величини, що і самі частинки. Цей факт має істотно змінити термодинаміку розпаду у наносистемах. Зародкування призводить до появи нової поверхні і відповідної поверхневої енергії σ_{12} ($\sigma_{12} \neq \sigma_1$, $\sigma_{12} \neq \sigma_2$). Конкуренція між об'ємною рушійною силою і поверхневою енергією зародка і всієї наносистеми призводить до наявності максимуму ΔG^* в залежності зміни енергії системи від розміру зародка (бар'єр зародкування). При цьому розмір критичного зародка не співпадає з критичним розміром всієї системи (рис. 1). Якщо значення ΔG^* є дуже

великим у порівнянні з енергією теплових флюктуацій kT , то фазове перетворення стає неможливим.

Ефект виснаження. Розглянемо тепер третій фактор — ефект виснаження, питання стехіометрії нової і батьківської фаз. Для прикладу ефекту виснаження, оцінимо критичний розмір ДС для топлення, кристалізації або іншого фазового переходу першого роду на підставі закону збереження речовини. Зауважимо знову, що критичний розмір системи не співпадає з критичним розміром нової фази [62–64].

Розглянемо двокомпонентну ізольовану наночастинку: нехай C_0 — мольна частка компонента B (концентрація) в частинці до зародкування; C_n — стехіометрія або концентрація компонента B у новій фазі. Припустимо, що стехіометрія нової фази має відрізнятися від складу початкової фази ($C_n \neq C_0$). Надалі початкову фазу будемо називати також батьківською або материнською фазою. Нехай N і N_n — число атомів у початковій і новій фазах відповідно. Мінімальний об'єм N^* такої системи, в якій може з'явитися один зародок нової фази критичного розміру N_n^* , може бути обчислений із закону збереження речовини: $C_0 N^* = C_n N_n^*$. Якщо утворюється зародок нової фази, то виникає необхідність «зібрати» атоми сорту B із середини області початкової фази, що оточує сам зародок. В сферичному випадку остання умова дає оцінку для знаходження кількості атомів N і радіуса R частинки. Значення N і розмір R не мають бути менші за

$$N^* = N_n^* C_n / C_0, \quad R^* = \left\{ \frac{(n_1 C_n)}{(n C_0)} \right\}^{1/3} r_{\text{кр}} \quad (3)$$

відповідно. Тут n і n_1 — атомові густини (на одиницю об'єму) в початковій і новій фазах відповідно; $r_{\text{кр}}$ — радіус критичного зародка нової фази. Нуклеація і фазовий перехід стають неможливими для розмірів частинки $R < R^*$ та/або $N < N^*$.

Тому в багатоконпонентних системах ефектом збіднення (або виснаження) початкової фази під час нуклеації та росту в нанооб'ємах не можна нехтувати. Звичайно, вищенаведені міркування не є строгими, оскільки залежність критичного розміру від розміру ДС не врахована.

Вплив розміру ДС на температуру фазового переходу. Часто під час дослідження структури плівок виявляються високотемпературні фази навіть за кімнатної температури. Наприклад, у плівках берилію спостерігається високотемпературна β -фаза Ве, у плівках кобальту — β -фаза Со (ГЦК-структура) [19, 65].

В роботі [66] було досліджено зміну температури топлення $T_{\text{топ}}$ залежно від розміру частинок. Пари бismуту і цини конденсувалися на скляній пластині у вакуумі так, щоб товщина конденсату змінювалася східчасто. Далі створювався градієнт температури, і на

кожній сходинці фіксувалася межа розтоплення, яка рееструвалася по стрибку оптичної густини. Одержана експериментально залежність $T_{\text{топ}}$ для Bi та Sn виявилася обернено пропорційною середньому розміру R частинок:

$$T_{\text{топ}} = T_{\text{топ},\infty} \{1 - \beta_i / (2R)\}, \quad (4)$$

де $T_{\text{топ},\infty}$ — температура топлення масивного металу, індекс $i = \text{Bi}, \text{Sn}$ відповідає елементу ($\beta_{\text{Bi}} = 4,73 \cdot 10^{-5} / T_{\text{топ},\infty}$, $\beta_{\text{Sn}} = 2,6 \cdot 10^{-5} / T_{\text{топ},\infty}$), величина R вимірюється в Å . Як ми побачимо далі залежність $T_{\text{топ}}$ від розміру може бути одержана теоретично. Починаючи з теоретичної роботи Павлова 1909 року, було створено різні моделі для того, щоб описати зміну температури топлення з радіусом частинки [67–73]. Однак, більшість названих моделей підходять для чистих речовин.

Одержуємо залежність (4) для наночастинок за допомогою побудови термодинамічного моделю топлення бінарної наночастинок, що створена ідеальним розчином [74].

Термодинамічний модель топлення бінарної наночастинок, що створена ідеальним розчином. Основні міркування будуть побудовані на обчисленні зміни температури для ізобарної Гіббсової енергії (Гіббсів потенціал на один атом) $g(T)$ для фаз, що перетворюються. Нехай N — кількість атомів у бінарній наночастинок. При сталій температурі T повну Гіббсову енергію частинки з N атомів можна знайти як:

$$Ng = Ng_{\infty} + \eta N^{2/3} \sigma, \quad (5)$$

де η — геометричний множник, що залежить від форми частинки, σ — поверхнева енергія, що припадає на один атом. Величина $\eta N^{2/3}$ дорівнює числу поверхневих атомів. Для більшості неорганічних матеріалів, σ залишається сталою, коли температура T змінюється [75]. g і g_{∞} — енергії, що припадають на один атом у частинці та в масивному матеріалі відповідно.

Застосуємо рівність (5) до бінарних сумішей. Енергія бінарної механічної суміші визначається як [74, 76]

$$g_{\text{зм}} = C_1 h_1 + C_2 h_2 - T(C_1 s_1 + C_2 s_2), \quad (6)$$

де C_i — атомові концентрації елементів; h_i і s_i — відповідні ентальпія і ентропія (індекси $i = 1, i = 2$ вказують на сорти атомів). Змішування викликає збільшення ентропії через конфігураційну ентропію змішування $\Delta s_{\text{зм}}$: $\Delta s_{\text{зм}} = -k(C_1 \ln C_1 + C_2 \ln C_2)$.

Густина енергії $g_{\text{ід}}$ ідеального розчину задається як

$$g_{\text{ід}} = g_{\text{зм}} - T \Delta s_{\text{зм}}, \quad g_{\text{ід}} = C_1 \mu_1 + C_2 \mu_2.$$

Хемічні потенціали компонентів μ_i можуть бути представлені формулою: $\mu_i = h_i - Ts_i - kT \ln C_i$.

Якщо вважати, що немає сегрегації на поверхні, густина вільної Гіббсової енергії бінарної наночастинки задається через густину Гіббсового потенціалу $g_{\text{ід}}$ і $g_{\text{пов}}$ всередині і на поверхні частинки відповідно:

$$g_{\text{част}} = g_{\text{ід}} + g_{\text{пов}} = g_{\text{ід}} + C_1 g_{\text{пов},1} + C_2 g_{\text{пов},2}. \quad (7)$$

Запишемо останній вираз через хемічні потенціали компонентів:

$$g_{\text{част}} = C_1 \mu_{\text{част},1} + C_2 \mu_{\text{част},2}, \quad (8)$$

$$\mu_{\text{част},i} = \mu_i + g_{\text{пов},i}. \quad (9)$$

Нехай $C_1 = C$ і $C_2 = (1 - C)$. Тоді формули (5)–(9) перепишуться так:

$$Ng_{\text{част}} = C(N\mu_1 + \eta N^{2/3} \sigma_1) + (1 - C)(N\mu_2 + \eta N^{2/3} \sigma_2) \quad (10)$$

або

$$Ng_{\text{част}} = Ng_{\text{ід}} + \eta N^{2/3} \sigma(C), \quad (11)$$

$$\sigma(C) = C\sigma_1 + (1 - C)\sigma_2. \quad (12)$$

З формули (11) можна бачити, що енергія на атом у наночастинці завжди більша за відповідну енергію в об'ємному матеріалі ($\sigma(C) > 0$).

Розглянемо фазовий перехід рідина–тверде тіло. Введемо позначення для енергії рідкої фази $g_{\text{рід}}(T)$ та енергії кристалічної фази $g_{\text{тв}}(T)$ (рис. 3). Індокси «рід» і «тв» посилаються на тверду і рідку фази відповідно.

Поблизу температури топлення $T_{\text{топ}}$, що набагато вище Дебайової температури твердого тіла, питома тепломісткість є приблизно постійною. Для об'ємних матеріалів маємо [77]:

$$(g_{\text{рід}} - g_{\text{тв}})_{\infty} = D - KT, \quad (13)$$

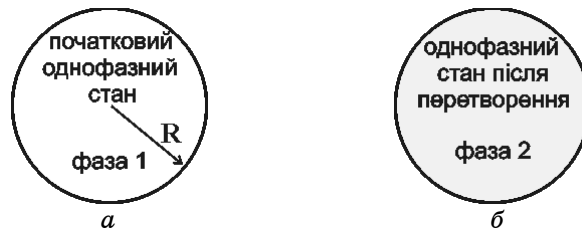


Рис. 3. Зображення наночастинки до топлення (а) і тієї ж частинки після топлення (б).

де D і K — сталі для даного матеріялу. Індекс ∞ вказує, що ми маємо справу з дуже великими матеріялами, тобто з R , набагато більшим, ніж міжатомова віддаль. В рівності (13) відношення D/K є об'ємною температурою топлення і D — питома теплота топлення. Беручи до уваги роль твердої і рідкої фаз у рівності (11), одержуємо зміну вільної Гіббсової енергії (6) для бінарної частинки з N атомів на випадок топлення:

$$N(g_{\text{част,тв}} - g_{\text{част,рід}}) = N(g_{\text{ід,тв}} - g_{\text{ід,рід}}) + \eta N^{2/3}(\sigma_{\text{тв}}(C) - \sigma_{\text{рід}}(C)). \quad (14)$$

Підставивши вираз (13) в формулу (14), одержуємо:

$$N(g_{\text{част,рід}} - g_{\text{част,тв}}) = N\{C(D_1 - K_1 T) + (1 - C)(D_2 - K_2 T)\} + \eta N^{2/3}\{C(\sigma_{1,\text{рід}} - \sigma_{1,\text{тв}}) + (1 - C)(\sigma_{2,\text{рід}} - \sigma_{2,\text{тв}})\}, \quad (15)$$

або

$$N(g_{\text{част,рід}} - g_{\text{част,тв}}) = CN(g_{\text{част,рід}} - g_{\text{част,тв}})_1 + (1 - C)N(g_{\text{част,рід}} - g_{\text{част,тв}})_2. \quad (16)$$

Точка топлення визначається з критерію топлення, коли енергії різних станів стають еквівалентними:

$$N(g_{\text{част,рід}} - g_{\text{част,тв}}) = 0. \quad (17)$$

Для моноатомової речовини $C = 0$ або $C = 1$. За умови температурної залежності (13) і критерію топлення (17) одержуємо з формули (16) або (15) вираз для температури топлення $T_{\text{топ}}$:

$$T_{\text{топ}} = T_{\text{топ},\infty} - \eta(\sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{рід}})/(KN^{1/3}) = T_{\text{топ},\infty}\{1 - \beta/(2R)\}, \quad (18)$$

де $T_{\text{топ},\infty}$ — об'ємна температура топлення матеріялу. Величина $(\eta/N^{1/3})$ є пропорційною до співвідношення поверхневих атомів до атомів усередині речовини. Для неорганічних матеріялів β є додатнім. Оцінки дають значення β в межах від 0,4 до 3,3 нм [70]. Як бачимо теоретична формула (18) за моделю авторів відповідає експериментально одержаним залежностям (4).

