



*Химический факультет*

*Наноматериалы*

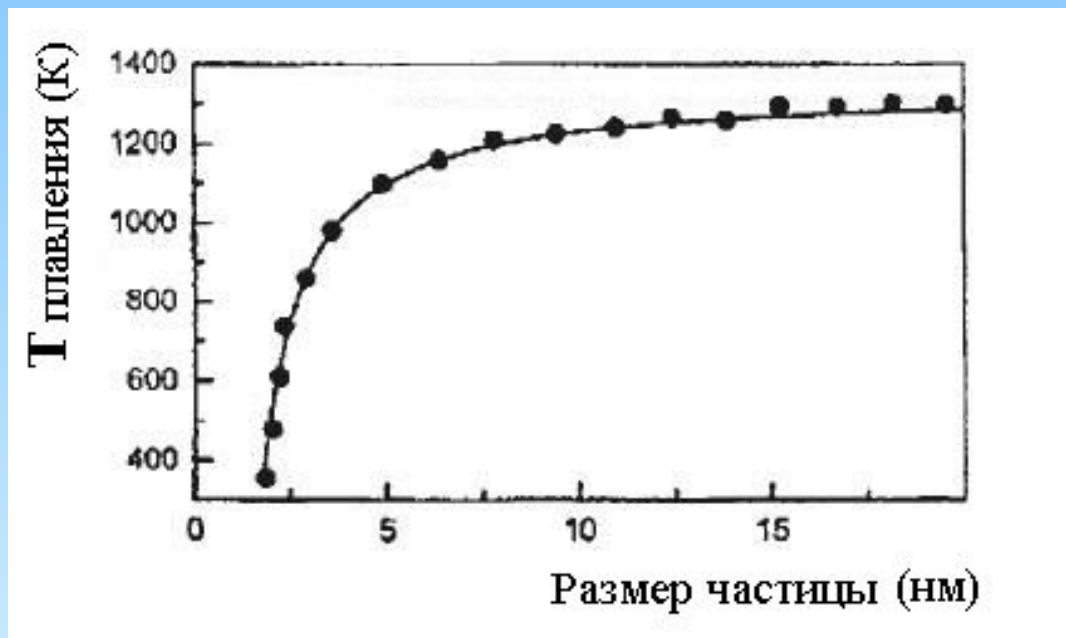
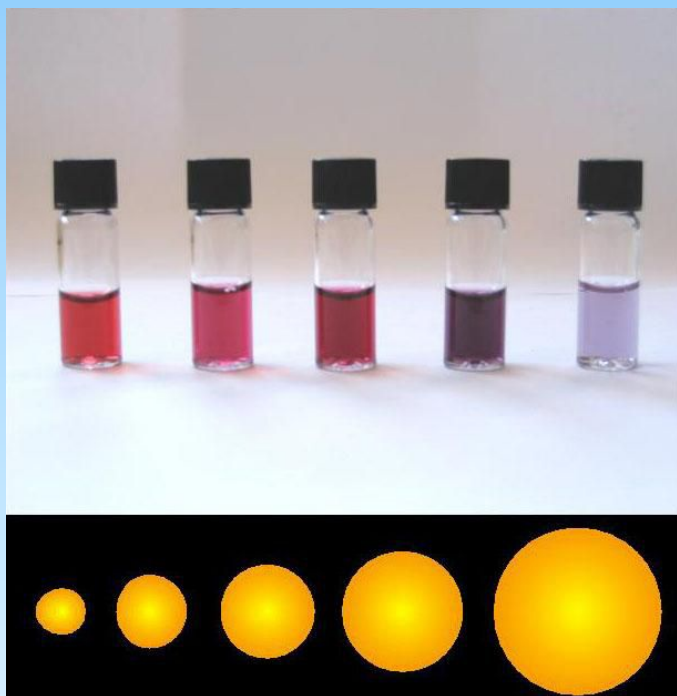


*Наноматериалы.  
Свойства наноматериалов.  
Особенности свойств.*

*Автор: доц. Баян Е.М.*

# Свойства наноматериалов

- Большая роль **поверхностных** эффектов
- **Зависимость** свойств от размера частиц
- Высокая **реакционная** способность
- Способность к взаимодействию с **живыми системами**



**Зависимость т.пл. золота от размера частиц**

# Размерный эффект НМ

**Размерный эффект - комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы**

- влияние на **магнитные свойства** ферромагнетиков (Т Кюри, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков,
- появление **эффектов памяти** на упругих свойствах металлов и существенном изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников,
- появление **пластичности** боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются хрупкими.

