МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
НАУКОВО-НАВЧАЛЬНИЙ ІНСТИТУТ
КОМП'ЮТЕРНОЇ ФІЗИКИ ТА ЕНЕРГЕТИКИ
Кафедра інформаційних технологій в фізико-енергетичних системах

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до дипломної роботи
за освітньо-кваліфікаційним рівнем магістр

«Розробка програмно-апаратного прототипу для автоматизації процесів створення та дослідження фазових перетворень у нанорозмірних плівкових системах»

Виконав: студент 6 курсу, групи НФ-63
Герасіменко В.О
спеціальність:
105 Прикладна фізика та наноматеріали
освітня програма: Прикладна фізика енергетичних систем
Керівник: Сухов Р.В

Рецензент:

Харків – 2022

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ

Герасіменко Владислав Олександрович

1. Тема роботи «Розробка програмно-апаратного прототипу для автоматизації процесів створення та дослідження фазових перетворень у нанорозмірних плівкових системах» керівник роботи: Сухов Р.В затверджені наказом по університету від 03 жовтня 2022 року №4201-05/1669
2. Строк подання студентом роботи 25.11.2022
3. Перелік питань, які потрібно розробити:
1) Розглянути фазові перетвореня у нанорозмірних плівкових системах;
2) Розробити програмно-апаратний прототип;
3) Зробити висновки

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Вибір і затвердження теми.
2	Робота над літературою та іншими джерелами
3	Написання вступу до роботи та першого розділу
4	Написання другого розділу
5	Написання третього розділу
6	Завершення написання дипломної роботи (висновки та література)
7	Подача науковому керівнику
8	Відгук, рецензія, підготовка до захисту
9	Попередній захист
10	Захист

5. Дата видачі завдання

Студент _____ Герасіменко Владислав

підпис

Керівник роботи _____ _____ Руслан СУХОВ

підпис

РЕФЕРАТ

Герасименко Владислав Олександрович, «Розробка програмно-апаратного прототипу для автоматизації процесів створення та дослідження фазових перетворень у нанорозмірних плівкових системах».

Кваліфікаційна робота магістра прикладної фізики. - Х.: ХНУ імені В. Н. Каразина, 2022.

Метою даної роботи є вивчення та дослідження фазових перетворень у нанорозмірних системах.

У ході даної роботи були розглянуті фазові перетворення у нанорозмірних системах та їх особливості.

В результаті виконання дипломної роботи розроблено програмно-апаратний прототип для автоматизації процесів створення та дослідження фазових перетворень у нанорозмірних плівкових системах.

Розроблений комплекс пройшов успішну апробацію в ході фізичного експерименту із дослідження взаємної розчинності компонентів у нанорозмірних плівкових системах евтектичного типу.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: нанорозмірні системи, програмно-апаратний прототип, наноматеріали.

ABSTRACT

Vladyslav Oleksandrovych Gerasimenko, "Development of a hardware and software prototype for automating the creation and research of phase transformations in nanoscale film systems."

Master's thesis in applied physics. - Kh.: KhNU named after V. N. Karazin, 2022.

The purpose of this work is to study and investigate phase transformations in nanoscale systems.

As a result of the diploma work, a hardware and software prototype was developed for automating the processes of creation and investigation of phase transformations in nanoscale film systems.

The developed complex was successfully tested during a physical experiment to study the mutual solubility of components in nanoscale film systems of the eutectic type.

KEYWORDS: nanoscale systems, hardware and software prototype, nanomaterials.

Зміст

Вступ	7
Розділ 1. Нанокомпозитні матеріали	15
1.1 Що таке наноматеріали	15
1.2 Класифікація нанокомпозитних матеріалів	17
1.3 Застосування наноматеріалів	18
1.4 Визначення наноматеріалів	19
1.5 Розміри наноматеріалів	20
1.6 Властивості наноматеріалів	21
1.7 Наночастинки	24
1.8 Наноскопічний масштаб	27
Розділ 2. Структурно-фазові перетворення в нанорозмірних системах	32
2.1Термодинамічні аспекти	41
Розділ 3. Результати програми	50
Висновок	53
Список літератури	54

ВСТУП

Всі параметри , які мають характеристику властивості тіл, розділяють на два типа: екстенсивні та інтенсивні. Перший тип визначається як характерним розміром систем. До цього типу належить власний характерний розмір зразка, його об’єм, маса, абсолютне значення опору, теплоємність. У цей час інтенсивні параметрів не має залежності до розміру зразка та надає характеризовку глибинні властивості до системи яку ми досліджуємо. К інтенсивних параметрів ми відносими багато величин, багато з них є екстенсивними величинами, які нормовані на розмір обекта. Таким чином, густина, опір, та теплоємність, температур у фазових переходах, параметри кристалічної ґратки наводяться в таблицях, характеризують матеріал зразка і вважаються незалежними від розміру. Однак експериментальний досвід показує, що перехід до нанорозмірних зразків часто викликає розмірну залежність багатьох фізичних величин, які інтенсивні в масивному стані.Завдяки цим унікальним властивостям, які надають речовинам в високодисперсному стані, нанорозмірні системи стають об’єктоми пильної уваги дослідників і технологів. Результататами цих робот предоставлені у багатьох монографіях та підручниках, які зосереджужються на загальних і окремих питання нанофізики і нанотехнологій . Недивлячись на те, що кількісні опис розмірних ефектів є досить важкими, добре зрозуміти причину виникнення розмірних залежностей досить не складно. Так, добре відомо, що тіла складаються зі структурних частинок, які взаємодіють серед собою. При цьому характер іх взаємодії залежить від відстані між частинками. Для великих дистанцій спостерігається притяжіння, а для маленьких – відштовхування. Колективна взаємодія частинок зумовлює те, що кожна із них знаходиться в потенціальній зоні, створеному сусідами . На цій підставі окремих сближень і гіпотез було створено багато моделей, які дозволяють описати енергетичні особливості взаємодій структурних частинок твердих тіл. Сьогодні не існує єдиного теоретичного підходу, який добре описує енергетичні особливості твердих тіл з іншими типами взаємодії.Моделі

виявляються однакого складними і відносно добре застосовуються у всіх випадках. Але для більш якісного розуміння фізичної причини виникнення розмірних ефекти ми маємо знати те, що для відстані між частиками, котрі забезпечують стабільне існування твердих тіл, має місце притяжіння.

Розглянемо, що, неберучи те, що атоми які є окремеми зазнають, загалом кажучи, іншого впливу з боку сусідів, вони є скомпенсованим, та результуючи вплив буде дорівнювати нулю. Саме така ситуація має місце для атомів, які будуть знаходитися в об'ємі тіла. У цей час для атомів, які будуть знаходяться у вузькому приповерхневому шарі,ця ситуація буде виявляється принципово іншою. Саме ці атоми будуть мати сусідів лише з одного боку (якщо будемо знехтувати паровою фазою), та результуюча сила, яка діє на ці атоми, виявиться іншою від нуля. Розгляд розмірних ефектів буде залежити саме від того підходу, який буде застосовуватися для врахування вкладу у загальні властивості досліджуваного нами об'єкту цього поверхнього шара. Саме так, багато розмірних ефектів ми можемо пояснити виходячи з термодинамічних міркувань, додавши поверхневому шару надлишкову енергію, виділеним енергетичним положенням поверхневих атомів. Саме так для кількісного опису можна розглянути структурні особливості, які має приповерхневий шар які ми можемо порівняти з його об'ємом. Але для оцінки можливостей прояву розмірних ефектів досить факту наявності в тілах вузького приповерхневого шару, властивості якого відрізняються від об'єму. Зазвичайно для макроскопічних тіл кількість атомів, які належать до поверхні, дуже мале. Тому, допустимо, що товщина саме такого особливого приповерхневого шару становить 1 нм . Тому частинка поверхневих атомів у цому випадку із характерним розміром 1 мм буду складати приблизно 10-5 або 0,001%. Тому, якщо у частках саме таких розмірів ми будемо виявляти вплив поверхневого шару на інтенсивній параметрах неможливо. У цей же час частинка поверхневих атомів та їх внесок у поведінки систем будуть зростати зі зменшенням розміру тіла. Правда те що, частнка атомів, які належать поверхні зразка, пропорційна його площі зразка (тобто r 2). У цей

час кількість атомів, які знаходяться у об'ємі, пропорційне до r 3 . Саме так, відношення числа поверхневих (Nпов) і об'ємних атомів (Nоб) буде з точністю до множника, які містять інформацію про форму обекта, зазначуються виразом Nпов/Nоб ~ r 2 /r 3 = 1/r. Саме так коли зменшуються розмір зразка частка поверхневих атомів зростає. Таким чином збільшується і їх внесок у результат зміни зразка, які і дозволяють зрозуміти причини виникнення розмірних ефектів. Не буручи до уваги те, що викладені вище міркування практично не дають можливості отримати кількісну інформацію про величини розмірних ефектів, вони дозволяють судити про характер впливу розміру на параметри тіл. Саме так, оскільки частка поверхневих атомів пропорційна 1/r, то можна очікувати, те що розмірна залежність фізичних величин повинна мати аналогічний вигляд.

Прикладне використання високодисперсних систем

Аналіз наукових публікацій каже нам те, що високодисперсні системи є об'єктоми до яких проявляють надзвичайно пильну увагу дослідники у сфері фундаментальних наук, так і у прикладних науках. Великий ріст інформації прикладних досліджень, спрямованих на вивчення нанорозмірних об'єктів, яке викликане через унікальні фізикохімічні властивості,самі які і роблять саме іх більш перспективними для фізиків, технологів, хіміків, біологів та навіть агрономів. Окрім того, процеси мініатюризації (особливо ті які характерні для сучасної електроніки) кажуть те, що ефекти, які ще були нещодавно мали лише мали малий інтерес, вони почали набувати великого значення для розроботки та прогнозування стабільності майже всіх електронних пристроїв. Проте, незважаючи на успіхи, які виявляються сучасними нанотехнологій, звичайні використання великих унікальній особливості наноструктур і вони є справою майбутного дня. Звичайно, що у одному розділу ми не маємо можливості розглянути всі багатоперспективні і такі, які ми вже використовуємо у галузі використання наноструктур. У наступних темах ми розглянемо деякі напрямки, у яких проходить процес

активного впровадження загальнонаукових результатів у прикладних розробках. Самим більше очевидним напрямком використання наночастинок, обумовленим великою часткою поверхні, та саме їх застосування в ролі каталізаторів та сорбентів. Через це, дія першого обекту з найбільш популярних сорбентів –та активованого вугілля – зв'язана через наявністю у ньому безлічі пор, розмір яких, залежно від сировини, лежить в інтервалі від 2 до 50 нм (деревне вугілля містить у собі пори більших Зазвичай використання цих високодисперсних систем 9 розмірів). Через те що сорбційні та каталітичні властивостей визначаються в першу чергу площею поверхні, яка контактує із середовищем, саме такі високопористі поверхні мають, звичайно ,високі сорбційні властивості. Нанокаталізатори дозволяють значно знизити вартість більшості виробничих процесів. Тому нам, добре відомо, що через високі каталітичні властивості у найважливіших хімічних технологій мають, як зазвичай правило, метали платинової групи. Однако їх велика вартість змушує нас шукати більше доступні каталітичні об'єкти. Зазначимо, що прискорювати хімічні реакції має здатність багато у яких металів, але їх активність невелика. У цей час, через те що активність каталізатора збільшується із зростанням його ефективної площі, використання високодисперних структур, надає можливість замінити платинові каталізатори які дорого коштують більш дешевими речовинами. Найцікавішивими з прикладної точки зору є наночастинки, у яких є магнітні властивості. У першу чергу, саме такі об'єкти цікаві у плані збільшення ємності постійних записуючих пристроїв. По друге, завдяки невеликому розміру (через який надає можливість їм пересуватися по кровоносних судинах) та можливості управління їх рухом через допомогою зовнішнього магнітного поля, саме вони є цікавими з точки зору застосування у медицині, наприклад, у доставці лікарських препаратів безпосередньо до проблемних ділянок до яких важко достатися. Дуже важливими об'єктами, необхідними у розробці сучасних накопичувачів інформації, саме є спін-вентильні структури, в якому проявляється ефект гігантського магнетоопору.