Ізольовані наночастинки і тонкі плівки. Ізольовані наночастинки і тонкі плівки є найбільшими класами нанооб'єктів, що аналізуються фундаментальною наукою і є необхідними і важливими для потреб багатьох галузей виробництва. Наночастинки не завжди є однорідними. У багатьох випадках вони складаються з однієї основної фази, що оточена іншою фазою, оболонкою частинки (наприклад, оксидом [78] або у вигляді металевого ядра в іншій металевій оболонці [79]). Також помічено, що деякі метастабільні фази є стійкими, коли вони оточені іншою оболонкою [80]. При деяких обставинах, структури

типу ядро–оболонка з'являються безпосередньо [79], у інших випадках вони з'являються під час перемішування [81].

В роботі [82] вивчено зміну температури топлення частинок у широкому інтервалі розмірів і знов одержано аналогічний результат — зниження температури топлення цини із зменшенням розміру частинок. Такий ефект був знайдений також у частинках Au [83]. В експериментальній роботі [84] одержано, що із зменшенням розміру температура поліморфного перетворення α -фази заліза в β -фазу зменшується із зменшенням розміру частинок.

Встановлено, що, якщо частинка не є сферичною (подібно металам, зануреним у полімери або інші матеріали), то зниження точки топлення може бути меншою або більшою, ніж для сферичної частинки, залежно від її форми і навколишнього хемічного середовища частинки [79, 85].

Зниження температури топлення із зменшенням товщини спостерігається і для суцільних плівок (див. посилання в монографіях [10, 86]).

2.2.4. Проблема опису, побудови і експериментального одержання нанофазових діаграм бінарних систем. В основному експериментальне і теоретичне дослідження впливу розміру на фізику процесів у ДС виконано для чистих матеріалів. Ситуація залишається невирішеною для випадку стопів і сумішей ДС. Зокрема, не висвітлюються питання розчинності компонентів і відповідних діаграм стану наночастинок. Лише в останні роки з'явилися експериментальні і теоретичні роботи, присвячені детальній аналізі діаграм стану ДС бінарних стопів.

У випадку композитних наносистем фазова діаграма може відрізнятися від відповідної об'ємного матеріалу [7, 87]. У зв'язку з тим, що фізико-хемічні властивості наносистем залежать також від складу речовини, підвищується інтерес до аналізу фазових діаграм наноматеріалів і, зокрема, багатокомпонентних наночастинок і плівок.

Сучасні можливості з синтезу наночастинок і наноплівок є такі, що стає можливим досліджувати їх фізичні та хемічні властивості [88]. Але, незважаючи на такий інтерес, *фазові діаграми наноструктур та їх особливості залишаються далекими від повного розуміння.*

В роботі [7] автори використовують методу геометричної термодинаміки для опису еволюції діаграм стану двокомпонентних стопів. Як приклад були обрані стопи Bi–Sn (евтектична діаграма) і Bi–Pb (евтектика з перитектикою), які конденсувалися у вигляді плівок. Концентрація плівки безперервно змінюється від точки до точки і визначається кількістю компонентів і геометрією розташування джерел і підложжя [89]. Ці дослідження показали, що при товщині плівок стопів Bi–Pb 32, 20 і 10 нм пониження евтектичної температури складає 5, 10 і 18 К відповідно. Незважаючи на деякі протиріччя між презентованими рисунками для фазових діаграм (рис. 4, а) і

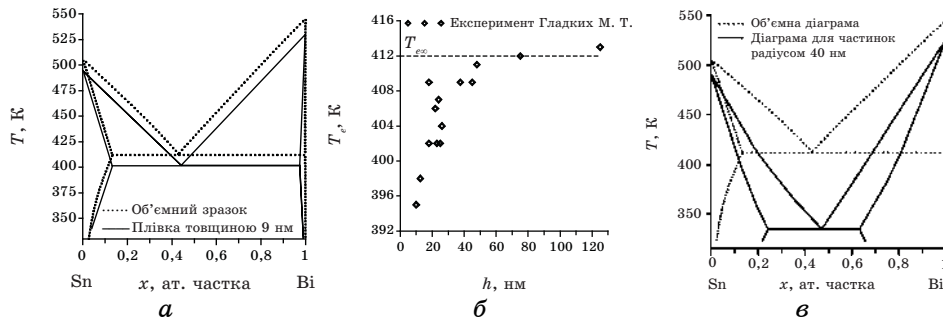


Рис. 4. Експериментально одержана фазова діаграма наноплівки бінарної системи Bi–Sn [7, 16, 89] (а); експериментальні точки евтектичної температури T_e наноплівки системи Bi–Sn (позначено символом \diamond) у порівнянні з евтектичною температурою $T_{e\infty}$ нескінченного стопу (пунктирна горизонтальна лінія) [7, 16, 89] (б); результати інших експериментальних досліджень для наночастинок системи Bi–Sn [90] (в).

для зміщення точок евтектики одного і того ж стопу (рис. 4, б), можна стверджувати, що для товщини меншої ніж 50 нм спостерігалось зниження температур евтектики, ліквідусу і солідусу, тобто зсув діаграми у бік більш низьких температур (рис. 4).

В роботах [91, 92] вивчалися 55–1000-атомові кластери металів методом молекулярної динаміки. Диференціюванням діаграм залежності повної енергії кластера від температури T можна одержати залежність теплоємності від температури. Одержана таким чином залежність теплоємності від температури має максимуми, зміщені по відношенню до масивного кристалу (приблизно в два рази) у бік менших температур. Крім того, спостерігається бістабільність структур щодо твердої чи рідкої фази для наночастинок з кількістю атомів, меншою за 850 атомів.

Аналогічні результати були одержані в теоретичних роботах [70, 87], де аналізувалася фазова діаграма: ліквідус–солідус для бінарної системи з повною розчинністю компонентів. Добре відома лінозоподібна форма діаграми («сигара») на площині: температура–концентрація опускалася вниз до менших температур. На жаль названі автори одержали цей результат формальною заміною в термодинамічній моделі температури топлення на температуру топлення, що залежить від розміру (14).

Виходячи з вищенаведених результатів різних авторів можна зробити висновок про те, що температура топлення не дуже малих частинок аж до розмірів 100 нм не суттєво відрізняється від температури топлення масивного кристалу.

Зсув границь розчинності в ДС. В роботі [93] проведено експериментальне дослідження розчинності в тонких плівках розчину заміщення елементів з ГЦК-структурами на прикладі Ag–Cu (для за-

побігання поліморфного перетворення). Ag і Cu випаровувалися і осаджувалися у вакуумі (10^{-2} – 10^{-4} Па) на вуглецеву підкладку. В електроннографічних дослідженнях плівок стопів Ag–Cu було одержано, що для плівок товщиною 27 нм гранична розчинність міді складала 6 ат.%, а для плівок товщиною 7 нм вона була 15–17 ат.%. Для масивних стопів значення граничної розчинності Cu в Ag складає 0,35 ат.% [92].

Наведений вище розмірний ефект зсуву границі розчинності спостерігався й для стопів Al–Cu, Ag–Ga, In–Au, Fe–Cu [16, 19, 94–95].

Таким чином, проблема фазових перетворень і поведінка ДС є актуальними і потребують більш детальної теоретичної аналізи з метою впровадження узагальненого опису фазових перетворень і порівняння з останніми експериментальними результатами. В останніх роботах авторів було запропоновано опис вищеназваних основних фізичних властивостей, що базується на термодинамічному наближенні. Зокрема, було показано, що для опису фазових перетворень у обмежених багатокомпонентних ДС необхідно враховувати ефективну «область постачання речовини» [20–21, 63]. Відповідний підхід щодо вивчення процесів фазоутворення в твердих наносистемах дозволив описати основні відмінності між фазовими діаграмами для об'ємних і наноматеріалів, пов'язаних з перерозподілом компонентів у багатокомпонентних ДС.

Розглянемо основні результати такого підходу щодо фазових діаграм наносистем.

Фазова діаграма–діаграма розчинності: в чому різниця для наносистем? Згідно з класичною статистичною фізикою, фазові переходи можуть бути точно і строго описані термодинамічно для нескінченної системи. В наносистемі загальна кількість одного з компонентів може бути надто малою для утворення нової фази. Як наслідок останнього, виявляється, що *звичайна мова теорії фазових переходів є непридатною для випадку скінчених систем* [96]. Пояснимо це.

Термодинамічна аналіза показує, що після перетворення багатокомпонентних ДС ми завжди маємо три характерні точки (які відповідають одній коноді) для критерію фазового перетворення: 1) початкова концентрація C_0 як гранична розчинність одного компонента в іншому; 2) концентрація C_p збідненої оточуючої батьківської фази після фазового перетворення; 3) концентрація C_n нової фази як результат фазового переходу. Ці концентрації є різними внаслідок ефекту збіднення і скінченого розміру системи. Тому, коли ДС розпадається на дві різні фази, або коли рідка наночастинка кристалізується, або коли тверда наносистема топиться, рівноважна *фазова діаграма ДС стає не тільки зміщеною, а й розщепленою в порівнянні з фазовою діаграмою для об'ємних матеріалів* [22, 74, 96–98].

Якісно зміщення фазової діаграми переходу рідина–тверде тіло і

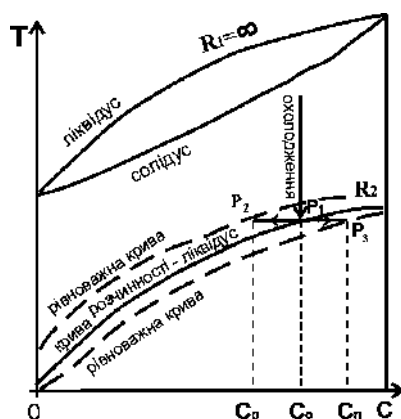


Рис. 5. Діаграма фазового переходу рідина–тверде тіло в об’ємному матеріалі ($R_1 = \infty$). Представлення діаграми T – C для ДС при сталому значенні $R_2 < R_1$ (криву розчинності показано для ліквідусу). Точка P_1 вказує початковий склад C_0 до утворення нової фази, точка P_2 характеризує рівноважний склад C_p після переходу, P_3 показує атомову мольову частку в новій фазі C_n . Конода пов’язує точки P_1 , P_2 і P_3 , що відповідають станам з однаковим значенням Гіббсової вільної енергії і правила важеля для початкової фази і нової двофазної конфігурації (тверде тіло–рідина) [96–98].

ефект виснаження показано (для простоти тільки для ліквідусу) на рис. 5 для випадку топлення ізольованої наночастинки.

Дослідимо рисунок 5 (випадок $R_2 < R_1$). Тут ми починаємо від рідкої наночастинки при високій T , а потім зменшуємо T при фіксованих радіусі R і початковому складі C_0 . Оскільки радіус наночастинки малий, то лінія ліквідусу зміщена в порівнянні з аналогічною в об’ємному випадку. Це досягнуто в точці $P_1(C_0, T)$, коли усередині наночастинки формується твердий зародок нової фази. В звичайних методах фазових діаграм, за фіксованої T , рідка і тверда фази задаються кривими ліквідуса і солідуса. Проте кількість речовини в наночастинці є обмеженою. Отже, відповідна стехіометрія твердого зародку не може бути досягнута. Обчислення Гіббсової вільної енергії показують, що стехіометрія новонародженої твердої фази C_n визначається точкою P_3 відповідної коноди (рис. 5). Водночас рідка частина тієї ж наночастинки (тобто, виснажена початкова фаза після фазового переходу) матиме склад C_p , що визначається за допомогою відповідної точки P_2 кривої рівноваги (рис. 5). Іншими словами, лінія рівноваги P_2P_3 не має кінців на лініях ліквідусу і солідусу, а величини C_p , C_n , C_0 відрізняються.