# Размерный эффект НМ

Возрастание удельной поверхности  
с уменьшением размера частиц

Поверхностные эффекты

Увеличение  
поверхностного  
давления

Увеличение  
реакционной  
способности

**Изменение термодинамических свойств:**

- а) энергии Гиббса;
- б) давления пара над веществом;
- в) электродных потенциалов (Red-Ox активности);
- г) константы равновесия.

# Размерный эффект НМ

Возрастание удельной поверхности  
с уменьшением размера частиц

Поверхностные эффекты

**Механические  
свойства:**  
модуль  
упругости, предел  
текучести, ...

**Электрически  
е и магнитные  
свойства:**  
электро-  
проводность,  
сопротивление  
, ...

**Термодина-  
мические  
свойства:**  
Т фазовых  
переходов,  
Т плавления,  
...

Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твердости с пластичностью обычно объясняют **затруднениями в активации источников дислокации из-за малых размеров кристаллитов**, с одной стороны, и **наличием зернограничной диффузионной ползучести**, с другой стороны.

Наноматериалы отличаются исключительно высокой **диффузионной подвижностью атомов**, на 5-6 порядков превосходящей таковую в поликристаллических материалах.

**Дискуссионный вопрос**  
**о микроструктуре нанокристаллов, т.е.**  
о строении границ раздела и их атомной плотности,  
о влиянии нанопор и других свободных объемов на  
свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о **неравновесном метастабильном** состоянии, предполагается, что в соответствии ему можно поставить некоторое реально существующее **равновесное состояние**

- например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав).



**Особенность**  
**нанокристаллического состояния:**

**отсутствие** соответствующего ему по  
структуре и развитости границ  
равновесного состояния по сравнению с  
другими известными неравновесными  
метастабильными состояниями вещества

# Нанокристаллические материалы

представляют собой особое состояние конденсированного вещества -

**макроскопические ансамбли** ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров.

Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

## **Главный вопрос при изучении нанокристаллического состояния:**

существует ли резкая, отчетливая граница между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием, есть ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого проявляются свойства, характерные для нанокристалла, а выше - для массивного (объемного) вещества?

**Является ли с точки зрения термодинамики переход от массивного вещества к нанокристаллическому фазовым переходом первого рода?**

На первый взгляд переход к нанокристаллическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах проявляются постепенно и постепенно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зерен в компактных наноматериалах.

Однако все без исключения экспериментальные исследования выполнены на материалах со значительной дисперсией размеров частиц или зерен и вполне естественно предположить, что **дисперсия размеров размывает фазовый переход**, если таковой имеется.

Доказательным мог бы быть эксперимент по выявлению размерного эффекта, проведенный на серии материалов одинакового химического, но разного гранулометрического состава, причем каждый из этих материалов должен состоять из частиц или зерен только одного размера.

Лишь в таком эксперименте можно полностью исключить влияние дисперсии размера частиц и определить, является ли размерная зависимость того или иного свойства непрерывной и гладкой или же она имеет скачки, изломы и другие особенности.

Пока такой эксперимент не реализован.

Гораздо более важным является то,  
что в поведении нанометрических  
объектов кроме  
размерных эффектов  
начинают проявляться и  
**квантово-механические.**

Например, в малых частицах электроны не могут больше находиться в непрерывных энергетических зонах (как это имеет место в обычных твердых телах), а вынуждены занимать лишь немногочисленные узкие энергетические уровни, структура которых определяется размерами частицы.

Такое ограничение резко меняет сам механизм электропроводности рассматриваемого материала, поскольку она становится квантованной величиной, т.е. начинает зависеть от заселенности уровней, которая сама меняется дискретно. Затем при самом небольшом изменении размеров начинается коллективное движение электронов по так называемой баллистической моде со скоростью, значительно превышающей термически равновесную.

Это движение происходит почти без рассеяния и характеризуется очень низкими омическими потерями и высоким потенциалом, в результате чего в устройствах достигаются очень высокие плотности тока и скорости переключения.

Поскольку именно электронные уровни энергии определяют оптические свойства вещества, изменение размера микрочастиц дает возможность **регулировать поглощение и испускание света**, т.е. изменять, например, флюоресценцию полупроводниковых квантовых точек в широком диапазоне длин волн: от видимого спектра до ближнего инфракрасного.



Существование **коллективных возбужденных состояний поверхностных электронов (поверхностных плазмонов)** также обеспечивает особые свойства НМ.

Особенно сильно такие эффекты проявляются в биохимических структурах при преобразовании химической энергии в кинетическую (механизм действия молекул миозина и т.п.). Поверхностные плазмоны играют важную роль в поглощении и распределении энергии фотонов внутри биологических структур разных типов для процессов передачи нервных сигналов (например, в механизме действия родопсина в бактериях или в клетках воспринимающей системы органов зрения).