Гігантським магнетоопором має назву явище, саме яке полягає у істотній зміні електричного опору, яка відбувається під дією зовнішнього магнітного поля. У кількісного опису даного ефекту використовується величина: ( ) (0) ( ) R H R − R H γ = , де R(0) і R(H) значення опору зразка поза і в магнітному полі напруженістю H відповідно. На відміну від анізотропного магніт- 10 Розділ 1 ного опору, для якого величина γ становить кілька відсотків, у разі реалізації умов гігантського магнетоопору γ може перевищувати 100%. Наведене явище дозволяє створювати не лише надзвичайно ефективні та малі датчики магнітного поля, вони необхідні, наприклад, для зчитування інформації з магнітних носіїв високій щільності, та має можливість розробляти такі носії. Великій магнетоопір має місце у великошарових плівок, у яких кулі, які мають магнітні здібності, та ті, які їх не мають таких здібностей, вони чергуються між собою. Товщина куль великошарових плівок, через які можна очікувати вплив даного ефекту, обчислюються одиницями нанометрів. Дуже маленькій розмір структур, у яких ми можемо побачити дуже великий магнетоопір, дає неможливе їх використання без попереднього вивчення фізичних властивостей, саме які можуть кардинально відрізнятися від тих, які відомі для масивних зразків. Саме тому, наприклад, досліджено, що при відпалюванні плівок Co/Cu у них зявляются кристалічні модифікації, які ми не можемо побачити у масивному стані . Саме такі метастабільні структури мають можливість та кардинальним чином змінюють функціональну властивість частинок. В плівках Co/Cu ми спостерігаємо розмірну залежність коерцитивної сили феромагнітної фази. Але при цьому, неберучи до уваги те, що феромагнітні властивості у даній контактній парі притаманні кобальту, коерцитивна сила структури залежить від товщини кулі міді. Саме тому, для бінарних плівок із товщиною кулі кобальту 0,3–0,4 нм вона змінюється у півтора раза через умову зміни товщини плівки міді від 10 до 25 нм. Схожі ефекти спостерігаються в інших системах де є магнітний опір. В унікальній властивості та явища, які відбуваються у саме таких багатошарових плівках, забезпечують неослабний

інтерес фундаментальних дослідників до таких об'єктів. Однак незважаючи на те, що фізика процесів, що відбуваються в настільки дисперсних матеріалах, вивчена недостатньо, структури, засновані на гігантському магнетоопорі, на согоднящній день знаходятся застосування у промислових зразках жорстких дисків, перспективній незалежній магніторезистивній пам’яті та навіть як заміна звичних оптронів. Прикладне використання високодисперсних систем . Позначимо, що однією із проблем переходу до водневої енергетики є складність зберігання водню, через те що розмірмолекули даний газ надзвичайно активно дифундує через запірну арматуру та навіть стінки звичних газових балонів. Велика площа поверхні, поширна для будь-яких дисперсних систем та особливо у вуглецевим наноструктурам, вона може використовуватися для створення ефективних методів зберігання водню. Тема використання вуглецевих наноструктур у зберігання водню полягає у сорбції молекул цього газу поверхнею нанотрубок, фулеренів та більш складних структур. Саме тому, для нановолокон, які складаються із графітових пластинок шириною 3–50 нм, довжиною 10–100 мкм та розташованих на відстані близько 0,4 нм, вдається отримати сорбційну ємність, що перевищує 60%. Під сорбційною ємністю розуміють відношення маси сорбованої газу до маси сорбенту. Для порівняння зазначимо, що аналогічна величина, розрахована для повсюдно використовуваних у промисловості 40-літрових балонів, що застосовуються для зберігання кисню або азоту та розрахованих на тиск 200 атм., становить для водню всього 1%. Але настільки екстремальні значення питомої ємності спостерігаються лише в окремих зразках, підданих спеціальній обробці. В цей же час значення більше типових масових ємності потенційних нановуглецевих сховищ рідко досягає 10%. Також мається необхідність відзначити важливе технологічне значення, які мають масиви наночастинок. Тому, один із найпопулярніших напрямків використання саме таких зразків заснований через явищє плазмонного поверхневого резонансу. Резонансна частота наномасивів виявляється залежною до показника заломлення

середовища, який оточує наномасив . У цю чергу, зміна коефіцієнту заломлення може бути зумовлена впливоми біомолекул, які контактують із наномасивом. Саме це дозволяє створювати на основі подібних структур надзвичайно локалізовані датчики, які функціонують навіть в межах у клітині. Але їх чутливість все ще потребує покращення. Дослідження показують що, вплив показника заломлення зовнішнього середовища на резонансну частоту такі структури визначається їх формою та збільшується із збільшенням площі їх поверхні. Тому, подовжені частинки зазвичай мають більш високі технічні характеристики порівняно із сферами .В той час черезмірне подовження часток становлять певну загрозу у живих створінь. Плазмонні ефекти, окрім біосенсорики, можуть знайти застосування та у терапевтичній меті. Тому, магнітні частинки, леговані нанорозмірними структурами, мають можливість використовуватися у лікування багатьох захворювань. Високопориста магнітна частинка (зазвичай використовуються частинки розміром декілька десятків нанометрів) досить вільно пересувається по організму та дає можливість здійснити адресну доставку, наприклад, нанобарвника (розмір частинок яких зазвичай не більше нанометра) або іншої діючої речовини. Робота нанобарвника заснована на плазмонному резонансі та полягає у генерації випромінювання, необхідного для надання заданого терапевтичного впливу. Саме таке поєднання дозволяє здійснити досить ефективний та локалізований вплив. Спорідненим із розглянутим вище застосуванням використовується наномасивів в галузі генерації і перетворення випромінювання. Тому, ефекти колективної взаємодії у упорядкованих масивах частинок золота та срібла, які виникають при їх опроміненні сонячним світлом, можуть використовуватися у розкладання води у складових елементах.Саме такі фотокаталітичні генератори, які дозволяють накопичувати енергію сонячного випромінювання в вигляді молекулярного водню, мають широкі перспективи прикладного використання в сфері зеленої енергетики. Досить цікавий напрямок використання наночастинок ґрунтується на їх автоемісійних

властивостях. Наноструктурні автоемісійні катоди використовуються як перспективна заміна звичайних термоемісійних елементів в побутових та наукових приладах. Також багатошарові структури, були створені на легованих металами оксидних плівках, можуть стати досить ефективними Прикладне використання високодисперсних систем термоелектричними генераторами, які мають здітність використовувати низькотемпературні джерела енергії (зокрема, тепло людського тіла) та придатні для носіння або наприклад імплантації. Саме такі пристрої мають змогу тривалий час постійно живити різниі медичні сенсори або датчики, які зменшує частоту їх обслуговування, знижує фактори ризику для здоров'я та підвищує якість життя пацієнтів. Можно нависти ще однин, досить несподіваним напрямком, який потребує інформації,яка одержана нанофізиками, є агрономія . Так, виявляється, що багато речовин, які необхідні у нормального розвитку рослин, можуть бути ними засвоєні лише у випадку, якщо вони були присутні у ґрунті в вигляді частинок, розміром в декілька нанометрів. Формування таких нановключень є складним біологічним процесом, саме який багато у чому визначається кліматичними особливостями регіону. В свою чергу, кінетика та їх утворення визначає необхідну черговість та глибину агротехнічних заходів, які слід здійснювати для отримання максимальних врожаїв та мінімізації процесів у виснаження ґрунтів. Тому, клімат у західної Європи дозволяє підтримувати необхідну концентрацію високодисперсних речовин при мінімальних агротехнічних заходах, спрямованих на механічне перемішування ґрунту. Однак пряме перенесення європейських технологій в українські реалії виявилося безуспішним. Встановити причини невдачі, які полягають у місцевих кліматичних особливостях кінетики утворення та поглинання наноутворень, виявилося можливим лише завдяки спостереженню за нанорозмірними включеннями ґрунту.

Розділ 1. Нанокомпозитні матеріали

1.1 Класифікація нанокомпозитних матеріалів

Однією з основних завдань матеріалознавства є розвиток способів виготовлення матеріалів із заданими структурними характеристиками, які забезпечують необхідні властивості. Незабаром стало зрозуміло, що однокомпонентні матеріали не можуть поєднувати широкий спектр необхідні фізичні властивості. Так з'явилися композитні (композиційні) матеріали (КМ) - це матеріали, що складаються з двох і більше компонентів: матриці (сполучного) та армуючих елементів (Наповнювачів). Композитні матеріали можна розділити за формою армуючих наповнювачів на три основні типи: зармуючими частинками, з армуючими волокнами і шаруватими.Компонент, безперервний у всьому обсязі композиційного матеріалу,називається матрицею, а композит, переривчастий і роз'єднаний в обсязі, називається арматурою чи армуючим елементом. Поняття «армуючий» означає "введений у матеріал з метою зміни його властивостей" . Сучасні композитні матеріали можна класифікувати за багатьом ознакам , але, тим не менш, всі композити мають загальними властивостями. Вони не зустрічаються в природі у тому вигляді, в якому їх створив людину. Таким чином, нанокомпозитні матеріали (НКМ) - композитніматеріали з розмірами армуючих елементів до 100 nm, хоча в одному напрямі.Нанокомпозитні матеріали з'явилися як альтернатива раніше мікрокомпозитним і монолітичним, що вивчається і використовується. матеріалам, оскільки вони дозволили подолати низку обмежень,

пов'язаних із синтезом та контролем за елементним складом та стехіометрією . Ряд дослідників вважає їх одним із основних матеріалів 21 століття з

точки зору поєднання унікальних властивостей, що не спостерігаються у звичайних композиційних матеріалах , при тому, що перші публікації присвячені нанокомпозитам, з'явилися лише на початку 1992 .

На сьогоднішній день НКМ – це досить широкий клас матеріалів, що має різні застосування практично у всіх сферах життєдіяльності людини, починаючи від промисловості, закінчуючи медициною. Тому далі акцент буде зроблено тільки на тонкоплівкові. нанокомпозити: їх класифікацію, галузі застосування та методи виготовлення. За визначенням тонкі плівки – це тонкі шари матеріалу, товщина. яких знаходиться в діапазоні від моноатомного шару до декількох мікрометрів.

Таким чином тонкоплівкові нанокомпозити (або нанокомпозитні тонкі плівки) - це шар НКМ, товщина якого багато менше від інших геометричних параметрів. В більшості випадків саме товщина безпосередньо впливає на значущі макроскопічні властивості тонкоплівкових нанокомпозитів (ТНК) за фізичним властивостям матриці ТНК поділяються на:

1. ТНК на основі металевих (провідних) матриць;

2. ТНК з урахуванням органічних матриць;

3. ТНК з урахуванням оксидних (діелектричних) матриць.

За формою включень тонкі нанокомпозитні плівки за аналогією з КМ можна розділити на:

1. Наногранульовані тонкі плівки, включення яких

є гранули, нанометрових масштабів;

2. ТНК з ниткоподібними включеннями;

3. Шаруваті ТНК. До шаруватих ТНК можна віднести структури з надгратами, наприклад

InGaAs/GaAsSb , CoSi/MnSi , Fe/PbTiO3/Fe та ін. структури активно досліджуються для створення на їх основі пристроїв мікроелектроніки , спинтроніки , магнітних сенсорів та ін. ТНК з ниткоподібними включеннями зазвичай є нанотрубками (найчастіше вуглецеві)або нановолокна в органічній або в оксидної матриці. Потенційні галузі застосування таких матеріалів

досить широкі: каталіз , опріснення води , електроніка , сенсорика та ін. Оскільки тематика дисертації стосується нанокомпозитних плівок, включення в яких являють собою магнітні гранули, то подальший огляд буде присвячений переважно магнітним наногранульованим тонким плівкам (НТП), а також областям їх застосування та методів виготовлення.

1.2 Що таке наноматеріали?

Наноматеріали — це матеріали з принаймні одним зовнішнім розміром 100 нанометрів (нм) або менше або з внутрішньою структурою 100 нм або менше. Наноматеріали, які мають той самий склад, що й відомі матеріали в масовій формі, можуть мати інші фізико-хімічні властивості.