Якщо температура T зменшується і далі, то одержується петлеподібний роздвоєний шлях (далі просто як петля) (рис. 6). Легко побачити, що лінії ліквідуса і солідуса вказують лише на початок і кінець топлення і кристалізації, але не на проміжні стани двофаз-

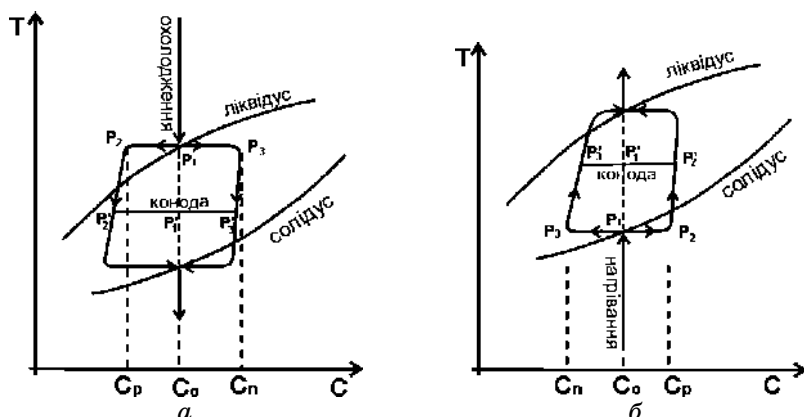


Рис. 6. Представлення процесу кристалізації рідкої наночастинки (а) і топлення твердої наночастинки (б) за фіксованих R і C_0 . Фрагмент кривих солідус і ліквідус однієї наночастинки (а,б). Петлі топлення і кристалізації між солідус і ліквідус показують еволюцію рівноважних складів C_n і C_p відповідних твердих і рідких частин в перетворенні наночастинки [96]. Конода з'єднає точки P_1' , P_2' і P_3' , що відповідають правилу важеля для збереження речовини.

ної рівноваги. Ці проміжні стани показані петлями на рисунку 6 і описують шлях еволюції складів C_0 , C_n і C_p зі зміною температури. Ми побудували лінії співіснування (коноди) при якомусь проміжному T між температурами топлення і кристалізації для того, щоб показати, що *правило важеля для збереження речовини не діє для кривих ліквідус і солідус, але воно працює для точок на петлях: P_1' , P_2' , P_3' .*

Представлені результати теорії мають універсальний характер. Тому було б цікаво дослідити деякі специфічні випадки систем, що матимуть експериментальний інтерес. Можна очікувати адекватність теоретичних результатів експериментальним у випадку ДС, властивості яких суттєво залежать від складу і розміру. В цьому відношенні, ізольовані наночастинки стопів Pb–Bi мають петлювату роздвоєну діаграму і розмірно-індуковану поведінку топлення, що спостерігалось за допомогою просвітнього електронного мікроскопа [99]. Петлі, подібні до представлених, мають місце для розпаду твердої наночастинки [22]. У роботі [100] авторами здійснено відповідну аналізу для наночастинок стопів Cu–Ni, де визначено точки початку процесів топлення і кристалізації.

З попередніх міркувань випливають деякі труднощі, що з'являються при поясненні діаграм стану ДС, а також таких понять як «фазова діаграма», «розчинність». Розчинність (або границі розчинності) і рівноважні концентрації після фазового переходу в

об'ємному матеріалі співпадають [101–103]; тому названа проблема не є очевидною. Наприклад, для випадку топлення і кристалізації вони задаються лініями солідус і ліквідус. В наносистемі це не так: існує різниця між граничною розчинністю одного компонента в іншому і оптимальною концентрацією збідненої батьківської фази після фазового перетворення. Лінії розчинності показують лише початок фазового перетворення в наносистемі і не відповідають правилу важелів для закону збереження речовини. Отже, приходимо до висновку, що *в сучасній науковій літературі, присвяченій дослідженню діаграм ДС, існує неточність, розмитість у визначенні основних понять. Неточність, що склалася у визначенні понять пов'язана з необхідністю врахування скінчених розмірів системи, що перетворюється.* Тому, на нашу думку, виникає необхідність перегляду понять для дослідження наносистем і адаптація до випадків фазових перетворень у ДС.

2.2.5. Розмірно-індукована гістереза фазового переходу першого роду. У багатьох випадках особливо актуальними є завдання відтворення (повторюваності) результатів циклічності (під час зміни температури або тиску), наприклад, для забезпечення функціонування елементів електронної пам'яті [2, 104, 105]. В останніх основним елементом є залізо, а явищем, що застосовується, є магнетна гістереза. Гістереза є притаманною багатьом фізичним системам [106]. Серед ДС, що демонструють гістерезні явища, порошки металевих наночастинок мають особливе значення внаслідок широкого практичного застосування.

Як інший приклад фазового переходу першого порядку, де відбувається розмірно-індуковане явище гістерези, можна згадати так звану капілярну конденсацію [107–109]. Капілярна конденсація — це фазове перетворення в порах або капілярах, які мають важливе значення для розуміння властивостей пористих матеріалів. Воно є фазовим перетворенням обумовленим властивостями поверхні матеріалів, яке супроводжується зміщенням положень кривих фазового співіснування.

Актуальність дослідження фазових перетворень в ДС, що знаходяться в умовах змінної температури або тиску, обумовлюється не тільки з позицій фундаментальних досліджень з фізичного матеріалознавства, а з точки зору геофізики Землі, а саме, необхідністю аналізу кінетичних процесів утворення гірських порід, що відбуваються мільйони років у Земній корі, тектонічному шарі та під час землетрусів [110, 111].

В цьому відношенні можна згадати недавні експериментальні результати американської групи під керівництвом професора Паула Алівізатоса (P. Alivizatos), де спостерігалася петля гістерези для структурного перетворення в нанокристалічній системі CdSe [54]. Автори одержали асиметричну форму петлі гістерези та показали,

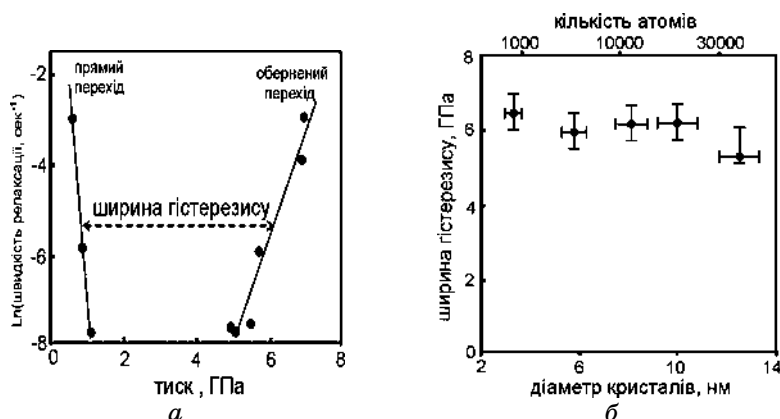


Рис. 7. Залежність ширини петлі гістерези від швидкості релаксації нанодисперсної системи CdSe і прикладених до неї зовнішніх тисків (а); залежність ширини петлі гістерези від розмірів за кімнатної температури і приблизно однакових часах релаксації (швидкостях зміни температур) (б) [54].

що з ростом швидкості циклування ефективна ширина петлі гістерези збільшується (рис. 7).

У роботах [112–115] розглянуто процес циклічної термічної обробки, якому піддається металевий нанопорошок, коли в ДС утворюється нова фаза складу, відмінного від складу початкових частинок. Використання статистичного підходу і нестационарної функції розподілу зародків за розмірами дозволило провести кінетичну аналізу перетворення (що базується на розв'язанні кінетичного рівняння типу 'master equation', подібного до неперервного рівняння Фоккера–Планка) та одержати розмірно-індуковану температурну гістерезу. Цикл за температурою 900 К→1350 К→900 К призводить до петлі гістерези об'ємної частки $\rho = 0.123450$ (рис. 8, а).

Якщо позначити температуру прямого перетворення як T_R , а температуру зворотнього перетворення як T_L , то різниця $\Delta = T_R - T_L$ є ефективною шириною петлі гістерези. Величина Δ залежить від розміру частинок порошку, швидкості зміни температури, механізмів фазового перетворення (рис. 8, б). За достатньо великих швидкостей зміни температури, ширина петлі гістерези є більшою для більших за розмірами нанопорошків і малою для малих частинок і навпаки.

Статистичне узагальнення одержаних результатів (що базувалися на прикладі монодисперсного нанопорошку Fe) дозволило ввести поняття «критичного перегріву» і «критичного переохолодження» та запропонувати відповідні апроксимаційні співвідношення, що зв'язують у неізотермічній постановці розмір нанопорошку, швидкість циклування, параметри системи і ширину й форму розмірно-індукованої кінетичної гістерези об'ємної частки нової фази [116].

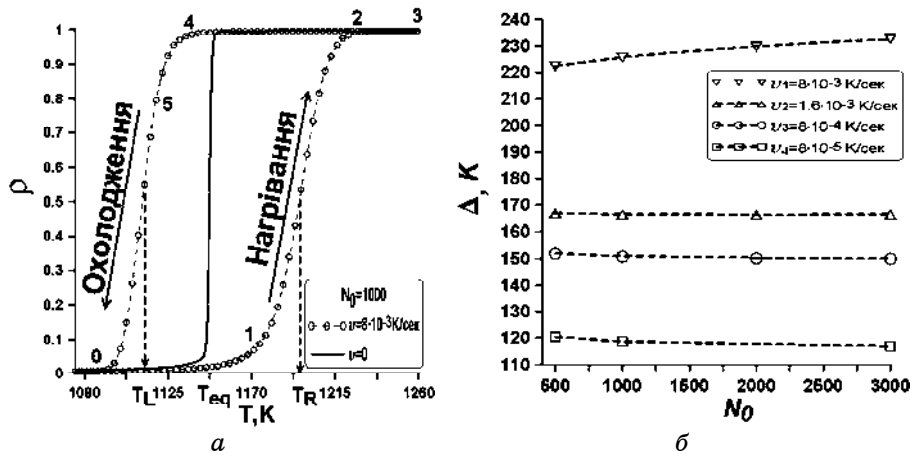


Рис. 8. Петля розмірно-індукованої температурної гістерези перетворення порошку за постійної швидкості циклування температури $\nu = 8 \cdot 10^{-14}$ К/сек і фіксованої кількості атомів в порожинці $N_0 = 1000$ (а); залежність ширини петлі температурної гістерези $\Delta = (T_R - T_L)$ від розмірів наночастинок порошку для різних швидкостей циклування (б) [116].

Окреслена проблема є показовою ще й тому, що дозволяє на спрощеній моделі перетворення нанопорошку заліза одержати, що в ДС можливе існування петлі гістерези, обумовленого відмінністю найбільш імовірнісних механізмів фазового перетворення для прямого і зворотнього перетворення. Таку гістерезу названо термодинамічною [115]. Термодинамічна гістереза не зникає при зменшенні швидкості циклування температури до нульових значень і виникає в зв'язку з кінетичними обмеженнями на виконання ергодичної гіпотези в ДС, коли шляхи прямого і зворотнього перетворень наносистеми по відношенню до початкового стану є несиметричними та існує залежність фазового перетворення від домінуючого механізму утворення нової фази. Одержаний результат для фазових перетворень першого роду в ДС призводить до необхідності розрізняти кінетичну гістерезу, пов'язану зі швидкістю зміни стану наносистеми під дією змін зовнішніх параметрів, від термодинамічної гістерези, пов'язаної з наявністю оптимальних станів і шляхів перетворення наносистеми за фіксованих зовнішніх умов. Одержано, що можуть існувати ситуації, коли відбувається накладання розмірно-індукованої кінетичної гістерези на розмірно-індувану термодинамічну гістерезу, яке призводить до того, що ширина петлі гістерези стає майже незалежною від розмірів наносистеми в широкому інтервалі розмірів (середні точки на рис. 8, б і рис. 7, б).

Говорячи про нанофізику, не можна залишити поза увагою проблему визначення поверхневої енергії ДС.