*P.S.: именно плазмонный резонанс в наночастицах золота придает знаменитую золотистую окраску прекрасным стеклянным витражам Средневековья.* 17

# Свойства НМ определяются их структурой:

<b>Класс объектов</b>	<b>Область применения</b>
<b>Нанопорошки, наночастицы в растворе</b>	<b>Краски, косметические кремы (от загара)</b>
<b>Нанотрубки, нанопроволоки</b>	<b>Углеродные нанотрубки</b>
<b>Простые слои и покрытия нанометрической толщины (например, получаемые адсорбцией из раствора, во многих случаях из молекул с заданной ориентацией, благодаря самоорганизации и т.д.)</b>	<b>Алмазные пленки на разнообразных поверхностях, монослойные покрытия в молекулярной электронике, защитные покрытия, солнечные батареи</b>
<b>Трехмерные слоистые структуры</b>	<b>Магнитные запоминающие устройства</b>
<b>Трехмерные периодические и случайные образования информации</b>	<b>Кристаллизованные белки, трехмерные устройства молекулярной записи</b>

# Свойства НМ, определяются их структурой:

<b>Класс объектов</b>	<b>Область применения</b>
<b>Линейные цепочки (например, ДНК)</b>	<b>Информационные молекулы</b>
<b>Поверхностные структуры с незначительной глубиной</b>	<b>Новейшие микроэлектронные устройства, наномеханические устройства</b>
<b>Многослойные покрытия, получаемые различными методиками</b>	<b>Так называемые поверхностные лазеры с вертикальным резонатором (VSCEL)</b>
<b>Развитые трехмерные структуры, не обладающие способностью к самовоспроизведению или саморепликации</b>	<b>Манипуляции с ДНК, биомолекулярные компьютеры, наномшины</b>
<b>Развитые трехмерные структуры, обладающие способностью к самовоспроизведению (саморепликации)</b>	<b>Самовоспроизводящиеся нанороботы</b>

# Основные типы структур неполимерных наноматериалов. Классификация.

- **По химическому составу** и распределению фаз можно выделить три типа структуры:
  - однофазные,
  - статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела,
  - матричные многофазные.
- **По форме** выделяют три типа структуры:
  - пластинчатая,
  - столбчатая,
  - содержащая равноосные включения.

Эта классификация учитывает возможность сегрегации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела).

Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, полимерных составляющих и т.д.

Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры; последние характерны в большинстве случаев для пленок.

В целом для структуры наноматериалов характерно обилие **поверхностей раздела** (межзеренных границ и тройных стыков - линий встречи трех зерен).

Показано, что если твердое тело состоит из кристаллитов размером несколько нанометров ( $< 10$  нм), то доля поверхностей раздела или доля областей с разупорядоченной структурой весьма велика (до 50%).



Рост этой доли с уменьшением размера зерен -  
один из факторов, определяющих  
**неравновесное состояние наноматериалов**  
**за счет увеличения избыточной свободной**  
**поверхностной энергии.**

Также значения межфазной и граничной  
поверхностной энергии наноматериалов могут  
отличаться от таковых для обычных  
крупнокристаллических материалов.

Надежные опытные данные об энергетических  
характеристиках поверхностей раздела в  
наноматериалах **практически отсутствуют.**

# Появление необычных, уникальных свойств наноструктурированных материалов обусловлено:

1. с каждым свойством вещества связана характеристическая или **критическая длина**.
2. **междисциплинарный характер** - нанотехнологиями занимается множество разных отраслей знаний, что несколько осложняет понимание и использование исследователями в одном из разделов нанонауки результатов, полученных в другом разделе.

Пример:

электросопротивление вещества возникает в результате рассеяния электронов проводимости на колеблющихся атомах или примесях.

Оно характеризуется длиной свободного пробега, то есть средним расстоянием, пролетаемым электроном между двумя отклонениями от прямолинейной траектории.

**Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне.**

Один из наиболее важных примеров такого поведения демонстрируют частицы полупроводника с размерами порядка квантовой длины волны электрона или дырки в зоне проводимости.

Это основа **квантовых точек**, одной из весьма развитых нанотехнологии, лежащей в основе лазеров на квантовых точках, использующихся сейчас для чтения компакт-дисков (CD).

Если размеры трехмерной наноструктуры имеют порядок нанометра только в одном измерении, такая структура называется **квантовым колодцем**.

Его электронная структура сильно отличается от таковой у образцов, имеющих нанометровые размеры по двум измерениям и называемых **нанопроволоками**.

**Квантовые точки** имеют нанометровые размеры по всем трем измерениям. Зависимость электронных свойств от размера приводит к существенным изменениям оптических характеристик нанобразцов.

***Спасибо за внимание !***

**Баян Екатерина Михайловна,  
ekbayan@sfedu.ru**