Матеріали, зменшені до нанорозміру, можуть раптово продемонструвати зовсім інші властивості порівняно з тими, що вони показують на макромасштабі. Наприклад, непрозорі речовини стають прозорими (мідь); інертні матеріали стають каталізаторами (платина); стійкі матеріали перетворюються на горючі (алюміній); тверді речовини переходять у рідину при кімнатній температурі (золото); ізолятори стають провідниками (кремній).

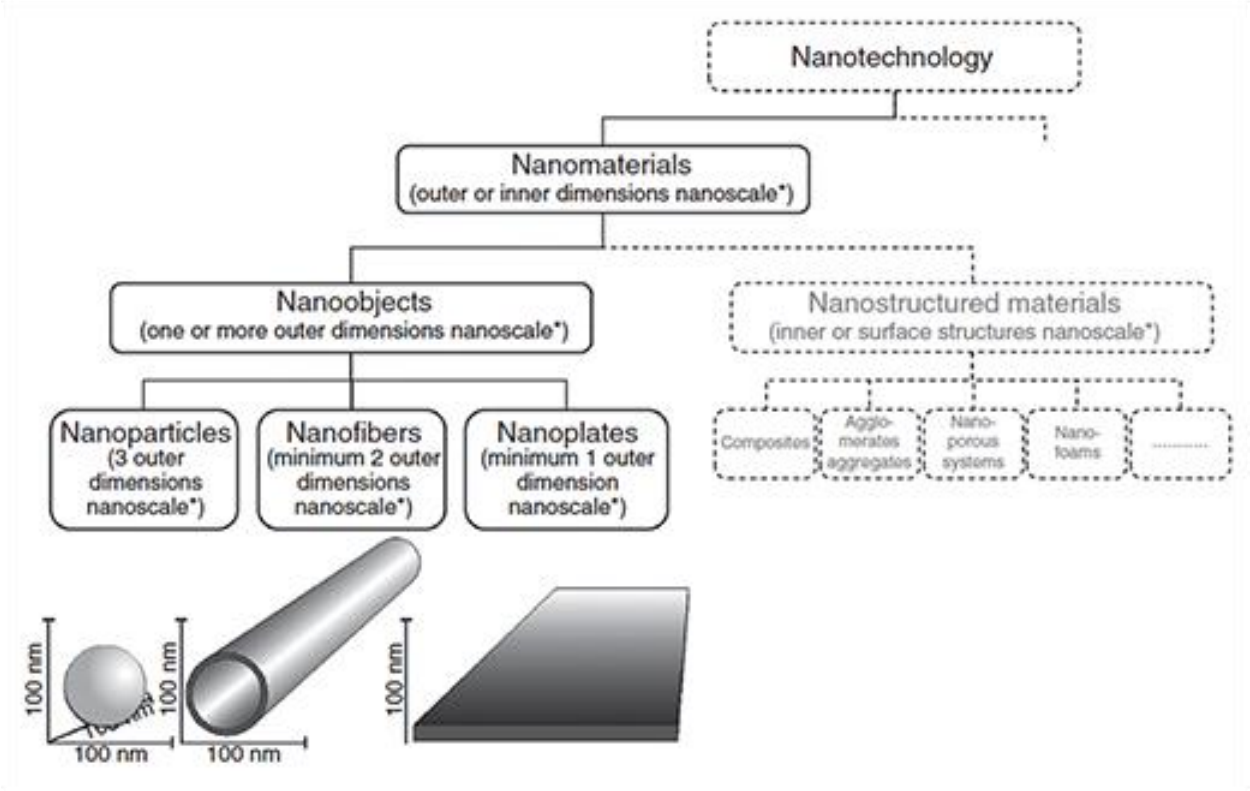
Наноматеріали — це не просто ще один крок у мініатюризації матеріалів або частинок. Вони часто вимагають дуже різних підходів до виробництва. Існує кілька процесів створення наноматеріалів різних розмірів, класифікованих як «зверху вниз» і «знизу вгору».

Наноматеріали можна створювати методами зверху вниз, створюючи дуже маленькі структури з більших шматочків матеріалу, наприклад, шляхом травлення для створення схем на поверхні кремнієвого мікрочіпа.

Вони також можуть бути створені методами «знизу вгору», атом за атомом або молекула за молекулою. Одним із способів зробити це є самозбірка, під час якої атоми або молекули об’єднуються в структуру завдяки своїм природним властивостям. Кристали, вирощені для

напівпровідникової промисловості, є прикладом самоскладання, як і хімічний синтез великих молекул.

Хоча ця «позиційна збірка» забезпечує більший контроль над конструкцією, наразі вона дуже трудомістка і не підходить для промислового застосування.



1.3 Застосування наноматеріалів

Якщо ви перевірите наші посилання в правій колонці цієї сторінки, ви зможете дослідити багато областей, де зараз використовуються нанотехнології та наноматеріали. Тож нам не потрібно повторювати це тут. Досить сказати, що нанотехнології вже стали повсюдними у повсякденному житті через товарні товари, і темпи зростання є сильними.

На діаграмі нижче показано, як продукти, що містять наноматеріали та нанотехнології, розподіляються між галузями:

Аналіз доходів від нанотехнологій за секторами показує, що матеріали та виробництво зробили найбільший внесок у загальний дохід від нанотехнологій. Така тенденція є очікуваною, враховуючи, що перший етап розвитку будь-якої технології загального призначення включає фундаментальні міждисциплінарні дослідження, які у випадку нанотехнологій перетворюються на відкриття властивостей матеріалів та синтез нанорозмірних компонентів. Проте в найближчі роки ми можемо очікувати, що ця тенденція більше зрушиться в бік прикладних секторів, оскільки нанопристрої об'єднуються з існуючими технологіями.

1.4 Визначення наноматеріалів

Якщо 50% або більше складових частинок матеріалу в числовому розподілі розмірів мають один або більше зовнішніх розмірів у діапазоні розмірів від 1 нм до 100 нм, тоді матеріал є наноматеріалом. Слід зазначити, що частка в 50% з одним або декількома зовнішніми розмірами від 1 нм до 100 нм у числовому розподілі розмірів завжди менша за 50% у будь-якій іншій метриці розподілу розмірів, як-от площа поверхні, об'єм, маса або інтенсивність розсіяного світла. Насправді це може бути мізерна частка від загальної маси матеріалу.

Навіть якщо продукт містить наноматеріали або коли він вивільняє наноматеріали під час використання чи старіння, сам продукт не є наноматеріалом, якщо він сам по собі не є матеріалом у вигляді частинок, який відповідає критеріям розміру частинок і фракції.

Об'ємна питома площа поверхні (VSSA) може використовуватися за певних умов, щоб вказати, що матеріал є наноматеріалом. VSSA дорівнює сумі площ поверхонь усіх частинок, поділеній на суму об'ємів усіх частинок. VSSA > 60 м2/см3, ймовірно, є надійним показником того, що матеріал є наноматеріалом, якщо частинки не є пористими або мають шорстку поверхню, але багато наноматеріалів (відповідно до основного критерію, заснованого на розмірі) матимуть VSSA менше 60 м2/см3. Тому критерій

VSSA > 60 м2/см3 можна використовувати лише для того, щоб показати, що матеріал є наноматеріалом, а не навпаки. VSSA зразка можна розрахувати, якщо детально відомі розподіл частинок за розміром і форма (форми) частинок. Зворотний (розрахунок розподілу розмірів за значенням VSSA) неможливий.

1.5 Розміри наноматеріалів

Ця класифікація наноматеріалів базується на кількості розмірів матеріалу, які знаходяться за межами діапазону нанорозміру (<100 нм).

Відповідно, у нуль-вимірних (0D) наноматеріалах усі розміри вимірюються в межах наномасштабу (жоден розмір не перевищує 100 нм). Найчастіше наноматеріали 0D є наночастинками.

В одновимірних наноматеріалах (1D) один вимір знаходиться за межами наномасштабу. Цей клас включає нанотрубки, наностріжні та нанодроти.

У двовимірних наноматеріалах (2D) два виміри знаходяться за межами наномасштабу. Цей клас демонструє пластинчасті форми та включає графен, наноплівки, наношари та нанопокриття.

Тривимірні наноматеріали (3D) — це матеріали, які не обмежені нанорозміром у жодному вимірі. Цей клас може містити об’ємні порошки, дисперсії наночастинок, пучки нанодротів і нанотрубок, а також мультинаношари.

На діаграмі нижче показано розподіл наноматеріалів за розмірами в комерційних продуктах. Дані показують, що 3D-наноматеріали є найбільш поширеними (85% усіх матеріалів), зокрема наночастинки, які наразі присутні в 78% усіх нанопродуктів.

1.6 Властивості наноматеріалів

Нижче ми наведемо кілька прикладів наноматеріалів, спрямованих на розуміння їхніх властивостей. Як ми побачимо, поведінка деяких наноматеріалів добре зрозуміла, тоді як інші представляють більші проблеми.

Нанорозмір в одному вимірі

Тонкі плівки, шари та поверхні

Одновимірні наноматеріали, такі як тонкі плівки та технічні поверхні, були розроблені та використані протягом десятиліть у таких сферах, як виробництво електронних пристроїв, хімія та інженерія.

У промисловості кремнієвих інтегральних схем, наприклад, багато пристроїв покладаються на тонкі плівки для своєї роботи, і контроль товщини плівок, що наближається до атомарного рівня, є звичайною справою.

Моношари (шари глибиною в один атом або молекулу) також зазвичай виготовляються та використовуються в хімії. Найважливішим прикладом цього нового класу матеріалів є графен.

Формування та властивості цих шарів достатньо добре зрозумілі, починаючи з атомного рівня, навіть у досить складних шарах (таких як мастильні матеріали) і нанопокриттях. Успіхи досягнуті в контролі складу та гладкості поверхонь, а також росту плівок.

Інженерні поверхні з індивідуальними властивостями, такими як велика площа поверхні або специфічна реакційна здатність, регулярно використовуються в ряді застосувань, наприклад у паливних елементах і каталізаторах. Велика площа поверхні, що забезпечується наночастинками, разом із їхньою здатністю самозбиратися на опорній поверхні, може бути корисною в усіх цих застосуваннях.Незважаючи на те, що вони являють

собою поступові розробки, поверхні з покращеними властивостями повинні знайти застосування в хімічному та енергетичному секторах.

Переваги можуть перевершити очевидну економію та економію ресурсів, досягнуту більшою активністю та більшою селективністю в реакторах і процесах розділення, щоб уможливити невелику розподілену обробку (роблення хімікатів якомога ближче до місця використання). У хімічній промисловості вже є рух до цього.

Іншим використанням може бути дрібномасштабне виробництво на місці високоцінних хімічних речовин, таких як фармацевтичні препарати.