2.2.6. Розмірна залежність поверхневої енергії ДС. В наносистемах розмір об'єктів є сумірним з радіусом сил міжмолекулярної взаємодії, тому поверхнева енергія наносистем стає також розмірно залежною. Незважаючи на розуміння наявності такої залежності експериментальні оцінки, особливо для твердих речовин, не дозволяють одержати для поверхневої енергії ДС достовірні дані й однозначні залежності. Це питання залишається невирішеним для твердих тіл як щодо розмірної залежності, так і щодо температурної залежності або залежності від тиску.

Перші теоретичні оцінки та експериментальні дослідження розмірної залежності для металів дають такий висновок щодо залежності поверхневої енергії [16, 117]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \{1 - \alpha_1/d + \alpha_2/d^2\}. \quad (19)$$

Для наночастинок з діаметром d в інтервалі $30 \text{ нм} > d > 2 \text{ нм}$ коефіцієнти $\alpha_1 \approx 0,3 \text{ нм}$, $\alpha_2 \approx 10^{-2} \text{ нм}^2$. Для наноплівки з товщиною d в інтервалі $30 \text{ нм} > d > 2 \text{ нм}$ коефіцієнти $\alpha_1 \approx 0,1 \text{ нм}$, $\alpha_2 \approx 10^{-3} \text{ нм}^2$.

В роботі [118] одержані осциляційні розмірні залежності поверхневої енергії кристалу з мінімумами в точках, що відповідають такій кількості атомів наносистеми, з якої можна побудувати бездефектний куб.

Чисельні розрахунки методами комп'ютерної симуляції для наночастинок дають у першому наближенні відповідні розмірні залежності типу [119]

$$\sigma = \sigma_{\infty} \{1 - \alpha_3 N^{-1/3}\}, \quad (20)$$

де N — кількість атомів в наносистемі, константа α_3 коливається від 1 до 2 і залежить від форми.

Пояснити розмірну залежність поверхневої енергії (19) або (20) за рахунок врахування кривини поверхні для суцільних плівок не можливо. Це означає, що така розмірна залежність є наслідком впливу не стільки кривини поверхні, скільки розмірно індукованою зміною ефективною парної енергії взаємодії атомів наноматеріалу. Якщо уявити потенціал взаємодії атомів типу Леннард-Джонса, Морзе або іншого типу, то можна зробити висновок про наявність взаємодії між атомами на віддальх більших або рівних розміру наносистеми. Тому зменшення розмірів повинно призводити до того, що у сфері взаємодії кожного атома зменшується кількість атомів, що може призводити до зменшення або збільшення питомої енергії (на атом) взаємодії атомів, а відповідно до зменшення або збільшення питомої поверхневої енергії наносистеми порівняно з такою у макросистемах. У більшості випадків автори констатують зменшення поверхневої енергії зі зменшенням розміру системи. Згідно з молекулярно-динаміч-

ною аналізою кількість метастабільних станів катастрофічно зростає (приблизно за законом 10^N) із збільшенням розміру наносистеми, що ускладнює дослідження розмірної залежності поверхневої енергії наносистем [29].

В умовах змінної температури виникає питання про залежність поверхневої енергії наносистем від зміни температури і тиску. Якщо для рідин це питання розв'язується, то для твердих тіл, особливо для металів, воно залишається проблематичним. Експериментальні роботи і теоретичні оцінки дають спадну функцію температури для поверхневої енергії металевих наноматеріалів, яка є майже незмінною за низьких температур і стає суттєво нелінійною спадною функцією в області передтоплення. Оцінки деяких авторів дають, що зменшення розмірів повинно призводити до збільшення залежності поверхневої енергії від температури, тобто до зростання величини $d\sigma/dT$ [16, 118]. Відмічається також, що для великих $N > 1000$, функція поверхневої енергії кристалу стає еквівалентною до функції поверхневого натягу нанокристалу. Така поведінка дозволяє використовувати постійне значення в розрахунках для питомої поверхневої енергії наносистеми в області далеких від температури топлення наноматеріалу і великих значень $N > 1000$.

Отже, залишаються невирішеними питання про властивості поверхневих шарів атомів і поверхневого розділу ДС і чим вони відрізняються від відповідних у макроскопічних зразках.

У зв'язку з тим, що окреслене питання залишається нерозробленим, більшість авторів використовують постійні значення для питомої поверхневої енергії ДС. Водночас можна надати прості якісні міркування, які доводять необхідність уточнення енергетичних залежностей у нанотермодинаміці.

2.2.7. Розмірна залежність об'ємної енергії ДС. Згідно класичної термодинаміки кожна фаза повинна мати об'ємні і поверхневі атоми, тому відповідно такі атоми дають об'ємний і поверхневий внесок у загальну енергію системи. Це призводить до оптимізації розрахунків щодо значень відношення поверхневих атомів до об'ємних. Для нанофаз, особливо для твердих нанометалів необхідно враховувати також наявність атомів, що знаходяться в гранях, крайках, ребрах, вершинах і тому, вираз для загальної енергії ДС буде іншим (рис. 9). У першому наближенні (коли кількість атомів у вершинах є малою) можна записати енергію системи [120]:

$$G = A_3 R^3 g + A_2 \sigma R^2 + A_1 \gamma R, \quad (21)$$

де сталі A_1, A_2, A_3 характеризують форму нанофази; g — густина Гіббсового потенціалу (еквівалента до ефективної енергії взаємодії атомів в об'ємі наночастинки); σ — питома поверхнева енергія речовини (еквівалента до середньої енергії взаємодії атомів на повер-

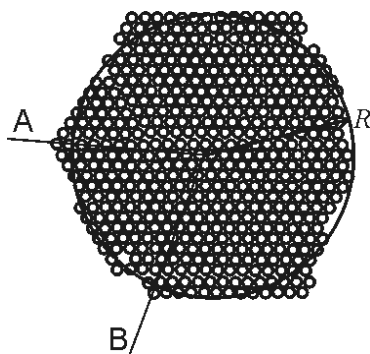


Рис. 9. Двовимірний переріз твердофазної наночастинки та її сферично-симетричного моделю середнього радіуса R (кола). Класична термодинаміка не розглядає конкурентного впливу граней, вершин (точки A , B) і ребер (ділянка атомів на лінії AB) на загальний вираз енергії системи і враховує лише грані, що дозволяє оптимізувати енергію щодо відношення кількості поверхневих атомів до об'ємних [120].

хні наночастинки вздовж граней); γ — питома енергія атомів, що знаходяться на ребрах наночастинки.

Заслугує на увагу той факт, що для ансамблю мезоскопічних систем у 60-х роках Тереном Хілом (Т. Hill) [121, 122] було запропоновано узагальнення термодинаміки, де вводиться так званий потенціал розділення (subdivision potential), який є подібним до поняття хемічного потенціалу, що був запропонований Д. Гіббсом у 1861. Потенціал розділення враховував дисперсність системи (ансамблю частинок) і у випадку великих систем прямував до нуля.

Останні дослідження авторів показують як з мікроскопічних міркувань і молекулярно-динамічних розрахунків, так і з феноменологічного опису, що не тільки вираз для енергії ДС (21) стає іншим, а й ефективні потенціали взаємодії атомів в об'ємі і на поверхні ДС стають розмірно і концентраційно залежними [120]. Подібну думку щодо розмірної залежності також було висловлено в недавніх роботах інших авторів щодо взаємодії нуклонів усередині ядра атомів [123, 124]. Отже, авторами пропонується *гіпотеза про існування кореляції між розміром ДС і парними енергіями взаємодії атомів усередині таких структур*. Методом молекулярної статистики і потенціалу Морзе здійснено моделювання твердих наноплівки моноатомових металевих систем з ГЦК-структурою з метою апробації окресленої гіпотези і одержано значення і залежності ефективних парних потенціалів взаємодії атомів у таких наноматеріалах. Відповідні розрахунки для густини потенціальної енергії g дають наявність розмірної залежності від товщини плівки h і підтверджують гіпотезу (рис. 10).

Такий результат показує, що для термодинамічного опису ДС

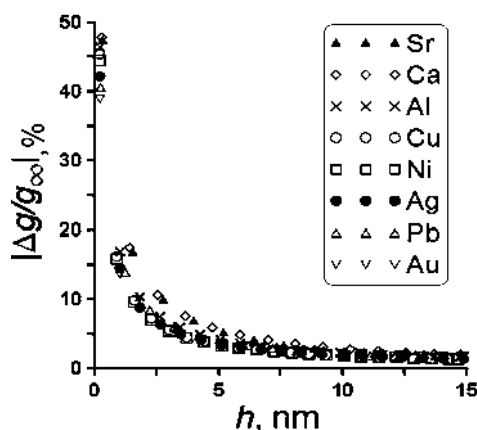


Рис. 10. Відносна зміна густини потенціальної енергії $\Delta g = g - g_\infty$ як функція товщини h наноплівки вибраних ГЦК-металів. g_∞ — густина потенціальної енергії атомів в об'ємному матеріалі.

потрібне уточнення енергетичних залежностей. Зокрема, при використанні моделей (ідеального, регулярного або субрегулярного) розчинів в термодинаміці ДС, потенціали парної міжатомової взаємодії і залежності для густини Гіббсового потенціалу мають бути модифіковані і функціонально залежними від розмірів відповідних ДС. Такі розмірно-залежні парні потенціали можуть бути знайдені з експериментальних діаграм стану ДС. Одержані результати для наноплівок ГЦК-металів показують, що наявність розмірного ефекту на густину потенціальної енергії взаємодії атома позначається для плівок невеликої товщини — до трьох десятків нанометрів.

У першому наближенні можна записати потенціали парної взаємодії атомів в ДС (через кореляцію між розміром і оптимальним розташуванням атомів у ДС) у вигляді розвинення в Тейлорів ряд [120]:

$$\Phi(h) = \Phi_\infty \{1 - A_4/R\}.$$

Тут Φ_∞ — потенціал міжатомової взаємодії в об'ємній фазі, який відповідає діаграмі стану масивного матеріалу. Величина $A_4 > 0$ залежить від типу структури, сорту атомів. Така гіпотеза стала базовою для пояснення і побудови фазових діаграм бінарних ДС і дала можливість застосування нової методології побудови фазових діаграм, що базується на припущенні про наявність залежності парних потенціалів взаємодії атомів від розміру наносистеми [120].

2.2.8. Розмірно-індукована дифузія. *Не вирішеним залишається питання про величину коефіцієнта дифузії атомів у ДС.* Перші теоретичні розрахунки і експериментальні роботи демонструють ефект підвищення дифузії в нанооб'ємах.

Рухливість атомів в розчинах стопів може бути оцінена за швидкістю росту кластерів нової фази, що народжуються: $R \approx (D_{\text{еф}}t)^{1/2}$, де R — розмір або середній радіус кластера нової нанофази. Відповідні експериментальні дослідження при температурах близьких до кімнатних показали завищені на порядки значення ефективного коефіцієнта дифузії для нанорозмірних частинок нової фази. Наприклад, різниця у рухливості для міді складала 10^{10} . Часткове пояснення таких аномальних значень коефіцієнтів дифузії під час відпалу може бути дане у припущенні насичення вакансіями стопу, які потім зникають на стоках [125].

Експериментальні дослідження стопів, що перетворюються або розпадаються, показують також суттєву залежність дифузійної рухливості від структурної складової і часу відпалу. Так, наприклад, у стопах на основі кобальту Co-Ta, Co-Nb спостерігається поява дисперсних частинок нової β модифікації за одночасним суттєвим зменшенням ефективного коефіцієнта дифузії $D_{\text{еф}}$ в інтервалі часів 24 години при 680°C і 75 годин при 580°C , а потім аж до 450 годин відпалу спостерігається монотонний ріст дифузійної рухливості. Аналогічна поведінка спостерігалася також у стопах Co-Ti, Ni-Al під час дифузійного відпалу, в яких відбуваються фазові перетворення [126, 127].

С практичної точки зору важливість питання змінення коефіцієнта дифузії під час відпалу пов'язана насамперед з поясненням стабільності і жароміцності стопів, коли зменшення ефективного коефіцієнта дифузії при тривалих відпалах покращує жароміцність таких стопів [128].

Отже, наведені факти дозволяють зробити висновок про існування залежності кінетичних коефіцієнтів від розміру ДС. Не викликає сумнівів авторів необхідність врахування такої розмірної залежності коефіцієнта дифузії в ДС. В нашому дослідженні ми спробуємо дати якісні міркування і функціональні залежності для кінетичних коефіцієнтів від розміру ДС.

Феноменологічні міркування. Надамо спочатку прості феноменологічні міркування, які пояснюють збільшення рухливості атомів і призводять до необхідності врахування розмірної залежності коефіцієнта дифузії в ДС. Для цього розглянемо дифузійну систему з позицій енергоактивованого процесу [129, 130]:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT). \quad (22)$$

Тут D_0 — передекспоненційний частотний фактор; Q — енергія активації процесу дифузії. Передекспоненційний фактор D_0 визначається частотою коливання атомів, яка залежить від температури і не суттєво залежить від розмірів наносистеми. Водночас невелика зміна в енергії активації Q буде суттєво впливати на значення кое-

фіцієнта дифузії (22).

Розмірна залежність енергії активації дифузії може бути оцінена достатньо просто, якщо згадати той факт, що в наносистемах експериментально спостерігається зміна температури топлення $T_{\text{топ}}$ і температур фазових перетворень речовин (14,18). З іншого боку, статистичні розрахунки для хемічних елементів і теоретичні наближення показують кореляцію між енергією активації дифузії Q , теплою топлення і температурою топлення матеріялу, яку можна записати у вигляді простої оцінки [129]:

$$Q = 18kT_{\text{топ}}. \quad (23)$$

Враховуючі той факт, що зменшене значення температури топлення $T_{\text{топ}}$ залишається більшим за Дебайову температуру, то для опису розмірної залежності коефіцієнта дифузії можна не враховувати квантово-механічні ефекти. Отже, зменшення температури фазового переходу призведе до зменшення енергії активації Q , що дає великий коефіцієнт дифузії D .

Підставляння формули (23) в формулу (22) дає феноменологічну оцінку розмірної залежності коефіцієнта дифузії:

$$D = D_0 \exp(-18T_{\text{топ},\infty} \{1 - \beta/(2R)\}/T). \quad (24)$$

Ця залежність є монотонно спадною функцією об'єму матеріялу і для великих R прямує до значення коефіцієнта дифузії в об'ємному матеріялі.

У загальному випадку необхідно врахувати розмірну залежність як величини D_0 так і енергії активації Q , що може призводити до більш складних функціональних залежностей ніж формула (24).

Мікроскопічні міркування. Фізичну причину існування розмірної залежності кінетичних коефіцієнтів у наноматеріялах можна зрозуміти також з наступних мікроскопічних міркувань і експериментальних спостережень, які мають місце у різних галузях фізики наноматеріялів (табл. 1).

По-перше, ріст нових нанофаз у металевих системах супроводжується появою зерен. З'являється взаємна кореляція між об'ємом нової фази, розмірами зерен нової фази, дисперсністю, дефектністю границь нової фази і коефіцієнтом дифузії. Під час росту нанофаз механізм дифузії змінюється від поверхневого до об'ємного, а потім від об'ємного до зерномежового всередині ДС. Можна оцінити в такому разі ефективний коефіцієнт дифузії (наприклад, на великих часах відпалу) за формулою: $D \approx D_{\text{од}} + D_{\text{гз}}\delta/R$, де δ є середньою шириною каналу зерномежової дифузії (товщина поверхневого прошарку між зернами фаз ДС). Коефіцієнт зерномежової дифузії $D_{\text{гз}}$ є набагато більшим за коефіцієнт об'ємної дифузії $D_{\text{од}}$ [2, 17].

ТАБЛИЦЯ 3. Різні можливості для розмірно-індукованої залежності кінетичних коефіцієнтів прикладі коефіцієнта дифузії в ДС [130, 133].

Формула для ДС	Пояснення
$D_{\text{new}} \approx D_{\text{од}} + D_{\text{гз}} \delta / R$	$D_{\text{гз}}$ — коефіцієнт зерномежової дифузії, $D_{\text{од}}$ — коефіцієнт об'ємної дифузії, δ — середня ширина каналу зерномежової дифузії, товщина поверхневого прошарку між зернами фази ДС
$D_{\text{new}} \approx (1 - \rho) D_{\text{ам}} + \rho D_{\text{кр}}$	$D_{\text{ам}}$ — коефіцієнт дифузії в аморфному середовищі, $D_{\text{кр}}$ — коефіцієнт дифузії в кристалі, $\rho = \rho(R)$ — об'ємна частка кристалічної фази
$D_{\text{new}} \approx (1 - \rho) D_{\text{кр1}} + \rho D_{\text{кр2}}$	$D_{\text{кр1}}$ — коефіцієнт дифузії для одної кристалічної модифікації, $D_{\text{кр2}}$ — коефіцієнт дифузії для другої кристалічної модифікації, $\rho = \rho(R)$ — об'ємна частка другої кристалічної модифікації в ДС
$D_{\text{new}} \approx D_0 \{1 + C_{\text{eq}} / C_{\text{eq}}^{\infty}\}$	$C_{\text{eq}} = C_{\text{eq}}(R)$ — розчинність в ДС, рівноважна концентрація компонента всередині ДС, C_{eq}^{∞} — розчинність в об'ємному середовищі, D_0 — рівноважний ефективний коефіцієнт дифузії для об'ємного середовища

По-друге, часто відбувається зміна кристалічних модифікацій зі зміною розміру наноматеріалу або в процесі росту нової нанофази аморфна фаза стає кристалічною [19, 55, 60, 61, 66, 131, 132]. Така структурна залежність дифузії призведе до розмірної залежності коефіцієнта дифузії. Крім того, існує анізотропність значень коефіцієнта дифузії в кристалічних тілах — різні значення у різних кристалічних напрямках навіть для однієї ґратниці [129].

По-третє, в багатокомпонентних наносистемах має місце концентраційна залежність коефіцієнта дифузії, яка призводить до просторової залежності, а саме, залежності від розміру нанофази. Цей фактор посилюється зміщенням концентраційних границь розчинності та умов рівноваги співіснування нанофаз у порівнянні з макроскопічними матеріалами [55, 95].

Отже, з мікроскопічної точки зору теж виявляється, що дифузія в ДС стає розмірно-індукованою, а кінетичні коефіцієнти стають функціонально залежними від розміру ДС (табл. 3).

2.3. Висновки. Таким чином, різноманітність розмірно-індукованих властивостей ДС потребує широкого спектру напрямків досліджень у галузі фізико-хімічних явищ у наносистемах. Багато цікавих фізико-хімічних проблем матеріалознавства наносвіту поки що є не вирішеними і потребують ретельного дослідження.

3. НАНОНАУКА ТА ТЕХНІКА, ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ ТА СУСПІЛЬСТВА

3.1. Вступ

Нанотехнології є рушійною силою нової індустріальної революції. Специфічна особливість нанотехнологій полягає у міжгалузевому характері: одне і те ж явище може бути використано в різних галузях. *Міждисциплінарний характер нанотехнологій, різна термінологія у дослідженнях, технологіях і вимірювальних методах призводять до певної роз'єднаності, ускладнення успішного обміну технічною інформацією, що також потребує вирішення.*

Разом з обговоренням величезного технологічного і економічного потенціалу нанотехнологій, виникають проблеми щодо нових специфічних, пов'язаних з ними ризиків. Нанотехнології представляють новий потенційний клас ризиків для навколишнього середовища і людського здоров'я. Перші епідеміологічні дослідження дрібних і ультрадрібних ДС, одержаних в результаті промислових процесів і від транспортних засобів, показують зв'язок між концентрацією наночастинок в атмосфері і коефіцієнтом смертності. Дослідження промислових наночастинок показали, що вони можуть мати токсичні властивості. Вплив ультрадрібних частинок на здоров'я, а саме на дихальну і серцево-судинну системи, підкреслює необхідність дослідження наночастинок не тільки з позицій фізичного матеріалознавства, а й з позицій медицини і чинників потенційних ризиків.

Проблемні питання нанотехнологій є новими не тільки для України, але й для людства в цілому, і тому наукові дослідження в галузі нанотехнологій є не до кінця розробленими і неповними. Актуальність питань визначається не тільки необхідністю використання, а й знаходженням способів виявлення, управління ризиками нанотехнологій і забезпечення.

Більшість розвинених країн світу вже ініціювали національні програми у галузі нанотехнологій [37, 134]. Україна технологічно відстає від розвинених світових нанотехнологічних лідерів — США, Японії, країн Євросоюзу за виробництвом і використанням наносистем. Сьогодні в основному всі потужні дослідження в галузі точних наук підтримуються іноземними науковими фондами (CRDF, NATO, FP7, DFG, DAAD). Більшість вітчизняних спеціалізованих конференцій і виставок має локальний характер, відсутня частка українського представництва на зарубіжних конференціях і виставках.

Заслугує уваги той факт, що питома вага нових знань, які втілюються в товарах, технологіях, освіті, організації виробництва в розвинених країнах світу, становить від 70 до 85% їхнього ВВП [1]. На вітчизняному ринку ця цифра коливається лише в межах від 1

до 2% ВВП. Такий стан справ в Україні й некерований розвиток можуть призвести до занепаду науково-технічного потенціалу та науково-технологічної бази секторів науки, зниження якості освіти, підвищення ресурсомісткості кінцевої продукції, відсутності представництва на світових ринках, а в кінцевому рахунку, — до втрати економічної незалежності.

3.2. Сьогодення і майбутнє нанотехнологій: короткий огляд

В нашому щоденному житті ми оточені наночастинками. Звичайна кімната може містити близько 20000 наночастинок у см³, а на міських вулицях ця цифра може досягати 100000 наночастинок у см³. Людське волосся завширшки дорівнює приблизно 50000 нм, молекула ДНК — 2 нм, вірус — 100 нм, а молекула води — приблизно половині нанометра. З погляду походження можна класифікувати наносистеми і наночастинки за двома категоріями (рис. 11).

Нанонаука — це галузь досліджень поведінки речовин на атомовому, одномолекулярному і багатомолекулярному рівнях, що виконуються з тією метою, щоб зрозуміти і скористатися їх властивостями. Нанотехнології — це сукупність метод оброблення, виробництва і застосування наноструктур і нанопристроїв і систем за допомогою контролю форми, розміру і властивостей ДС з метою використання у тій чи іншій галузі господарства.

З історії відомо, що в давнину (дев'яте століття) арабські гончарі використовували наночастинки золота в своїх лаках, так що предмети переливалися різними кольорами, якщо дивитися на них з різних сторін. Початком сучасного етапу масштабного освоєння наноматеріалів можна вважати 1991 рік, коли в США запрацювала перша нанотехнологічна програма Національного наукового фонду, і 1997 рік, коли у Європі на державному рівні почалася підтримка таких досліджень [135].

Сьогодення. Вже сьогодні можна назвати основні галузі застосування ДС (табл. 4). В той же час необхідно зазначити, що одержані результати і досягнення поки що є вельми роз'єднаними і несистематизованими.

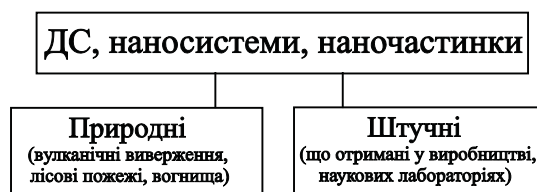


Рис. 11. Класифікація наночастинок за походженням. У процентному співвідношенні штучних наночастинок значно менше, ніж природніх.

Наразі стають актуальними технології одержання атомарних конструкторів і програмувальної матерії, які умовно поділяються на два підходи: «зверху–вниз» (up-down), що базуються в основному на

ТАБЛИЦЯ 4. Основні галузі використання наночастинок і ДС [135–137].