Нанотехнологія — це термін, який використовується для тих галузей науки та техніки, де явища, що відбуваються в розмірах нанометрового масштабу, використовуються для проектування, визначення характеристик, виробництва та застосування матеріалів, структур, пристроїв і систем. Хоча в природному світі є багато прикладів структур, які існують з нанометровими розмірами (далі - нанорозмірні), включаючи основні молекули в людському тілі та компоненти харчових продуктів, і хоча багато технологій випадково залучають нанорозмірні структури протягом багатьох років, Лише за останню чверть століття стало можливим активно та навмисно модифікувати молекули та структури в цьому діапазоні розмірів. Саме цей контроль у нанометровому масштабі відрізняє нанотехнологію від інших галузей техніки.Очевидно, що різні форми нанотехнологій мають потенціал справляти дуже значний вплив на суспільство. Загалом можна припустити, що застосування нанотехнологій буде дуже корисним для окремих осіб та організацій. Багато з цих застосувань включають нові матеріали, які забезпечують радикально інші властивості завдяки функціонуванню на нанорозмірі, де нові явища пов’язані з дуже великим співвідношенням площі поверхні до об’єму, що спостерігається при цих розмірах, і з квантовими ефектами, які не спостерігаються при більших розмірах. До них належать матеріали у формі дуже тонких плівок, які використовуються в каталізі та

електроніці, двовимірні нанотрубки та нанодроти для оптичних і магнітних систем, а також як наночастинки, що використовуються в косметиці, фармацевтиці та покриттях. Промислові сектори, які найбільш охоче сприймають нанотехнології, це сектор інформації та комунікацій, включаючи електронні та оптоелектронні галузі, харчові технології, енергетичні технології та сектор медичної продукції, включаючи багато різних аспектів фармацевтики та систем доставки ліків, діагностики та медичних технологій, де терміни наномедицина та біонанотехнології вже є звичним явищем. Продукти нанотехнологій також можуть запропонувати нові виклики для зменшення забруднення навколишнього середовища.Однак так само, як явища, що відбуваються в нанорозмірі, можуть значно відрізнятися від тих, що відбуваються у великих вимірах, і їх можна використовувати на благо людства, так і ці нещодавно ідентифіковані процеси та їхні продукти можуть піддавати ті самі люди та навколишнє середовище загалом, до нових ризиків для здоров'я, які, ймовірно, включають зовсім інші механізми втручання у фізіологію людини та навколишнього середовища. Ці можливості цілком можуть бути зосереджені на долі вільних наночастинок, які утворюються в нанотехнологічних процесах і навмисно чи ненавмисно вивільняються в навколишнє середовище, або фактично доставляються безпосередньо людям через функціонування продукту на основі нанотехнологій. Особливе занепокоєння викличуть ті особи, чия робота змушує їх регулярно і постійно контактувати з вільними наночастинками. Головним у цих занепокоєннях ризиком для здоров'я є той факт, що еволюція визначила, що людський вид розробив механізми захисту від агентів навколишнього середовища, будь то живих чи мертвих, причому цей процес визначається природою агентів, які зазвичай зустрічаються, серед яких розмір є важливим фактор. Вплив наночастинок із характеристиками, яких раніше не було, цілком може кинути виклик нормальним захисним механізмам, пов'язаним, наприклад, з імунною та запальною системами. Також можливий вплив продуктів нанотехнологій

на навколишнє середовище, пов'язаний з процесами розсіювання та стійкості наночастинок у середовищі.

Скрізь, де виявлено потенціал абсолютно нового ризику, необхідно провести розширений аналіз природи ризику, який потім, у разі необхідності, може бути використаний у процесах управління ризиками. Загальновизнано, що ризики, пов’язані з нанотехнологіями, потрібно аналізувати таким чином. Багато міжнародних організацій (наприклад, Азіатсько-Тихоокеанський нанотехнологічний форум 2005 р.), урядові органи Європейського Союзу (Європейська комісія 2004 р.), національні інституції (наприклад, Де Йонг та ін., 2005 р., Рошек та ін., 2005 р., Національна рада науки та технологій США, 2004 р., IEEE 2004 р.). , Національний інститут наук про здоров’я навколишнього середовища США 2004), неурядові організації (наприклад, UN-NGLS 2005), наукові установи та товариства (наприклад, Інститут нанотехнологій 2005, Австралійська академія наук 2005, METI 2005, Королівське товариство Великобританії та Королівська академія Engineering 2004) та окремі особи (наприклад, Oberdörster та ін., 2005, Donaldson і Stone, 2003) опублікували звіти про поточний стан нанотехнологій, і більшість із них привертають увагу до необхідності ретельного аналізу ризиків.Європейська Рада підкреслила необхідність приділяти особливу увагу потенційним ризикам протягом усього життєвого циклу продуктів на основі нанотехнологій.

1.7 Наночастинки

Наночастинки часто визначаються як частинки діаметром менше 100 нм. Ми класифікуємо наночастинки як частинки діаметром менше 100 нм, які виявляють нові або покращені залежні від розміру властивості порівняно з більшими частинками того самого матеріалу.

Наночастинки широко існують у природному світі: наприклад, як продукти фотохімічної та вулканічної діяльності, створені рослинами та водоростями. Вони також створювалися тисячоліттями як продукти згоряння

та приготування їжі, а нещодавно з вихлопних газів транспортних засобів. Навмисно виготовлені наночастинки, такі як оксиди металів, порівняно з меншістю.

Наночастинки представляють інтерес через нові властивості (такі як хімічна реакційна здатність і оптична поведінка), які вони демонструють порівняно з більшими частинками тих самих матеріалів.

Наприклад, діоксид титану та оксид цинку стають прозорими на нанорозмірі, але здатні поглинати та відбивати ультрафіолетове світло, і знайшли застосування в сонцезахисних кремах.

Наночастинки мають низку потенційних застосувань: у короткостроковій перспективі у новій косметиці, текстилі та фарбах; у довгостроковій перспективі, у методах цільової доставки ліків, де вони можуть бути використані для доставки ліків до певного місця в організмі.

Наночастинки також можна розташовувати в шари на поверхні, забезпечуючи велику площу поверхні і, отже, підвищену активність, актуальну для ряду потенційних застосувань, таких як каталізатори.

Виготовлені наночастинки, як правило, не є продуктами самі по собі, але зазвичай служать сировиною, інгредієнтами або добавками в існуючих продуктах.

Наночастинки в даний час присутні в ряді споживчих товарів, таких як косметика, і їх покращені або нові властивості можуть мати наслідки для їх токсичності.

У більшості застосувань наночастинки будуть фіксованими (наприклад, прикріпленими до поверхні або всередині композиту), хоча в інших випадках вони будуть вільними або зваженими в рідині. Незалежно від того, чи є вони фіксованими чи вільними, це матиме значний вплив на їх потенційний вплив на здоров’я, безпеку та навколишнє середовище.

Нанотехнологія або нанотехнологія є використанням матір'ю на атомній, молекулярній і supramolecular scale для промислових purposes. Район, широко ухвалений опис нанотехнології пов'язаний з конкретним технологічним результатом безпосередньо поводження атомів і молекули для створення макропроцесів, а також тепер називається молекулярної нанотехнології. Більше generalized description of nanotechnology був subsequentne created by National Nanotechnology Initiative, який defined nanotechnology як manipulation of matter with at least one dimension between 1 and 100 nanometers. Цей висновок відображає факт, що конкретні механічні ефекти є важливими на цьому етапі реального житла, і з тим, щоб визначити, що ведеться від конкретних технологічних результатів до категорії досліджень, що включає всі типи досліджень і технологій, пов'язаних з особливими ознаками below a given one. size threshold. Це являє собою єдину загальну інформацію про plural form of "nanotechnologies", як добре, як "наноскале технології", відносяться до широкої ступеня досліджень і applications, загальних особливостей тих, що є. Нанотехнологія, визначена відповідно до розміру, є природним матеріалом, в тому числі така різна сфера природи як природа природи, біологічна хімічна, молекулярна біологія, semiconductor physics, енергетична промисловість, Engineering, micromanufacturing, і molecular engineering. Associated research and applications are equally diverse, ranging from extensions of physics of conventional devices to complete new approaches based on molecular self-assembly, development of new materials with nanoscale dimensions to direct control control matter at the Учні є поточно обговорюючи майбутні наслідки нанотехнології. Nanotechnology has potential до створення багато нових матеріалів і пристроїв з широким рівнем applications так як nanomedicine, nanoelectronics, biomaterial energy production, і consumer products. На іншій руці, нанотехнології розриваються багато тих самих питань як будь-яка нова технологія, включаючи поняття про токсичність і природний вплив наноматеріалів і їх потенційний вплив на глобальну економіку, як добре, як speculation про різні способи. Ці спогади

мають йти до розговорів між прихильними групами і владою, якби конкретна регуляція нанотехнології.

1.8 Наноскопічний масштаб

Наноскопічний масштаб (або нанорозмір) зазвичай стосується структур із масштабом довжини, застосовним до нанотехнологій, який зазвичай називають 1–100 нанометрами (нм). Нанометр - це мільярдна частка метра. Наноскопічний масштаб є (грубо кажучи) нижньою межею мезоскопічного масштабу для більшості твердих тіл.

Для технічних цілей наноскопічний масштаб — це розмір, при якому коливання усереднених властивостей (через рух і поведінку окремих частинок) починають мати значний вплив (часто на кілька відсотків) на поведінку системи, і повинні бути взято до уваги в його аналізі.

Наноскопічний масштаб іноді позначають як точку, де змінюються властивості матеріалу; вище цієї точки властивості матеріалу зумовлені ефектами «об'єму» або «об'єму», а саме, які атоми присутні, як вони зв'язані та в яких співвідношеннях. Нижче цієї точки властивості матеріалу змінюються, і хоча тип наявних атомів і їх відносна орієнтація все ще важливі, «ефекти площі поверхні» (також відомі як квантові ефекти) стають більш очевидними – ці ефекти зумовлені геометрією матеріалу (наскільки він товстий, наскільки він широкий і т. д.), які за цих низьких розмірів можуть мати різкий вплив на квантовані стани, а отже, і на властивості матеріалу.

8 жовтня 2014 року Нобелівська премія з хімії була присуджена Еріку Бетцігу, Вільяму Моернеру та Стефану Хеллу за «розробку флуоресцентної мікроскопії з високою роздільною здатністю», яка переносить «оптичну мікроскопію в нановимір». Зображення з надвисокою роздільною здатністю допомогло визначити наноскопічний процес представлення підкладки.

Найскладнішими нанорозмірними молекулярними машинами є білки, які знаходяться в клітинах, часто у формі мультибілкових комплексів.Деякі

біологічні машини є моторними білками, такими як міозин, який відповідає за скорочення м’язів, кінезин, який переміщує вантаж всередині клітини від ядра вздовж мікротрубочок, і динеїн, який переміщує вантаж усередині клітини до ядра та викликає аксонемальне биття рухомих війок і джгутиків. «По суті, [рухлива війка] — це наномашина, яка складається, можливо, з понад 600 білків у молекулярних комплексах, багато з яких також функціонують незалежно як наномашини». «Гнучкі лінкери дозволяють мобільним білковим доменам, з’єднаним ними, рекрутувати їх зв’язування. партнерів і індукують довгострокову алостерію через динаміку білкового домену." [не вдалося перевірити] Інші біологічні машини відповідають за виробництво енергії, наприклад АТФ-синтаза, яка використовує енергію від протонних градієнтів через мембрани, щоб керувати турбіноподібним рухом, який використовується для синтезувати АТФ, енергетичну валюту клітини. Ще інші машини відповідають за експресію генів, включаючи ДНК-полімерази для реплікації ДНК, РНК-полімерази для виробництва мРНК, сплайсосому для видалення інтронів і рибосому для синтезу білків. Ці машини та їх нанорозмірна динаміка є набагато складнішими, ніж будь-які молекулярні машини, які ще були створені штучно.

Нанотехнологія, також скорочена до нанотехнологій, — це використання матерії в атомному, молекулярному та надмолекулярному масштабі для промислових цілей. Найбільш ранній, широко поширений опис нанотехнологій посилався на конкретну технологічну мету точного маніпулювання атомами та молекулами для виготовлення макромасштабних продуктів, які зараз також називаються молекулярними нанотехнологіями. Більш узагальнений опис нанотехнологій згодом було створено Національною ініціативою з нанотехнологій, яка визначила нанотехнологію як маніпуляцію матерією з принаймні одним виміром розміром від 1 до 100 нанометрів (нм). Це визначення відображає той факт, що квантово-механічні ефекти є важливими в цьому масштабі квантової сфери, і тому визначення перейшло від конкретної технологічної цілі до дослідницької категорії, що

включає всі типи досліджень і технологій, які мають справу з особливими властивостями матерії, які відбуваються нижче встановленого граничного розміру. Тому прийнято бачити форму множини «нанотехнології», а також «нанорозмірні технології» для позначення широкого спектру досліджень і застосувань, спільною рисою яких є розмір.

Нанотехнології, визначені за розміром, природно широкі, включаючи такі різноманітні галузі науки, як наука про поверхню, органічна хімія, молекулярна біологія, фізика напівпровідників, накопичення енергії, інженерія, мікровиробництво та молекулярна інженерія Пов'язані дослідження та застосування однаково різноманітні, починаючи від розширення фізики звичайних пристроїв і закінчуючи абсолютно новими підходами, заснованими на молекулярній самозбірці , від розробки нових матеріалів із розмірами наномасштабу до прямого контролю матерії в атомному масштабі.