Галузі	Пояснення. Приклади
Напівпровідники і обчислювальна техніка	Обчислювальна техніка компаній Samsung, AMD, Intel, Apple, Hewlett-Packard вже працює по наношкالی (в основному 40–90 нм). Для запису інформації використовується ефект гігантського магнетоопору в гетероструктурах (спінтроніка). Нанопорошки використовується для полірування DVD-дисків. Компанія Carbon Nanotechnologies продає нанорурки вуглецю за ціною близько 500 доларів за 1 грам, за добу вона одержує близько 1 кг нанорурок.
Медицина	Нанотехнології для відновлення втраченого зору і слуху. Підшкірні чипи для міряння пульсу, температури і рівня цукру в крові, оптичні сенсори, імплантовані під шкіру або глибше, в тканини організму, для контролю циркуляції крові в тканинах після операції, рівня серцевої активності. Доставка лікарських препаратів до пошкодженої ділянки. Фототермоліза — діагностика і лікування раку за допомогою нанозолота.
Будівництво, автомобільна промисловість	Скло для вікон, вкрите наночастинами окису титану, при контакті з сонячним світлом сприяє розщепленню бруду. При попаданні на скло води, вона рівномірно розповсюджується по поверхні, не формуючи крапель, і швидко стікає, захоплюючи за собою бруд.
Навколишнє середовище	Додавання у воду спеціальних вакцин, що містять наночастинок, дозволяє досягнути того, щоб таким чином вони потрапляли в організми риб.
Сільське господарство	Пестициди, що містяться в наночастинках або зроблені з наночастинок легше засвоюються рослинами. Їх дію можна також запрограмувати на якийсь час.
Продукти харчування; упаковка товарів	Нові «інтерактивні» напої, наноматеріали продовжують термін зберігання продуктів харчування і міняють колір, якщо продукт зіпсувався (компанії BASF, Kraft). Паштети і морозиво з емульсією з наночастинок змінюють текстуру (компанії Унільвер, Нестле).
Спортивне спорядження	Високоєфективне наномастило для лиж. Тенісні ракетки з вуглецевими нанорурками і збільшеною стійкістю до кручення і згинання. Серцевина тенісних м'ячів, покритих полімерними наноконструкціями глини, має в два рази більший термін придатності.
Сонцезахисні креми і косметика	Наночастинок з діоксиду титану захищають від ультрафіолетового опромінення і не залишають небажаного облінення. У кремах від зморшок використовуються полімерні наночастинок для транспортування активних речовин таких, як вітаміни.
Текстильна промисловість	Одяг, який не може забруднитися і м'ятися і залишається свіжим (технології nanosafe і nanofresh). Щоб почати процес очищення, потрібно витримати одяг під сонячним або ультрафіолетовим світлом.

фізичних методах і «знизу–вверх» (bottom-up), що більшою частиною оперують хемічними методами. *Невирішені питання пов'язані, по-перше, з енергетичною проблемою відриву атому від одної конфігурації і створення нової, по-друге, з адекватністю взаємодії і переносу інформації від квантово-механічної атомарної системи до мезоскопічної або макроскопічної системи, по-третє, з проблемою дифузії і броунівського руху в навколишньому середовищі.*

Наприклад, проблемними є технології маніпулювання квантовими точками [33]. Поки що немає загальноприйнятої теорії, яка б задовільно описувала різноманітність квантово-механічних властивостей квантових точок. Перші експерименти показують, що змінюючи напругу, що подається, можна регулювати кількість електронів, які потрапляють усередину зони квантової точки, і регулювати взаємодію штучних атомів. Однак, новий технологічний контроль властивостей квантових точок поки що залишається неможливим і проблема потребує вирішення.

В останні роки фізики-ядерники успішно конструюють нову матерію з трансуранових елементів (112-й, 116-й, 117-й, 118-й хемічні елементи) і доводять як теоретично, так і експериментально, що, принаймні, існують острови стабільності надважких трансуранових елементів [138]. *Відкриття стабільного 117-го елементу і подібних нових речовин може призвести до необхідності критичного перегляду концепції ядерних сил, квантової хромодинаміки і впливати на майбутні технології одержання програмувальної матерії.*

Порівняно новим напрямом штучного створення нових матеріалів із заданим спектром електронних енергетичних рівнів є зонна інженерія квантово-розмірних гетероструктур, що ґрунтується на квантово-механічних принципах. До таких гетероструктур відносять квантові ями, кластери, дрти, фуллерени, нанорурки, квантові резонатори *Теоретичний опис розмірних ефектів і властивостей названих гетероструктур суттєво відстає від експериментальних результатів.* Навіть тестова задача кластерної фізики, — вивчення структури зарядженої наночастинки атомів інертного газу і енергії зв'язку електрону в ній, — базується на класичній моделі Релея і має лише якісний розв'язок для стаціонарного випадку. Отже, проблема є відкритою і потребує осмислення, розуміння і подальшого вирішення.

Основними питаннями, які потребують розв'язання дослідниками ДС в галузі майбутніх нанотехнологій, є наступні.

Чи може бути використана техніка самозбирання для ДС?

Які погрішності метод самозбирання?

Які технологічні процеси є економічно вигідними?

На сьогодні найбільша кількість нанотехнологічних компаній знаходиться в США, в основному через розвиненіший ринок капіталу (табл. 5). Приблизно половина представлених компаній мають

ТАБЛИЦЯ 5. Дані про кількість нанотехнологічних компаній [136, 137].

Країна — кількість компаній	Країна — кількість компаній
США — 430	Тайвань — 9
Японія — 110	Австрія — 7
Німеччина — 94	Швеція — 7
Великобританія — 48	Фінляндія — 6
Китай — 20	Корея — 6
Франція — 19	Росія — 5
Канада — 18	Малайзія — 4
Ізраїль — 14	Італія — 3
Швейцарія — 14	Іспанія — 2
Австралія — 11	Бельгія — 1
Нідерланди — 10	Україна — 0

централізовані нанотехнологічні програми, але достатньо велика частина все ж таки децентралізована і некоординована. Близько половини компаній діє за схемою науково-дослідних і проектно-конструкторських робіт.

Майбутнє. За прогнозами найбільш важливими нанотехнологічними напрямками розробок, які впливатимуть на всі галузі життєдіяльності, є: 1) енергетика; 2) сільське господарство; 3) водоочищення; 4) діагностика захворювань і трансплантати в медицині; 5) системи доставляння медикаментів, контроль за протіканням захворювань і виявлення шкідливих організмів; 6) технології виробництва і зберігання харчових продуктів; 7) усунення забруднення повітря; 8) будівництво; 9) контроль нанооб'єктами за станом макросистеми; 10) космос; 11) спортивні і хемічні вироби; 12) технології запису інформації на носії; 13) захисні покриття для високої міцності виробів і від окиснення.

Систематизація даних різних джерел і власний досвід авторів в галузі нанотехнологічних досліджень дозволяє прогнозувати *сценарій появи нанопристроїв у житті людей* по роках [136, 139].

1. *До 2010 року — пасивні наноструктури.* Це відповідає поточному стану справ, разом із створенням комерційних прототипів у галузі нанотехнологій (табл. 3).

2. *Після 2010 року — «активні» наноструктури.* Це такі прилади, як силові приводи, які б функціонували як м'язи; транзистори з активними частинами, зробленими за спеціальним дизайном. Сюди слід додати також розповсюдження лікарських препаратів по організму в специфічні місця і в певний час.

3. *Після 2020 року — третє покоління.* Наноприлади і наноматеріали інтегрують у великі наносистеми. Їх компонентами стануть молекули або макромолекули. Це включає кероване мультишкальне

самозбирання і хеміко-механічне перероблення.

4. *Після 2025 року — великі наносистеми 4-го покоління.* Вони працюватимуть, як живі системи (з тією різницею, що живі системи складніші, вони інтегровані на довгих шкалах, зазвичай використовують воду і повільно ростуть). Це покоління включатиме гетерогенні молекулярні наносистеми, в яких кожна молекула в наносистемі матиме специфічну структуру і гратиме окрему роль. Дослідження фокусуватимуться на атомовому використанні молекулярних систем, динаміці одиначної молекули, молекулярних машинах, людсько-технологічному інтерфейсі на рівні тканин і нервових систем. Прикладами стануть субклітинні втручання для складних систем і контроль над ними.

5. *Починаючи з 2030 — наноробототехніка,* направляючі вузли і різні будови.

Виходячи з фінансових вкладень і темпів зростання ринків і споживання, можна оцінити *прогнозований розподіл світового ринку нанотехнологій до 2030 року між провідними країнами і союзами: США — 40–45% ринку, Японія — 25–30% ринку, Європа — 15–20% ринку, Азія — 5–10% [140].*

3.3. Ризики нанотехнологій. Нанотехнології та суспільство

Два десятиліття науково-практичних досліджень — це вкрай малий термін для зрілості наукового напрямку, тому відношення суспільства до нанотехнологій сьогодні є дуже неоднозначним. Недавно Ериком Дрекслером було висунуто так звана концепцію сірого слизу [140, 141]. Згідно з цією концепцією універсальні молекулярні самозбиральники, навчені робити з підручних матеріалів собі подібні нанокопії, почнуть штампувати свої наноклони з доступних молекул і перетворять Всесвіт на одноманітну сіру масу, що складається тільки з нанороботів. У 2003 році Нобелівським лавреатом Ричардом Смолі показано, що ідея сірого слизу (у тому вигляді, в якому її сформульовано) суперечить законам термодинаміки, але теоретична можливість створення самозбиральників залишається [142].

Іншою новою проблемою ДС може стати концепція зеленого слизу. Згідно з останньою існує реальна можливість створення руйнівних вірусів і бактерій, які, швидко розмножуючись, знищать все життя на планеті. Таким чином, нанотехнології можуть приховувати в собі не тільки позитивні результати, але й ризики негативного впливу [136, 140].

В організм людини наночастинки можуть потрапити різними способами: через дихальні шляхи, через шкіру, через кровоносну систему та їжу. Основний *токсичний ефект ДС полягає в тому, що вони можуть викликати запалення в дихальних шляхах, руйнуючи тканини, надаючи подальші негативні дії. Транспортування*

наночастинок через кровоносну систему до інших важливих органів або тканин може призвести до порушень серцево-судинної системи та інших негативних ефектів. На сьогоднішній день немає достатніх відомостей про попадання наночастинок, що використовуються в косметичці (таких як оксид цинку), в шкіру і необхідності подальших досліджень на цю тему немає. Після попадання в організм розповсюдження частинок в тілі строго залежить від їх складу, розміру і властивостей поверхні. Наприклад, не ясно, чи можуть потрапляти наночастинок через плаценту вагітної жінки до ненародженої дитини. Випробування на рибах і пацюках показали, що міцні, біологічно стійкі наночастинок можуть накопичуватися в тілі, особливо в легенях, мозку і печінці [143, 144].

Перші дослідження також показують, що виробничі наноматеріали можуть негативно впливати на водні й, можливо, інші організми. Є безліч шляхів, через які виробничі частинки можуть з продукту увійти до прямого контакту із споживачами під час використання самих продуктів. В деяких випадках ці наночастинок є активною частиною продукту, в деяких — можливо тільки випадкова дія.

Вплив ДС є двояким: з одного боку, позитивним, з іншого, негативним. Наприклад, з одного боку технології створення покриттів з включенням наночастинок можуть вирішити головне завдання — сповільнити корозію. З іншого боку при розкладанні нановключень покриттів виділяються токсичні речовини.

Можливі шляхи дії продуктів, що містять виробничі наночастинок на навколишнє середовище, представляються наступними:

- витік під час виробництва, транспортування або зберігання продуктів, що розробляються або вже одержаних;
- витік від відходів;
- вивільнення частинок під час вживання продуктів;
- дифузія і трансформація в повітрі, ґрунті й воді.