Зараз вчені обговорюють майбутні наслідки нанотехнологій. Нанотехнології можуть створити багато нових матеріалів і пристроїв із широким спектром застосувань, наприклад, у наномедицині, наноелектроніці, виробництві енергії з біоматеріалів і споживчих товарах. З іншого боку, нанотехнології піднімають багато тих самих питань, що й будь-яка нова технологія, включаючи занепокоєння щодо токсичності та впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та їх потенційний вплив на світову економіку, а також спекуляції щодо різних сценаріїв кінця світу. Ці занепокоєння призвели до дебатів серед правозахисних груп та урядів щодо того, чи є виправданим спеціальне регулювання нанотехнологій.

Молекулярна машина, наніт або наномашина— це молекулярний компонент, який створює квазімеханічні рухи (вихід) у відповідь на певні подразники (вхід). У клітинній біології макромолекулярні машини часто виконують важливі для життя завдання, такі як реплікація ДНК і синтез АТФ. Вираз часто більш загально застосовується до молекул, які просто

імітують функції, що відбуваються на макроскопічному рівні. Термін також поширений у нанотехнологіях, де було запропоновано ряд дуже складних молекулярних машин, спрямованих на побудову молекулярного асемблера.

Кінезин, що рухається по мікротрубочці, — це молекулярно-біологічна машина, яка використовує динаміку білкових доменів на наномасштабах

Протягом останніх кількох десятиліть хіміки та фізики намагалися, з різним ступенем успіху, мініатюризувати машини, які є в макроскопічному світі. Молекулярні машини знаходяться на передньому краї досліджень клітинної біології. Нобелівську премію з хімії 2016 року отримали Жан-П'єр Соваж, сер Дж. Фрейзер Стоддарт і Бернард Л. Ферінга за дизайн і синтез молекулярних машин.

Наномедицина — це медичне застосування нанотехнологій. Наномедицина варіюється від медичного застосування наноматеріалів і біологічних пристроїв до наноелектронних біосенсорів і навіть можливих майбутніх застосувань молекулярних нанотехнологій, таких як біологічні машини. Сучасні проблеми наномедицини включають розуміння проблем, пов’язаних з токсичністю та впливом на нанорозмірні матеріали (матеріали, структура яких знаходиться на шкалі нанометрів, тобто мільярдних часток метра).

До наноматеріалів можна додати функції, поєднавши їх із біологічними молекулами чи структурами. Розмір наноматеріалів подібний до розміру більшості біологічних молекул і структур; отже, наноматеріали можуть бути корисними для біомедичних досліджень і застосувань як in vivo, так і in vitro. На сьогоднішній день інтеграція наноматеріалів із біологією призвела до розробки діагностичних пристроїв, контрастних агентів, аналітичних інструментів, застосувань у фізіотерапії та засобів доставки ліків.

У найближчому майбутньому наномедицина прагне створити цінний набір дослідницьких інструментів і клінічно корисних пристроїв.Національна

нанотехнологічна ініціатива очікує нових комерційних застосувань у фармацевтичній промисловості, які можуть включати передові системи доставки ліків, нові методи лікування та візуалізацію in vivo.Дослідження наномедицини отримують фінансування від програми Спільного фонду Національного інституту охорони здоров'я США, яка підтримує чотири центри розвитку наномедицини.

У 2015 році продажі наномедицини досягли 16 мільярдів доларів США, причому щороку в дослідження та розробки нанотехнологій інвестується мінімум 3,8 мільярда доларів США. Глобальне фінансування нових нанотехнологій збільшувалося на 45% на рік в останні роки, а продажі продукції перевищили 1 трильйон доларів у 2013 році. Оскільки індустрія наномедицини продовжує розвиватися, очікується, що вона матиме значний вплив на економіку.

2. Структурно-фазові перетворення в нанорозмірних системах

Оскільки характерні шкали розмірів систем матеріалів мають тенденцію поступово скорочуватися, залежна від розміру поведінка матеріалів стає все більш важливою. Пов’язані з багатьма аспектами, що стосуються стабільності, функціонування та продуктивності, є фазові перетворення, які можуть бути необхідними для отримання певного стану або яких необхідно уникати, щоб зберегти конкретна фаза або стан із бажаними властивостями. За розмірів у діапазоні десятків нанометрів або нижче розмірні ефекти суттєво впливають на структурні фазові перетворення. Думок і моделей про походження залежності від розміру багато протягом кількох десятиліть. Однак новіші результати дозволяють детально проаналізувати локальну атомну структуру інтерфейсу частинка/матриця, а також внески локальної деформації. Крім того, можна проводити залежні від розміру вимірювання надлишкових термодинамічних потенціалів, а залежні від швидкості аналізи досліджують нові режими при значно підвищених швидкостях нагрівання. Ці останні результати служать для оцінки відносної важливості кінетичних і різних термодинамічних внесків. Тут наголос робиться на підсумку останніх досягнень щодо ефекту розміру та впливу міжфазної структури на трансформацію плавлення вбудованих наночастинок. У той же час ці результати значно покращують розуміння процесу плавлення в цілому.

Завдяки раннім роботам із залежного від розміру плавлення, зосереджених на «вільно стоячих» або «непідкріплених» наночастинках ,здається, що випадок частинок із вільними поверхнями (у напрямку до газу чи вакууму) був прояснений: частинки нанометрового розміру показують зниження температури плавлення, Tm, і зниження є більше для частинок з меншим діаметром, D. Функціональна залежність початкової температури, що залежить від розміру, зазвичай слідує залежності 1/D, як також описано

багатьма модельними підходами, підсумованими в наступних абзацах. Справа інша для вбудованих наночастинок, оскільки неодноразово повідомлялося про зміщення початкової температури в обох напрямках у бік нижчих або вищих температур для частинок приблизно подібних розмірів. Для тих частинок, які плавляться при підвищених температурах відносно відповідних об'ємної системи не існує чіткої тенденції щодо зв'язку між діаметром і зсувом температури початку плавлення. Для всіх трьох типів поведінки, зниження температури плавлення для вільних частинок або зсув температури плавлення (у двох можливих напрямках) для вбудованих наночастинок, аргументи для різних механізмів, що лежать в основі, засновані або на кінетиці нуклеації (фазового перетворення), або на термодинаміці (що означає відносний зсув вільного Представлені ентальпії рідкої та кристалічної фаз. З цими різними аспектами та підходами до пояснення також пов'язана термінологія, яка іноді використовується непослідовно, що додатково ускладнює обговорення. У цьому огляді ми обмежимо використання конкретних термінів наступним значенням: у межах термодинамічної рівноваги температура кристалізації (однокомпонентної системи) дорівнює температурі плавлення. Переохолодження (або переохолодження) стосується підтримки рідкого стану в метастабільний діапазон існування рідкого стану системи нижче температури її термодинамічної кристалізації. За аналогією, «перегрівання» стосується підтримки кристалічного стану в метастабільному діапазоні існування вище температури плавлення. В обох випадках температура переходу залишається незмінною в результаті незмінних термодинамічних потенціалів. Таким чином, «переохолодження» або «перегрівання» означає уникнення фазового перетворення, яке має відбуватися в (або дуже близьких до) рівноважних умовах через кінетичні обмеження, такі як обмежена щільність центрів зародження або обмежений час для зародження фазового перетворення. Моделі або пояснення засновані на зсуві характерної температури фазового перетворення, з іншого боку, засновані на припущенні, що залежні від

розміру внески, наприклад, через надлишкову густину енергії на поверхні розділу, зміщують відповідні вільні ентальпії кристалічного стану та рідкого стану відносно один одного. Якщо матеріал (у формі наночастинки або збірки наночастинок) трансформується при такій залежній від розміру «рівноважній» температурі, то перегріву чи переохолодження не відбувається. У таких випадках спостережуваний ефект описують і називають зниженням або підвищенням температури плавлення. Нещодавно, ще понад 100 років тому, Павлоу вже розглядав вплив розміру атермодинамічної системи (або кристалічного об'єму) на її температуру плавлення. У своїй роботі Павлоу розглядав визначення поверхневої (надлишкової) енергії та використовував рівняння Клаузіуса-Клапейрона, щоб отримати рівняння, яке описує зсув температури плавлення як функцію різниці поверхневих енергій кристалічної та рідкої фаз. При цьому його підхід уже був здатний описати як підвищення температури плавлення, так і зниження температури плавлення, що не включає багато новіших моделей. Крім того, його підхід також включав очікування, що ентальпія плавлення стає залежною від розміру. Відповідно до Павлоу, ентальпія плавлення повинна виявляти таку ж залежність від розміру, як і температура плавлення, тобто якщо невелика система плавиться при зниженій температурі плавлення, то ентальпія плавлення також повинна бути зменшена. У той час як Павлов базував свої міркування на розгляді дещо непоказних «зерен» різного розміру, ефект залежних від розміру коливань температури плавлення став більш важливим після того, як кластери та наночастинки були синтезовані в контрольованих процедурах, і знову, коли нанокристалічні матеріали стали доступними та відомими як дослідження тема У цьому відношенні слід вважати, що будь-який тип наноструктурування даного матеріалу еквівалентний підвищенню щільності дефектів цього матеріалу, тим самим віддаляючи термодинамічний стан матеріалу від рівноваги. З наноструктурованими матеріалами висока щільність внутрішніх інтерфейсів призводить до коротких транспортних

шляхів, швидкої дифузії та швидкої кінетики перетворення. Ця комбінація властивостей часто призводить до швидкого укрупнення та погіршення нанорозмірної мікроструктури та пов’язаних з нею властивостей при більш низьких температурах або короткому часі. Таким чином, забезпечення достатньо високої стабільності нанорозмірних структур, наприклад, з використанням композитного підходу, є ключовим питанням проектування наноструктури. матеріалів. Цей підхід, однак, накладає додаткові обмеження на питання, пов’язані з обробкою, а також на стабільність фаз і фазових сумішей і на фазові перетворення всередині нанорозмірних структурних одиниць через обмеження розміру та через наявність гетерофазних меж розділу. Таким чином, на властивості наноструктурованих або нанокристалічних матеріалів суттєво впливає велика частка атомів, які розташовані на зовнішній або внутрішній межі розділу або поблизу неї, тобто поблизу поверхні або поблизу межі зерен (або гетерофазної). Важливість внутрішніх інтерфейсів для мікроскопічних і макроскопічних властивостей і характеристик матеріалів, зокрема, якщо вони є наноструктурованими, вимагає, щоб надлишок вільної енергії, пов’язаної з інтерфейсами, зазвичай розглядався на додаток до ефектів кінцевого розміру через подібні масштаби довжини для вуглецю - характерна відстань взаємодії (або довжина хвилі) і просторовий розмір системи. Такі модифікації властивостей, контрольовані межею розділу, необхідно розглядати загалом, тобто також для властивостей, на які додатково впливає зменшення розміру системи, а не наявність гетерофазних поверхонь розділу, як стабільність фази (наприклад, між графітом і алмазом) а також стабільність мікроструктури, яка визначає характеристики матеріалів, стає контрольованою межею розділу при достатньому структурному вдосконаленні. Крім розміру системи, також структура інтерфейсу між нанорозмірною системою та її оточенням, навіть в атомному масштабі, може суттєво впливати на властивості матеріалу. Незважаючи на очевидну важливість зв’язку між розміром системи, структурою інтерфейсу та властивостями матеріалів, механізми, що лежать в