Таким чином, основними критеріями оцінювання ризиків наноречовин на навколишнє середовище і на людське здоров'я є токсичність, стійкість і біологічне накопичення. Необхідний обережний підхід, заснований на дослідженні потенційних небезпек і хорошому управлінні ризиком, щоб звести до мінімуму вірогідність нанесення наночастинок абсолютно нового ступеня втрати здоров'я і збитку власності.

Для багатьох галузей промисловості потенційною небезпекою в процесі виробництва є вибух пилових хмар. Вибух пилу наночастинок відбувається, коли горючий матеріал розповсюджується в повітрі, формуючи вогнебезпечну хмару, яка, у свою чергу, знищується вогнем.

У зв'язку з появою названих нових видів ризиків і можливістю оцінки відповідного збитку з'явиться необхідність в страхуванні нанотехнологій, як об'єкту страхового захисту [136, 137]. Нанострахування

включатиме страхування нанотехнологій і об'єктів страхового захисту, пов'язаних з наночастинками і наносистемами, і об'єктів, властивості і поведінка яких обумовлена властивостями, структурою і поведінкою наносистем, що впливають на них. На даний момент, *не існує розробленого механізму страхування ризиків нанотехнологій*. На жаль масштаб нанотехнологічних ризиків піддаватиметься визначенню тільки в майбутньому. Ґрунтуючись на факті, що ризик не піддається точному підрахунку, нанопромисловості доведеться працювати зі сценаріями збитків і використовувати превентивні заходи, щоб обмежити збиток і захистити стан свого бізнесу.

3.4. Організаційні дії для створення і розвитку вітчизняної наноіндустрії

Необхідність захистити внутрішній вітчизняний ринок від відставання в економіці, промисловості, від втрати фахівців і відтоку інтелекту диктує уряду нашої країни певні правила в зовнішньому економічному середовищі [1, 145–150]. На думку авторів, одним з важливих завдань країни є створення національних наукових центрів, які б дали науково-обґрунтований потужний імпульс для швидкого створення і розвитку вітчизняної наноіндустрії, заклали фундамент для широкого спектру інноваційних продуктів.

Вже після завершення рукопису авторам стало відомо про готовність країн СНД у найближчі роки будувати міжнародний науково-дослідний центр наноматеріалів колективного користування в м. Дубна (Росія). Це безумовно важливий позитивний крок, який потребує підтримки з боку української влади. На нашу думку, *необхідно створення на території України сучасного національного науково-технологічного агентства наноматеріалів, яке стане сполучною ланкою між суб'єктами наукомісткого ринку* [37].

Створення і розвиток наноіндустрії в Україні, освоєння нових результатів промисловістю можливо тільки за наявності сприятливих умов і державної підтримки у фінансовій, організаційній, кадровій, нормативно-правовій сферах. *Формування національної наноіндустрії може стати найважливішим пріоритетним стратегічним напрямом, що визначить нові підходи до перетворення вітчизняної промисловості*. З цих позицій авторами розроблений і пропонується комплекс заходів і інструментів зі створення вітчизняної наноіндустрії і управління ризиками нанотехнологій.

1. Організаційні заходи, що включають:

- формування на пріоритетній основі переліку першочергових пріоритетних напрямів досліджень у сфері нанотехнологій в Україні, які можуть бути ефективно і у досить короткий термін розвинуті вітчизняними фахівцями;
- розроблення плану першочергових заходів, підготовки кош-

торисної вартости можливих витрат і робіт, чіткий календарний план за етапами робіт, перелік необхідного нового матеріально-технічного обладнання;

— створення Державного комітету з питань нанотехнологій та на-
ноіндустрії;

— створення національного науково-технологічного агентства на-
номатеріалів;

— створення центрів колективного користування унікальним уста-
ткуванням, щоб в будь-якому регіоні можна було знайти дослідни-
цьку установку світового рівня;

— розроблення системи ефективного контролю виконання конкре-
тних заходів, плану формування національної нанотехнологічної
мережі;

— у зв'язку з необхідністю дослідження впливу нанотехнологій на
людину і суспільство створення уповноваженого науково-дослідно-
го центру медицини нанотехнологій.

2. Технічні заходи, що включають:

— оновлення технопарку країни за рахунок закупівель на ринках
вітчизняного і зарубіжного устаткування, і за рахунок розроблення
і створення нового науково-дослідного, дослідно-технологічного і
метрологічного устаткування;

— оснащення вищих навчальних закладів, що беруть участь у під-
готовці наукових і науково-педагогічних кадрів для високотехно-
логічних секторів економіки в галузі нанотехнологій сучасним спе-
ціальним науково-технологічним устаткуванням;

— ведення суворого контролю за технологічним режимом дослі-
дження і виробництва наноматеріалів;

— розроблення способів утилізації нанотехнологічної продукції
при припиненні або відсутності збуту.

3. Кадрові заходи:

— відкриття нових спеціальностей та спеціалізації в галузі нано-
наук у вищих навчальних закладах країни з метою підготовки но-
вого покоління здатних фахівців, що володіють знаннями і умін-
нями в нових галузях науки і техніки;

— забезпечення безперервного освітнього циклу в галузі нанотех-
нологій;

— виконання робіт з метою адаптації учених і фахівців у галузі на-
ноіндустрії до відповідного наукомісткого устаткування, що купу-
ється;

— проведення навчання і підвищення кваліфікації і перепідготов-
ки на виробництві персоналу, що буде здійснювати експлуатацію
об'єктів нанотехнологій.

4. Інформаційно-аналітичні заходи:

— створення системи збору і аналізу інформації, необхідної для
аналізи світових і вітчизняних досягнень і ризиків нанотехнологій

та оптимального управління ними;

— створення матеріально-технічної бази і відповідного кваліфікованого персоналу;

— інформування населення щодо нових нанотехнологій і ризиків нанотехнологій;

— моніторинг науково-технічного, виробничного і ринкового потенціалу, аналіза технологічної готовності впровадження нанотехнологій.

5. Договірні-правові заходи:

— розроблення системи управління власністю;

— розроблення національної системи забезпечення єдності мірян, системи стандартизації і оцінки відповідності в області нанотехнологій і наноматеріалів, гармонізовану з міжнародними стандартами;

— підготовка нових видів договорів, страхових полісів і юридичних документів, які б забезпечували умови для створення і розвитку наноіндустрії в Україні та оптимальний розподіл ризиків між учасниками ринку нанотехнологій.

6. Фінансові заходи:

— створення спеціального фонду розвитку нанотехнологій, колективних резервних фондів учасників ринку нанотехнологій і учасників ринку страхування.

7. Політичні заходи:

— створення системи інститутів приватно-державного партнерства;

— розроблення системи аналізу і стимулювання попиту на продукцію наноіндустрії, спеціалізованої державної програми підтримки малого і середнього бізнесу у сфері нанотехнологій;

— створення системи підтримки експорту продукції наноіндустрії;

— контроль міжнародних контрактів з боку держави для того, щоб були додержані гарантії учасників країн, де нанотехнології дали потужний імпульс розвитку країни і де відбулися страхові випадки або де, нанотехнології призвели до катастрофічних результатів і негативних екологічних наслідків.

Додержання цих умов створить гарантії потрібні для того, щоб вітчизняний ринок нанотехнологій був ефективно створений і розвивався. Для реалізації вищенаведеного проекту *потрібна державна програма — Концепція створення і розвитку наноіндустрії України на 2015–2025 рр.* [149, 150].

Роботу виконано в рамках Програми науково-технічного співробітництва між Україною і Німеччиною за проектом № М/235-2009 Міністерства освіти і науки України та ВМВФ-проектом UKR 08/020 Федерального міністерства освіти і наукових досліджень Німеччини.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Поручник, *Міжнародна економічна політика*, 1: 11 (2004).

2. В. В. Скороход, І. В. Уварова, А. В. Рагуля, *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах* (Київ: Академперіодика: 2001).
3. H. Gleiter, *Nanostructural Materials*, **6**: 3 (1995).
4. Л. Н. Лариков, *Металлофіз. новейшие технол.*, **14**: 3 (1992).
5. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы. Том 1* (Київ: Академперіодика: 2001).
6. Э. Л. Нагаев, *Успехи физ. наук*, **162**: 50 (1992).
7. Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. Н. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов, *Докл. АН СССР*, **300**: 588 (1988).
8. Ph. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
9. P. R. Couchman, W. A. Jesser, *Nature*, **269**: 481 (1977).
10. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
11. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *Физ. мет. металловед.*, **89**: 91 (2000).
12. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, *J. Appl. Phys.*, **58**: 1619 (1985).
13. S. Giorgio, C. R. Henry, C. Chappon, and J. M. Penisson, *J. of Crystal Growth*, **100**: 254 (1990).
14. Я. Е. Гегузин, *Физика спекания* (Москва: Наука: 1984).
15. J. Horvath, R. Beringer, and H. Gleiter, *Solid State Commn.*, **62**: 319 (1987).
16. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Кришталь, В. Н. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко, *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* (Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина: 2004).
17. В. С. Бокштейн, Ч. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман, *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах* (Москва: Металлургия: 1986).
18. L. H. Liang, D. Liu, and Q. Jiang, *Nanotechnology*, **14**: 438 (2003).
19. И. Д. Морохов, В. И. Петинков, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин, *Успехи физ. наук*, **133**: 653 (1981).
20. А. С. Ширинян, А. М. Гусак, *Укр. фіз. ж.*, **44**: 883 (1999).
21. A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, and P. J. Desre, *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **7**: 17 (2000).
22. A. S. Shirinyan and A. M. Gusak, *Philos. Mag. A*, **84**: 579 (2004).
23. M. Zhao, J. C. Li, and Q. Jiang, *J. of Alloys & Compounds*, **361**: 160 (2003).
24. А. Ю. Попов, И. Ф. Казо, В. А. Макара, С. В. Чернобук, *Материаловедение*, **8**: 31 (2007).
25. Q. S. Mei, K. Lu, *Prog. in Materials Science*, **52**: 1175 (2007).
26. С. В. Чернобук, О. Ю. Попов, И. Ф. Казо, В. А. Макара, *Вісник Київського університету, Серія: фізико-математичні науки*, **2**: 68 (2009).
27. V. Raoult, J. Farges, *Review of Scientific Instruments*, **44**: 430 (1973).
28. K. Sattler, J. Muhlback, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**: 821 (1980).
29. F. Valetto and R. Ferrando, *Reviews of Modern Physics*, **77**: 371 (2005).
30. Ю. В. Цветков, С. А. Панфилов, *Низкотемпературная плазма в процессах восстановления* (Москва: Наука: 1980).
31. U. Jeong and Y. Xia, *Advanced Materials*, **17**: 102 (2005).
32. Z. Yao, J. J. Stiglich, and T. S. Sudarshan, *Metal Powder Report*, **53**: 26 (1998).
33. В. В. Погосов, Ю. А. Куницкий, А. В. Бабиц, А. В. Коротун, *Элементы физики поверхности, наноструктур і нанотехнологій* (Запоріжжя: ЗНТУ–ТЦ НАНУ: 2010).
34. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Herglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, **272**: 1924 (1996).
35. A. Gutsch, H. Muehlenweg, and M. Kraemer, *Small*, **1**: 30 (2005).
36. Q. Zhang, J. Xie, J. Liang, and J. Y. Lee, *Advanced Functional Materials*, **19**:

- 1387 (2009).
37. А. С. Шпринян, *Наука та інновації*, **5**: 32 (2009).
 38. Y. Lei, W. K. Chim, H. P. Sun, and G. Wilde, *Applied Physics Letters*, **86**: 103106 (2005).
 39. Y. Lei, W. Cai, and G. Wilde, *Prog. in Materials Science*, **52**: 465 (2007).
 40. А. И. Русанов, *Ж. физ. хим.*, **77**: 1736 (2003).
 41. *Физическая энциклопедия* (Ред. А. М. Прохоров) (Москва: Советская энциклопедия: 1988), т. 5.
 42. А. И. Русанов, *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Ленинград: Химия: 1967).
 43. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика: Статистическая физика. Т. 5* (Москва: Наука: 1976), ч. 1.
 44. D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, J. Merlin, and S. R. Philpot, *J. Appl. Phys.*, **93**: 793 (2003).
 45. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Наука: 1978).
 46. И. В. Кавецкая, Т. В. Волошина, В. А. Караванский, В. И. Красовский, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **11**: 53 (2009).
 47. S. Kalele, S. W. Gosavi, J. Urban, and S. K. Kulkarni, *Current Science*, **91**: 1038 (2006).
 48. А. П. Джотян, Э. М. Казарян, А. С. Чиркинян, *Физика и техника полупроводников*, **32**: 108 (1998).
 49. И. Е. Иродов, *Задачи по квантовой физике: Учебное пособие для физических специальных вузов* (Москва: Высшая школа: 1991).
 50. T. Kirpeny, L. A. Swafford, and S. J. Rosenthal, *J. of Chemical Education*, **79**: 1094 (2002).
 51. A. D. Cicco, *Phys. Rev. Letters*, **81**: 2942 (1998).
 52. S. Pochon, K. F. MacDonald, R. J. Knize, N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Letters*, **92**: 145702 (2004).
 53. B. F. Soares, K. F. MacDonald, V. A. Fedotov, N. I. Zheludev, *Nano Letters*, **5**: 2104 (2005).
 54. K. Jacobs, D. Zaziski, E. C. Scher, A. B. Herhold, A. P. Alivisatos, *Science*, **293**:1803 (2001).
 55. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты* (Москва: Атомиздат: 1979).
 56. P. N. Denbigh and R. B. Marcus, *J. Appl. Phys.*, **37**: 4325 (1966).
 57. T. E. Hutchinson, *Appl. Phys. Lett.*, **3**: 51 (1963).
 58. W. L. Bond, A. S. Cooper, K. Andres, G. W. Hull, T. H. Geballe, and B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.*, **15**: 260 (1965).
 59. K. L. Chopra, *Physica Status Solidi b*, **32**: 489 (1969).
 60. K. Barmak, C. Michaelsen, and G. Lucadamo, *J. of Materials Research*, **12**: 133 (1997).
 61. K. Barmak, C. Michaelsen, S. Vivekanand, and F. Ma, *Philos. Mag. A*, **77**: 167 (1998).
 62. H. Ulbricht, J. Schmelzer, R. Mahnke, F. Schweitzer, *Thermodynamics of Finite Systems and Kinetics of First-Order Phase Transitions* (Leipzig: BSB Teubner: 1988).
 63. А. М. Гусак, А. С. Шпринян, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**: 40 (1998).
 64. D. Reguera, R. K. Bowles, Y. Djikaev, H. Reiss, *J. of Chemical Physics*, **118**: 340 (2003).
 65. А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, *Докл. АН СССР*, **87**: 215 (1952).

66. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, *Физ. мет. металловед.*, **9**: 374 (1960).
67. P. Rawlow, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, **65**: 1 (1909).
68. P. R. Couchman and C. L. Ryan, *Philos. Mag. A*, **37**: 369 (1978).
69. K. Hoshino and S. Shimanura, *Philos. Mag. A*, **40**: 137 (1979).
70. M. Wautelet, *J. of Physics D: Applied Physics*, **24**: 343 (1991).
71. R. R. Vanfleet and J. M. Mochel, *Surface Science*, **341**: 40 (1995).
72. K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera, *Phys. Rev. A*, **66**: 013208-1 (2002).
73. C. Q. Sun, B. K. Tay, X. T. Zeng, S. Li, T. P. Chen, J. I. Zhou, H. L. Bai, E. Y. Jiang, *J. of Physics: Condensed Matter*, **14**: 7781 (2002).
74. A. Shirinyan and M. Wautelet, *Nanotechnology*, **15**: 1720 (2004).
75. M. C. Desjonquières and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Berlin: Springer-Verlag: 1993).
76. F. Rosenberger, *Fundamentals of Crystal Growth I: Macroscopic and Transport Concepts* (New York: Springer: 1979).
77. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах. Термодинамика и общая кинетическая теория* (Москва: Мир: 1979), ч. 1.
78. G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser, *Thin Solid Films*, **144**: 297 (1986).
79. T. Shibata, B. A. Bunker, Z. Zhang, D. Meisel, C. F. Vandeman, and J. D. Gezelter, *J. of American Chemical Society*, **124**: 11989 (2002).
80. S. Ramos de Debiaggi, J. M. Campillo, and A. Caro, *J. of Materials Research*, **14**: 2849 (1999).
81. H. Yasuda and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **69**: 3747 (1992).
82. C. R. M. Wronski, *British J. of Applied Physics*, **18**: 1731 (1967).
83. M. Blackman and J. R. Sables, *Nature*, **226**: 938 (1970).
84. И. Д. Морохов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, *Докл. АН СССР*, **243**: 917 (1978).
85. M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq, *J. of Physics: Condensed Matter*, **15**: 3651 (2003).
86. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка: 1985).
87. M. Wautelet, *Nanotechnology*, **11**: 6 (2000).
88. *Springer Handbook of Nanotechnology (with 972 Figures and 71 Tables)* (Ed. V. Bhushan) (Berlin: Springer-Verlag: 2004).
89. Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. Н. Ларин, Л. К. Григорьева, В. Н. Сухов, *Докл. АН СССР*, **280**: 858 (1985).
90. G. L. Allen and W. A. Jesser, *J. of Crystal Growth*, **70**: 546 (1984).
91. M. O. Robbins, G. S. Grest, and K. Kremer, *Phys. Rev. B*, **42**: 5579 (1990).
92. S. Alavi and D. L. Thompson, *J. of Physical Chemistry A*, **110**: 1518 (2006).
93. С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, Р. Н. Куклин, С. В. Степанова, С. В. Чмель, *Изв. АН СССР*, **2**: 175 (1985).
94. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлургиздат: 1962).
95. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
96. A. Shirinyan, A. Gusak, and M. Wautelet, *Acta Materialia*, **53**: 5025 (2005).
97. A. Shirinyan and M. Wautelet, *Materials Science and Engineering C*, **26**: 735 (2006).
98. M. Wautelet and A. Shirinyan, *Pure and Applied Chemistry*, **81**: 1921 (2009).
99. W. A. Jesser, R. Z. Shneck, and W. W. Gille, *Phys. Rev. B*, **69**: 144121 (2004).

100. A. Shirinyan, M. Wautelet, and Y. Belogorodsky, *J. of Physics: Condensed Matter*, **18**: 2537 (2006).
101. Ф. Зейтц, *Современная теория твердого тела* (Москва–Ленинград: Государственное издание технико-технической литературы: 1949).
102. *The New Encyclopaedia Britannica. Vol. 9. Micropedia. Ready Reference. 15th Edition* (Chicago: Encyclopedia Britannica, Inc.: 1998).
103. *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia. 4th Edition* (Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Company, Inc.: 1968).
104. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Second Edition* (Eds. A. Hubbard and P. Somasundaran) (New York: Taylor and Francis: 2006).
105. R. Kho, C. L. Torres-Martinez, and R. K. Mehra, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Vol. 3. Nanocrystal Powders* (Ed. T. A. Gubbard) (New York–Basel: Marcel Dekker, Inc.: 2002).
106. K. Kamenev, G. Balakrishnan, M. R. Lees, D. McK. Paul, Z. Arnold, and O. Mikulina, *Phys. Rev. B*, **56**: 2285 (1997).
107. A. Neimark, P. I. Ravikovitch, and A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E*, **65**: R1493 (2002).
108. A. Vishnyakov and A. Neimark, *J. of Chemical Physics*, **119**: 9755 (2003).
109. L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Reports on Progress in Physics*, **62**: 1573 (1999).
110. S. H. Kirby, L. A. Durham, and L. A. Stern, *Science*, **252**: 216 (1991).
111. N. V. C. Shekar and K. G. Rajan, *Bulletin of Materials Science*, **24**: 1 (2001).
112. A. Shirinyan and M. Pasichnyy, *Nanotechnology*, **16**: 1724 (2005).
113. A. Shirinyan and M. Pasichnyy, *Defect and Diffusion Forum*, **237**: 1252 (2005).
114. A. S. Shirinyan, Y. S. Bilogorodskyy, and J. W. P. Schmelzer, *Acta Materialia*, **57**: 5771 (2009).
115. A. S. Shirinyan and Y. S. Bilogorodskyy, *J. of Phase Transitions*, **82**: 551 (2009).
116. Ю. С. Білогородський, А. С. Шірінян, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**: 49 (2010).
117. Q. Jiang, H. M. Lu, and M. Zhao, *J. of Physics: Condensed Matter*, **16**: 521 (2004).
118. М. Н. Магомедов, *Физ. твердого тела*, **46**: 924 (2004).
119. N. Grerory, A. F. Berry, and R. Stephen, *J. of Chemical Physics*, **78**: 399 (1983).
120. А. С. Шірінян, Ю. С. Білогородський, *Вісник ЧНУ ім. Б. Хмельницького. Фізико-математична серія*, **171**: 40 (2009).
121. T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems. Two Volumes in One: Parts I, II* (New York: Dover: 1994).
122. T. L. Hill, *Nano Letters*, **5**: 273 (2001).
123. G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang, and G. Wyang, *Nanotechnology*, **17**: 4257 (2006).
124. J. H. Rose, J. P. Vary, and J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **53**: 344 (1984).
125. K. C. Russell, *Scripta Metall.*, **5**: 313 (1969).
126. В. Б. Брик, *Металлофизика*, **2**: 136 (1981).
127. В. Б. Брик, *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наукова думка: 1985).
128. Ю. К. Назаров, А. Д. Коротаев, Г. С. Конджария, *Докл. АН СССР*, **6**: 1304 (1975).
129. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).

130. А. С. Ширинян, *Физ. твердого тела*, **52**: 1191 (2010).
131. A. Blatter and M. Allmen, *Phys. Rev. Lett.*, **54**: 2103 (1985).
132. А. В. Серебряков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **13**: 115 (1991).
133. А. С. Ширинян, Ю. С. Білогородський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **8**: 47 (2010).
134. В. М. Шулаев, *Металлообработка*, **6**: 2 (2007).
135. <http://nano.gov>
136. Л. В. Ширинян, *Проблеми науки*, **6**: 34 (2010).
137. C. Lauterwasser, *Small Sizes that Matter: Opportunities and Risks of Nanotechnologies. Report in Co-operation with the OECD International Futures Programme* (Munchen: Allianz Centre for Technology: 2006).
138. http://www.bbc.co.uk/russian/science/2010/04/100407_element_117.shtml
139. М. С. Росо, *J. of Nanoparticle Research*, **7**: 707 (2005).
140. С. Бобровский,
http://www.gumer.info/bibliotek_Buks/Science/Article/bobr_skolko.php
141. К. Е. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* (Oxford: Oxford University Press: 1990).
142. http://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Smalley
143. D. L. Kevin, *Toxicological Sciences*, **77**: 3 (2004).
144. C. W. Lam et al., *Toxicological Sciences*, **77**: 126 (2004).
145. *Голос України*, **144**: 10 (2002).
146. DIRECTIVE 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council, *Official Journal of European Union*, <http://www.raditek.com/Press%20Releases>
147. *Інновації*, **1**: 6 (2002).
148. И. В. Горынин, *Российские нанотехнологии*, **2**: 37 (2007).
149. А. П. Шпак, А. М. Гурій, *Прогноз науково-технологічного та інноваційного розвитку України (попередній варіант)* (Київ: Фенікс: 2006).
150. Розпорядження Кабінету Міністрів № 873 від 2 квітня 2009 року «Про схвалення Концепції державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки», *Офіційний вісник України*, **26**: 57 (2009).