основі спостережуваних модифікацій, залишаються не повністю зрозумілими. Безумовно, вся сфера модифікацій властивостей, керованих інтерфейсом, у наш час стала надто великою, щоб її можна було розглянути в одному огляді. Таким чином, цей огляд зосереджений на структурних фазових перетвореннях у нанорозмірних системах, як залежність від розміру переходів, які мають своє походження в електронній структурі, наприклад, наприклад, перехід між парамагнітним і феромагнітним станами матеріалу вже був предметом чудових оглядів. Таким чином, ми розглядаємо залежність від розміру оборотного фазового перетворення першого порядку з плавленням як модельний випадок для обговорення впливу розміру системи та конфайнменту на фізичні властивості реального матеріалу. Крім того, перехід плавлення, який порівняно легко спостерігати, використовується для вказівки на складність розгляду відповідних структурних особливостей для отримання кількісно дійсних аналітичних описів зв'язків структура–властивість. Наприкінці, як розширений погляд, ми включаємо важливі та навіть більш складні питання, що стосуються наночастинок, які складаються з більш ніж однієї термодинамічної фазової рівноваги, тобто наночастинок сплаву. Концептуально величезна область термодинаміки наносплавів поки що не має широкого висвітлення та являє собою багату та захоплюючу область, яку ще належить дослідити. Завдяки раннім роботам із залежного від розміру плавлення, зосереджених на «вільно стоячих» або «непідкріплених» наночастинках , здається, що випадок частинок із вільними поверхнями (у напрямку до газу чи вакууму) був прояснений: частинки нанометрового розміру показують зниження температури плавлення Tm і зменшення більше для частинок з меншим діаметром, D. Функціональна залежність початкової температури, що залежить від розміру, зазвичай відповідає залежності 1/D, як також описано багатьма модельними підходами, підсумованими в наступних абзацах. Справа інша для вбудованих наночастинок, оскільки неодноразово повідомлялося про зміщення початкової температури в обох напрямках у бік нижчих або вищих температур для частинок приблизно однакового розміру

Для тих частинок, які плавляться при підвищених температурах відносно відповідних системі об’єму, чіткої тенденції щодо зв’язку між діаметром і зміщенням температури початку плавлення не існує. Для всіх трьох типів поведінки, зниження температури плавлення для вільних частинок або зсув температури плавлення (у двох можливих напрямках) для вбудованих наночастинок, аргументи на користь різних базових механізмів базуються або на кінетиці нуклеації (фазового перетворення), або на термодинаміці (передбачається, що представлено відносний зсув вільної ентальпії рідкої та кристалічної фаз

З цими різними аспектами та підходами до пояснення також пов’язана термінологія, яка іноді використовується непослідовно, що додатково ускладнює обговорення. У цьому огляді ми обмежимо використання конкретних термінів наступним значенням: у межах термодинамічної рівноваги температура кристалізації (однокомпонентної системи) дорівнює температурі плавлення. Переохолодження (або переохолодження) стосується підтримки рідкого стану в метастабільний діапазон існування рідкого стану системи нижче температури її термодинамічної кристалізації. За аналогією, «перегрівання» стосується підтримки кристалічного стану в метастабільному діапазоні існування вище температури плавлення. В обох випадках температура переходу залишається незмінною в результаті незмінних термодинамічних потенціалів. Таким чином, «переохолодження» або «перегрівання» стосується уникнення фазового перетворення, яке має відбуватися в (або дуже близьких до) рівноважних умовах через кінетичні обмеження, такі як обмежена щільність центрів зародження або обмежений час для зародження фазового перетворенняМоделі або пояснення, засновані на зсуві характерної температури фазового перетворення, з іншого боку, базуються на припущенні, що залежні від розміру внески, наприклад, через надлишкову густину енергії на поверхні розділу, зміщують відповідні вільні ентальпії кристалічного стану та рідкого стану відносно один одного. Якщо матеріал (у формі наночастинки або збірки наночастинок) трансформується

при такій залежній від розміру «рівноважній» температурі, то перегріву чи переохолодження не відбувається. У таких випадках спостережуваний ефект описують і називають зниженням або підвищенням температури плавлення. Таким чином, ми зосереджуємося тут на залежності плавлення як репрезентативного (структурного) фазового перетворення першого порядку від розміру термодинамічної системи, яка зазнає це перетворення. Це перетворення має кілька переваг: завдяки участі рідкої фази кінетика перетворення є досить швидкою, щоб можна було спостерігати. Крім того, структурний «контраст» між двома фазами, які беруть участь у трансформації, досить великий, що підтримує точність експериментального аналізу, особливо малих трансформованих об'ємів, таких як вбудовані наночастинки. Враховуючи плавлення як фазове перетворення, яке розглядається, ми зосереджуємо наш аналіз у цьому огляді на його залежності від розміру вбудованих наночастинок. Ми також зосереджуємося на висвітленні цього огляду на наночастинках з діаметром, що відповідає нанометровому режимутобто явно вище межі кластера. Таким чином, системи, які тут розглядаються, являють собою твердотільні системи з добре розвиненою зонною структурою, які дозволяють термодинамічну обробку шляхом застосування ансамблевого усереднення згідно з обробкою Гіббса. Щоб максимізувати порівняльність різних звітів у літературі, ми також зосередимося на цьому обговоренні на кілька модельних систем, які були ретельно досліджені декількома різними групами з використанням широкого спектру методів. Ці моделі систем представлені нижче. Важливим моментом тут є той факт, що ці системи можна розглядати як однокомпонентні наночастинки, вбудовані в інертну матрицю, яка також складається лише з одного (різного) елемента. Модельними випадками є, наприклад, наночастинки Pb або In, вбудовані в полікристалічну матрицю Al. Завдяки ефективній незмішуваності між частинками та матрицею ускладнюючі ефекти розчину зведені до мінімуму. Однак залежність від розміру отримує додаткові наслідки та може також стати більш актуальною для майбутніх

розробок дизайну наносплавів, якщо нанорозмірна система (тобто наночастинка) також може складатися з більш ніж однієї стабільної фази. У цьому випадку також необхідно враховувати внутрішні (гетерофазні) межі розділу, які також впливають на рівноваги, що залежать від розміру. Короткий огляд наприкінці цього Огляду зосереджений на цьому аспекті, який, за винятком кількох піонерських підходів, досі здебільшого нехтувався

Протягом багатьох років частинки свинцю нанометрового розміру, вбудовані в матрицю Al, використовувалися як модельна система для досліджень залежності трансформації плавлення від розміру (як огляд, див. Chattopadhyay і Goswami). Для цієї подвійної системи це було Добре встановлено, що вільна енергія системи частинка/матриця знаходиться в локальному мінімумі, коли отримано взаємозв'язок орієнтації «куб на куб» між наночастинками Pb та матрицею Al. Через різну прогнозовану невідповідність на різних кристалографічних поверхнях частинки, які мають локальну мінімальну конфігурацію вільної енергії, демонструють більші{111}- та менші {200} грані Кілька авторів продемонстрували експерименти з нагріванням in situ всередині трансмісії електронного мікроскопа (TEM) або рентгенівського дифрактометра (XRD), відповідно, що температура плавлення свинцю Tm може бути підвищена більш ніж на 60 К відносно температури плавлення Pb в об'ємі Спостереження за підвищеною точкою плавлення Pb завжди корелювало з наявністю нанометрових, а також гранених частинок Pb. Подібним чином, частинки Pb нанометрового розміру з вигнутими поверхнями розділу, але в іншому випадку присутні в ідентичної конфігурації, тобто вбудовані в полікристалічну Al матрицю і мають співвідношення орієнтації куб на куб, прототипно демонструють зміщення температури плавлення в бік нижчих температур. Індій також демонструє незмішуваність рідкого та твердого речовин з Al; фактично рівноважні фазові діаграми Pb–Al та In–Al досить схожі. Тим не менш, Індій у своєму стабільному стані вище кімнатної температури при тиску навколишнього середовища має тетрагональну кристалічну структуру з = 0,325 нм і c = 0,495

нм на відміну від Pb і Al, які обидва мають кристалічну решітку гранецентрованої кубічної (FCC) симетрії. Як і більшість металів, In має позитивну постійну Гамакера, яка єзазвичай асоціюється з кристалами з поверхнями, які попередньо розплавляються та піддаються позитивній зміні об'єму під час плавлення, як у випадку з більшістю елементів. [38] Для нанокристалів, вбудованих у матрицю Al, підвищені температури плавлення спостерігалися у випадках, коли специфічне співвідношення орієнтації між пар- і матриці дотримувалися (тобто {111} Al || {111} In і⟨110⟩Al || ⟨110⟩In). Таким чином, мінімізація надлишкової енергії призводить до форм частинок, де In утворює усічені октаедри, {111} Al і {100} Al . У таких випадках спостерігаються напівкогерентні межі розділу. З іншого боку, спостерігалося зниження температури плавлення нанокристалів In, коли частинки або розташовувалися на межі зерен матриці Al, або коли межі розділу між частинкою та матрицею були викривлені так, що площина розділу не могла виявляти жодної когерентності. У той час як наночастинки Pb або In, вбудовані в полікристалічні, також мають подібні кристалографічні особливості щодо орієнтаційного співвідношення між частинками та матрицею, а також щодо спостережуваних форм огранених наночастинок, наночастинки Bi, вбудовані в Zn, відрізняються від наночастинок Bi, вбудованих у Zn, через різні задіяні кристалографії. По-перше, важливо зауважте, що чистий Bi демонструє негативну зміну об'єму при плавленні (негативна константа Хамакера), на відміну від більшості (металічних) елементів! Об'єм Bi показує структуру ромбоедричної гратки, яка належить до просторової групи $R\bar{3}m$ з двома атомами на елементарну комірку. Крім того, структуру можна описати як гексагональну решітку з шістьма атомами на елементарну комірку. Ромбоедричну структуру описують за допомогою 3 Індекси Міллера для a¼b¼c=4,72 Å і α=57,35■. Крім того, для гексагональної системи було використано 3 індекси (hkl), засновані на параметрах решітки: a=4,53 Å і c=11,79 Å. Zn має наступні гексагональні

постійні ґратки (a=2,66 Å і c=4,94 Å). Слід зазначити, що в літературі також повідомлялося про ряд дещо варіюючих сталих ґратки. Однак у межах точності вимірювань TEM на нанорозмірі, який є основним інструментом аналізу для цієї мети, варіації постійної ґратки нижче □5% не можуть бути визначені в абсолютному масштабі. Усі три системи були синтезовані різними способами відповідно до різні звіти, тому часто розподіл розмірів, а також топологія інтерфейсу частинка/матриця змінювалися. Конкретні деталі цих важливих аспектів розглядаються у відповідних розділах обговорення

2.1 Термодинамічні аспекти

Заморожування, або кристалізація, розглядалося як теоретично, так і експериментально протягом багатьох років, і опис кінетики цього перетворення адекватно описується класичною теорією зародження. Однак те саме не вірно для трансформації плавлення, навіть незважаючи на те, що плавлення обмежених і часто навіть нанометрових включень, вбудованих у полікристалічну матрицю, інтенсивно досліджується. Насправді, лише небагато відомо про кінетику трансформації плавлення, хоча протягом останнього століття було запропоновано велику кількість модельних підходів. Як деякі з різнихпідходи відрізняються основними припущеннями, що лежать в основі, тоді як інші моделі можуть бути досить схожими щодо базової фізики та відрізнятися лише досить специфічними аспектами, ми обговоримо різні типи модельних підходів у наступному розділі після підсумовування загальних термодинамічних особливостей перетворення плавлення при нанорозмірних розмірах частинок. Для розмірів частинок у діапазоні кількох десятків нанометрів або менше більшість моделей передбачають лінійну залежність температури плавлення Tmon від зворотного діаметра частинок Dof форми. де cis константа, а нижній індекс 0 позначає значення для масової системи. Насправді, подібна залежність зазвичай отримується з будь-якого підходу до масштабування, який

базується на відносних частках атомів, розташованих на межах розділу та всередині зерна або частинки, незалежно від конкретних припущень моделі. Як показано в наступному розділі, різні типи моделей, які, наприклад, засновані на термодинаміці та які приходять до еквівалентів рівняння Кельвіна, моделі рідинної оболонки або моделі однорідного плавлення дають подібну залежність від середнього радіуса нанокристали, які приблизно описуються як сфери. Ця основна тенденція, тобто зниження температури плавлення зі зменшенням діаметра пропорційно (1-1/D), також була підтверджена експериментальними даними, і було знайдено хорошу згоду для наночастинок In, Zn, Bi та Pb, вбудованих в матрицю Al. Кілька експериментальних аналізів також чітко показують, що може мати місце як зниження характерної температури плавлення, так і підвищення температури плавлення, , які для різних моделей можуть бути математично підігнані шляхом вибору відповідних значень для відповідних інтерфейсних густин надлишкової вільної енергії. Однак, якщо модельний підхід базується на простому підході масштабування, як зазначено раніше, то раціоналізація підвищення температури плавлення зі зменшенням розміру частинок непроста. Тут необхідно зробити загальну примітку. Коли частинки нанорозмірів вбудовані в (полікристалічну) матрицю, особливо коли потрібно найкраще досліджувати перетворення цих частинок у тверду рідину, тоді температура плавлення матриці повинна бути достатньо вищою за температуру плавлення вбудованих наночастинок. Це твердження звучить тривіально. Тим не менш, через переривчасту зміну об’єму під час плавлення/замерзання існує термін гідростатичного тиску, який необхідно враховувати в цілому при розгляді залежних від розміру зсувів перетворення. У принципі і для різних матеріалів гідростатичний тиск може бути позитивним або негативним залежно від знака зміни об’єму. Тим не менш, більшість матеріалів, які були досліджені, мають позитивну константу Гамакера, пов’язану з позитивною зміною об’єму при плавленні. Враховуючи рівняння Клаузіуса–Клапейрона, позитивна зміна об’єму всередині інертної

матриці перетворюється на позитивний гідростатичний тиск, який підвищує температуру плавлення. Таким чином, для даної системи наночастинка/матриця з, наприклад, позитивною константою Гамакера фази частинок, позитивний гідростатичний тиск, що виникає в результаті самого фазового перетворення, сприяє зміщенню температури плавлення в бік підвищених температур, незалежно від конкретної топології системи та її інтерфейси. Фактично, для частинок, вбудованих у матрицю (з іншого матеріалу), існує два ефекти, які впливають на рівноважну температуру плавлення через зміну об'єму під час плавлення, а також внаслідок різного теплового розширення наночастинок і матриці. Оскільки температура плавлення матриці повинна бути вищою за температуру плавлення вбудованих наночастинок, ймовірно, що обидва ефекти створюють компресійний гідростатичний тиск на вбудовані наночастинки. Цей тиск стиснення підвищує рівноважну температуру плавлення частинок.

Експериментальні результати щодо розмірної залежності термодинамічних потенціалів

Звіти про залежність від розміру функцій термодинамічного надлишку, тобто від ентальпії плавлення або ентропії плавлення, є досить рідкісними] Щоб проаналізувати достовірність трьох груп моделей, визначених раніше, що: Щоб описати залежне від розміру зниження температури плавлення, в одній роботі порошкові суміші чистого металевого Al (99,999%) і Pb (99,9999%) були подрібнені в кульовому млині у високоенергетичному шейкерному млині (SPEX 8000).Забруднення з подрібнювального середовища контролювали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), де було виявлено, що Fe є основним компонентом домішки з максимальною часткою розчиненої речовини 0,1 ат.% Калориметричні характеристики проводили за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (DSC) під захисним потоком газу Ar при швидкості нагрівання 10 K хв·1. Точність вимірювань температури становила ♡0,2 K,

відносна точність вимірювань ентальпії плавлення – ♡1,5%. Характеризацію мікроструктури всіх зразків проводили за допомогою XRD (з використанням випромінювання Mo). Параметри решітки визначали з положень піків за допомогою методу Коена та екстраполяційна функція cos2θ/sinθ.Середній розмір частинок (зважений за об'ємом) і неоднорідна деформація були оцінені за інтегральною шириною перших восьми FCC відображень, припускаючи лоренціанське розширення розміру зерен і гауссове розширення деформації. Вилучення середнього квадратичного відносного зміщення (MSRD) з кількісного аналізу рентгенівських вимірювань детально описано в попередніх дослідженнях. показано сканування DSC серії зразків Al1-xPbx з 0,01≤≤ ☑0,1. Тепловий потік нормований на масову частку свинцю. Зі зменшенням концентрації Pb положення піку ендотермічного плавлення зміщується до нижчих температур, а ширина піку збільшується. Додатково тепловий потік зразка чистого свинцю з масою, порівнянною з часткою Pb у зразках нанокомпозитів. Як температура плавлення T, так і загальна площа піків, які представляють відповідну ентальпію плавлення ΔHm, вказують на зменшення зі зменшенням частки . Спостереження залежного від часу подрібнення зниження температури плавлення є типовим для плавлення як вільних наночастинок, так і вбудованих у матрицю металевих наночастинок, отриманих за допомогою кульового помелу. На малюнку 4 показано сканування DSC п’яти наступних циклів для зразка Al95Pb5. Можна побачити, що положення піку трохи змістилося в бік вищих температур під час другого та третього циклу нагрівання, тоді як Tmis все ще нижче рівноважної температури плавлення Tm, 0=600,6 K. Одночасно за площа піку збільшується, що вказує на збільшення ентальпії плавлення. Після четвертого циклу зразок, здається, досяг метастабільного рівноважного стану матерії, оскільки четверте та п’яте сканування є ідентичними, і подальші варіації форми піку не помітними . Було знайдено розмір частинок

D для подрібнених у кульовому млині зразків Al1xPbx. залежати від атомної частки x Pb. Розмір частинок підготовлених зразків швидко зменшується зі зменшенням вмісту Pb (суцільні символи). Після п'яти плавлення/затвердіння циклів від кімнатної температури до 615 K і назад, частинки зазнали обмеженого укрупнення або зростання зерна. Оскільки між четвертим і п’ятим циклами не спостерігалося подальшого збільшення розміру частинок, вважається, що зразки представляють стаціонарний стан. Встановлено, що виміряні параметри решітки Al і Pbare не залежать від концентрації свинцю та залишаються незмінними при обробці відпалом. Через велику невідповідність розмірів атомів Al і Pb навіть невеликі кількості Al в Pb або Pb в Al помітно вплинуть на відповідну постійну гратки. Отже, результат свідчить про те, що Al і Pb залишаються незмішуваними навіть після механічного помелу. На малюнку 5 MSRD атомів свинцю в міжфазних областях частинок показано в залежності від розміру зерна D для зразків, підготовлених на as. У межах похибок не спостерігається суттєвої залежності MSRD від розміру частинок, тому отримані значення вважаються постійними в діапазоні спостережуваного розміру частинок.

Залежне від розміру плавлення та структура розділу

Оскільки A/Vis обернено пропорційний розміру частинок, залежність характеристичної температури фазового перетворення по відношенню до розміру системи (діаметр частинок, D) часто описується аналогічно у формі: Tm=Tm,0þc/Dwith c як константа. Класично, це лікування, а також більшість ранніх експериментальних спостережень припускають, що Tm завжди буде зміщуватися до нижчих температур, коли Dis зменшуватиметься. Пам’ятаючи про внесок через гідростатичний тиск, який накопичується під час зміни об’єму, що бере участь у структурній трансформації, для систем з позитивною константою Гамакера, наприклад Pbor In, внесок, спричинений тиском, додає невеликий термодинамічний зсув температури плавлення до підвищених температур порядку 10 K. Ці два внески повинні існувати

загалом. Проте нещодавно стало зрозуміло, що зв’язок між розміром системи та термодинамікою плавлення є більш складним, оскільки також спостерігалося значне збільшення Tm для нанорозмірних розмірів частинок, у цьому випадку для частинок, укритих матрицею, та для міжшарового матеріалу зі специфічними кристалографічними орієнтаційними співвідношеннями і “впорядковані” інтерфейси з матеріалом зовнішньої матриці.У цьому відношенні виявлено, що моделі, які можуть описати залежне від розміру зменшення Tm, принаймні математично, часто абсолютно не вдається описати збільшення Tmo того самого матеріалу при однакових розмірах частинок. Ця розбіжність чітко показує, що до сьогодні не існує навіть якісного опису процесу плавлення при малих розмірах системи. Щоб підійти та проаналізувати очевидні розбіжності в описі поведінки плавлення нанорозмірних частинок, незмішувана система Al–Pb була обрана як модельна система, оскільки нанокристалічні дисперсії Pb, отримані за допомогою методів швидкого гартування, плавляться при підвищеній Tm, тоді як Нанокристали Pb, отримані високоенергетичним розплавом у кульовому млині при зниженій Tm. Таким чином створено ідеальні умови для вивчення впливу (атомної) топології поверхні (або розділу розділу) частинок з ідентичним хімічним складом і однаковим розміром на їхні відповідні характеристики плавлення. Аналіз спектроскопії втрат електронної енергії підтвердив відсутність будь-якого виявленого рівня домішок, особливо на межах розділу матриці частинок. Після механічного стирання нанокристали Pb мали сфероїдну форму без граней і з високою щільністю дефектів решітки в матеріалі, подрібненому в кульовому млині. Навіть після серйозної обробки деформацією нанокристали Pb демонструють чіткий зв’язок орієнтації «куб на куб» із полікристалічної матрицею Al, на що вказують муарові смуги, які є паралельними для різних частинок у кожному зерні Al.Швидке гартування гомогенізованого розплаву Al-Pb також призвело до нанокристалічних дисперсій свинцю в полікристалічній матриці Al. Однак, на відміну від мономодального розподілу розмірів після

кульового помелу, розподіл частинок свинцю за розміром є бімодальним, що підтверджено ТЕМ та малим кутом розсіювання рентгенівських променів, а межі розділу частинок свинцю, які присутні в зернах Al, є фасетованими. Таким чином, обертання розплаву або кульовий подрібнення, відповідно, призвело до дисперсій наночастинок Pb, вбудованих у полікристалічну матрицю Al, з ідентичним хімічним складом та ідентичним співвідношенням орієнтації з матрицею та подібними розмірами, якщо розглядати лише частину загартованих у розплаві частинок, яка знаходиться всередині зерен Al . Тим не менш, диференціальна скануюча калориметрія чітко показала, що зі зменшенням розміру частинок Pb положення піку ендотермічного плавлення зсувається в бік нижчих температур для матеріалу, подрібненого в кульовому млині, тоді як дрібні та фасетовані частинки, отримані шляхом прядіння з розплаву, плавляться при температурі, яка значно вища, ніж температура плавлення маси Pb. Крім того, було виявлено, що така поведінка є оборотною під час кількох наступних циклів плавлення/заморожування, і, що більш важливо, відповідний зсув температури початку плавлення пов’язаний із топологією інтерфейсу частинка/матриця. Відпал матеріалу, подрібненого в кульовому млині, призвів до часткового огранювання частинок Pb, що поєднувалося з еволюцією сигналу плавлення вище температури плавлення основного матеріалу .Для матеріалу, загартованого розплавом, пластична деформація за допомогою деформації кручення під високим тиском призвела до втрати фасетування поверхонь розділу та, одночасно, до зниження температури плавлення до значень, нижчих за температуру плавлення об’ємного Pb . ,d). Ці результати переконливо вказують на важливість локальної атомної структури поверхні розділу частинка–матриця, яка може призвести до підвищення або зниження температури плавлення на кілька десятків градусів. Аналіз просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (HRTEM). служив для з’ясування атомної структури Pb/Al-інтерфейсів для матеріалів, які були синтезовані або пластичною деформацією, або швидким загартуванням

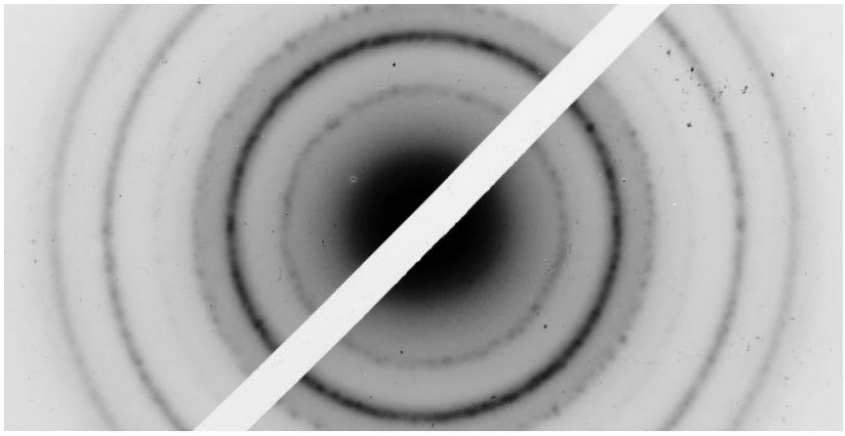
розплаву. Отриманий HRTEM зображення були проаналізовані за допомогою фільтрації Фур’є та побудови зворотного перетворення Фур’є, щоб штучно видалити контраст муару, який інакше перешкоджав спостереженню структури розділу частинок/матриці з атомарною роздільною здатністю.Огранені наночастинки Pb мали форму куба-октаедра з більшими{111} гранями. і менші грані {200}, відповідно, і зі співвідношенням орієнтації куб-на-кубі з матрицею Al. Фільтрація Фур’є покращила спостережуваність дефектів решітки (зокрема дислокацій) на межі Pb/Al. З цієї причини максимуми інтенсивності Брегга відповідно до Pb були заблоковані у відповідному перетворенні Фур'є. На окремому, другому етапі, максимуми інтенсивності Аль-Брегга оброблялися ідентично. Потім було отримано реконструйоване зображення без муару шляхом додавання інтенсивностей відфільтрованих за Фур’є та покращених зображень. Для легшого спостереження за (невідповідними) дислокаціями шум у розрахованих зображеннях реального простору після реконструкції було пригнічено шляхом застосування додаткової фільтрації Фур’є, так що для обчислення зворотного перетворення Фур’є використовувалися лише компоненти Фур’є поблизу бреггівських відображень. Кристалографічні напрями, які мали відношення до обговорення дефектної структури, були визначені шляхом перевірки відповідних стереографічна проекція вздовж [011]. Використовуючи цю методологію, локалізовані ядра дислокацій ідентифікуються на гранях (111) і (100) межі Al/Pb у формі площин Al, що закінчуються загальною площиною Pb . Дислокації невідповідності з’являються на кожній п’ятій {111} площині звички Al для обох граней. Аналіз схем Бюргерса на різних гранях показав, що конкретні типи дислокацій усувають невідповідність на різноорієнтованих поверхнях розділу, тобто повні крайові дислокації на (100) гранях і дислокації з крайовим і гвинтовим компонентом на ($\bar{1}1\bar{1}$)- грані наночастинок Pb. Ці масиви дислокацій невідповідності майже точно враховують неузгодженість гратки на межах розділу частинка/матриця, зберігаючи при цьому об’ємні

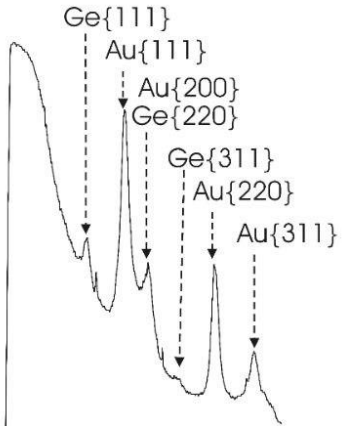
параметри решітки Pb та Al без будь-яких дальніх деформацій. Варто зазначити, що всередині частинки Pb не виявлено жодних дефектів. Для матеріалу після помелу в кульовому млині спостерігався лише один тип дислокації зі змішаним характером, який був присутній на{111} гранях матеріалу, отриманого з розплаву, і структура ядер дислокацій була менш локалізованою. На перший погляд, спостереження (misfit) дислокації на межах розділу частинка/матриця в системі, яка демонструє значне збільшення Tmat малі розміри частинок можуть, здавалося, надати додаткову підтримку уявлення про те, що спостережувані залежні від розміру зсуви експериментальної температури плавлення не є акінетичним ефектом, а скоріше підвищенням рівноважної температури плавлення через внесок поверхні розділу в загальний енергетичний баланс.Однак слід мати на увазі, що спостережувані дислокації на межі розділу між наночастинками Pb і матрицею Al представляють дислокацію невідповідності. Наведений вище аргумент, який ґрунтується на ролі дислокацій як центрів зародження для трансформації плавлення, справедливий, лише якщо дислокації рухливі, а не сидячі. Однак поки що рухливість таких невідповідних дислокацій на гетерофазних межах розділу не повністю зрозуміла, і можна очікувати, що рухливість також залежить від локалізації ядра дислокації. Таким чином, на даний момент також проводяться більш детальні експериментальні дослідження на місці. оскільки спеціальне моделювання молекулярної динаміки, здається, потрібне для повного розкриття складного взаємозв'язку між структурою інтерфейсу — особливо структурою дислокації на межі — і фазовою стабільністю та фазовими перетвореннями в гетерогенних наноструктурованих системах. Тим не менш, теперішні результати демонструють важливість атомістичних деталей зовнішнього інтерфейсу частинка–матриця для ініціації фазових перетворень і, таким чином, для стабільності вбудованих наночастинок або нанокомпозитів загалом.

3. Результати програми:

Єлектрограмі плівок Ge/Au

Товщина Ge – 10нм, Au – 5нм

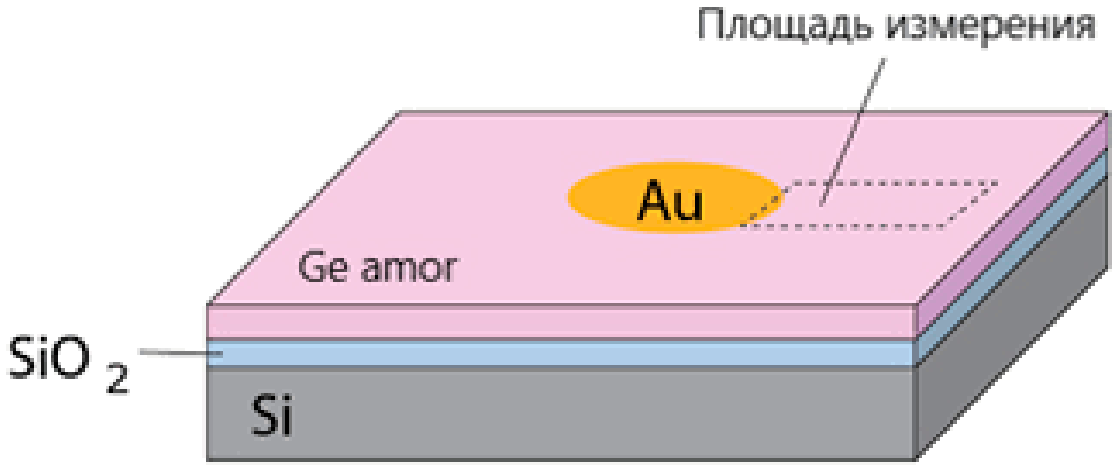




На данній єлектрограмі метод розігріву плівок до певної температури,

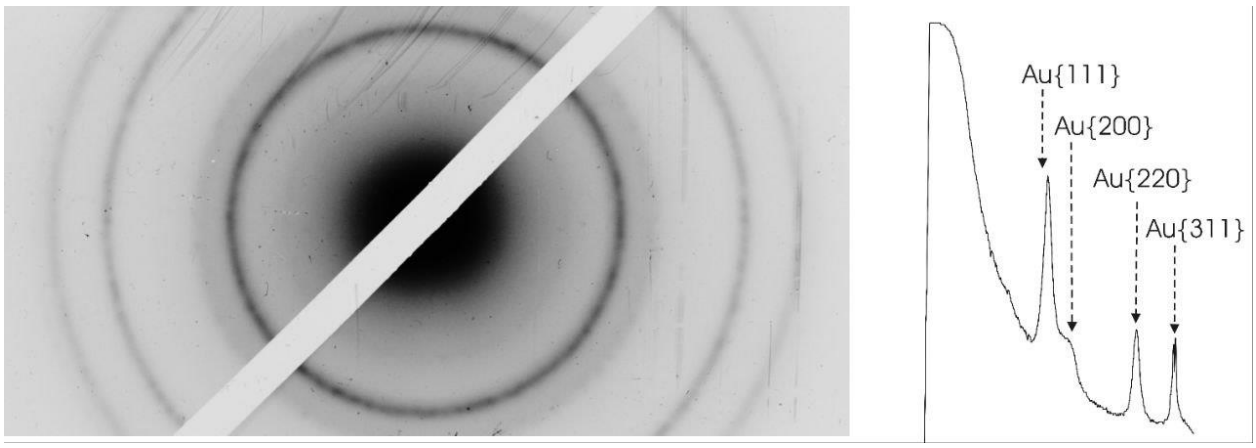
Ця температура 120 С.

Метод полягає в тому, що на тонкій плівці Ge відбувалося зростання кристалів Au.



Розчинність германію в золоті у твердому стані при евтектичній температурі становить 3 ат. %, а за кімнатної — менше 0,1 %; розчинність золота в твердій германію вкрай мала.Відсутність взаємної розчинність компонентів при кімнатній температурі дозволяє формувати двофазні частинки Au-Ge на аморфній вуглецевій підкладці з використанням методу термічного диспергування суцільних плівок.

Плівкова система Au/Ge/C формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів при їх випаровуванні незалежних джерел. при кристалізації рідких частинок відбувався їхній розпад на дві кристалічні фази: на основі золота та германію. В результаті цього процесу формувалися двофазні рівноважні частинки з яскраво вираженим міжфазним кордоном. В силу значної відмінності в атомних номерах золота та германію міжфазна межа та відповідні тверді розчини однозначно ідентифікувалися в окремих частинок. Співвідношення мас твердих розчинів на основі золота та германію, оцінені за зображенням частинки, відповідало евтектичному. При цьому сферична форма частинок та відсутність надлишкового компонента в кристалічній фазі на зображеннях плівкової системи, вказують, що формування рідкої фази евтектичного складу відбувалося одночасно по всій товщині плівкової системи. Таким чином, в результаті плавлення шаруватої плівкової системи Au/Ge був сформований зразок, що представляє ізольовані сферичні частинки, що складаються з практично чистого германію та твердого розчину на основі золота з чітко вираженим міжфазним кордоном. У міру підвищення температури міжфазна межа зміщується в область германію, т. е. германій розчиняється у золоті. Це природно, оскільки відповідно до фазової діаграми розчинність германію в золоті при підвищення температури збільшується, тоді як золото не розчиняється у твердій германію у всій області температур.



При температурі 115 С

Висновки

В результаті виконання дипломної роботи розроблено програмно-апаратний прототип для автоматизації процесів створення та дослідження фазових перетворень у нанорозмірних плівкових системах.

Розроблений комплекс пройшов успішну апробацію в ході фізичного експерименту із дослідження взаємної розчинності компонентів у нанорозмірних плівкових системах евтектичного типу.

Список літератури

1. http://kirensky.ru/zdoc/diss_volochaev.pdf
2. https://leg.co.ua/arhiv/generaciya/selektivnye-poverhnosti-solnechnyh-ustanovok-47.html
3. https://www.researchgate.net/publication/349145729_Structural_Phase_Transformations_in_Nanoscale_Systems
4. https://core.ac.uk/download/pdf/196279826.pdf
5. https://uk.wikitechpro.com/604271-nanotechnology-DEJAZN
6. https://www.nanowerk.com/what-are-nanomaterials.php
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoscopic_scale
8. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adem.202001387
9. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007118308608
10. https://www.researchgate.net/publication/225471472_Diffusion_processes_in_nanoscale_two-layer_film_systems_based_on_Fe_and_Cu_or_Fe_and_Cr
11. Batlle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – Vol. 35. – R15.
12. Pucci A., Clavel G., Willinger M.-G., et al. Transition metal-doped ZrO2 and HfO2 nanocrystals // Journal of Physical Chemistry C. – 2009 – Vol. 113. – No. 28. – P. 12048-12058.
13. Wen T., Krishnan K.M. Cobalt-based magnetic nanocomposites: fabrication, fundamentals and applications // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. – No. 39. – P. 393001(1-24)
14. Sun Yu., Sullivan C. R., Li W., et al. Soft magnetic properties of obliquely deposited Co–Zr–O films // IEEE Transactions on Magnetics. – 2007. – Vol. 43. – No. 12. – P. 4060-4063.
15. Di Y., Levey C. G., Tian R., Sullivan C. R. Microfabricated V-groove power inductors using multilayer Co–Zr–O thin films for very-high-frequency DC–DC converters // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2013 – Vol. 28. – No. 9. – P. 4384-4394.