**Тема 2.3. Развитие и ограничения в использовании нанотехнологий**

**План:**

1. Нанотехнологии и наноматериалы

2. Применение наноразмерных материалов

3. Ограничения в использовании наноматериалов

**1. Нанотехнологии и наноматериалы**

Нанотехнология - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, (1 нм = 10-9м), имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

Наноматериалы - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

Наносистемная техника - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Углерод является достаточно распространенным элементом. В твердом состоянии в природе он присутствует в виде графита и алмаза. Искусственно были созданы также такие модификации углерода, как карбин и лонсдейлит. Последний был также обнаружен в составе метеоритов. В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением лазерным лучом при длительности лазерного импульса 5 нс с поверхности вращающегося графитового диска, были обнаружено наличие кластеров (или многоатомных молекул) углерода.

При последующих исследованиях этих образований выяснилось, что наиболее стабильными из обнаруженных соединений оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов – C60 и C70. Соединение C60 имеет форму усеченного икосаэдра (рис. 1). Такую форму имеет футбольный мяч и спроектированные американским архитектором Ричардом Бакминстером Фуллером легкие, но прочные купола для выставочных павильонов, рынков и других сооружений. По этой причине подобные молекулы были названы фуллеренами.

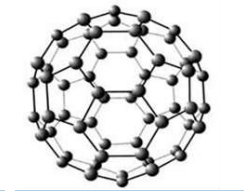


Рис. 1. Фуллерен С60. Расстояние между атомами углерода составляет 0,14 нм

**Фуллерены.** В настоящее время под фуллеренами понимаются углеродные молекулярные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом (рис. 2). Они отличаются необычной кристаллографической симметрией и уникальными свойствами. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только посредством слабых сил Вандер Ваальса. Однако последних хватает, что бы построить из сферических молекул кристаллические структуры. Такие материалы называются фуллеритами. Стабильные молекулы характеризуются цепными конфигурациями, формирующимися из пяти- и шестичленных колец.

В большинстве случаев у них углеродные атомы имеют три пространственные связи (подобно фрагментам решетки алмаза). Длина и углы между связями также характерны для структуры алмаза.

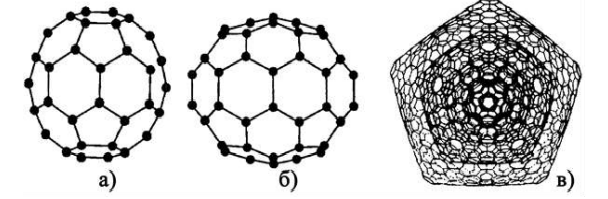


Рис. 2. Фуллереновые молекулы: а) C60, б) C70, в) прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода

В настоящее время научились получать легированные фуллерены, путем добавления к их молекулам других атомов или молекул, в том числе и помещением атома легирующего элемента во внутренний объем молекулы. Такие композитные молекулярные структуры называются эндофуллеренами или эндоэдральными комплексами (рис. 3).

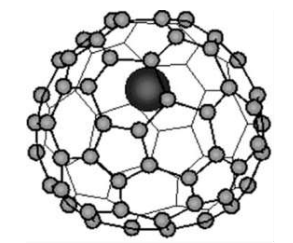


Рис. 3. Эндоэдральный комплекс

Ожидается, что некоторые такие соединения будут обладать сверхпроводящими свойствами. Кроме того, внедряя внутрь фуллеренов атомы радиоактивных элементов, можно создать высокоэффективные противоопухолевые препараты для селективной радиотерапии.

**Наночастицы и нанотрубки.** Из атомов углерода могут образовываться также различные структуры, составленные, как и в случае графита, из шестиугольных колец. Эти структуры являются полыми внутри и имеют замкнутую поверхность. Среди них выделяются наночастицы и нанотрубки. Наночастицы подобны фуллеренам, но значительно превосходят их по размерам. Они могут состоять из нескольких слоев, образуя «луковичные структуры» или онионы (от англ. onion – луковица).

Нанотрубки представляют собой графитовые сетки, свернутые в трубки, и могут быть как открытыми, так и закрытыми с концов (рис. 4), однослойными и многослойными.

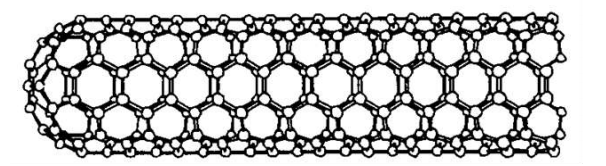


Рис. 4. Углеродная нанотрубка, закрытая с одного конца

Электропроводящие свойства нанотрубок зависят от угла между осью нанотрубки и направления, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Они могут быть как проводниками, так и полупроводниками. Углеродные нанотрубки чрезвычайно прочны и очень упруги. Открытые нанотрубки ведут себя как капилляры, втягивая в себя растворы или расплавы вещества, атомы которого меньше внутреннего диаметра трубки. Так могут создаваться нанопроволоки. При этом свойства металла внутри нанотрубки могут сильно отличаться от свойств этого металла в свободном состоянии, так как взаимодействие с углеродными стенками приводит к изменению его физических свойств.

**Нанопленки.** Для получения тонких композитных пленок (с толщиной 200 - 600 нм) на основе фуллереновой матрицы используется метод вакуумного термического напыления смеси заданного состава на подложки, например на GaAs (рис. 5). Смесь порошка С60 с чистотой 99,98% и CdTe была приготовлена путѐм их совместного размельчения до 1 мкм и спекания при температуре 300° С. Напыление проводили в вакууме при температуре подложки около 160° С. Полученные пленки не имели заметных пространственных неоднородностей химического состава.

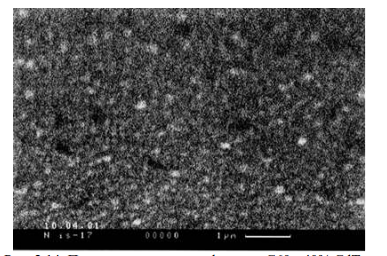


Рис. 5. Поверхность пленки «фулерен С60 - 40% CdTe»

Очень большая твердость фуллеренов позволяет производить из них фуллеритовые микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов.

**2. Применение наноразмерных материалов**



Рис. 6. Основные области применения наноматериалов

**Конструкционные материалы.** Наноструктурные объемные материалы отличаются большей прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна. Поэтому основное направление их использование в настоящее время – это использование в качестве высокопрочных и износостойких материалов. Так предел текучести увеличивается по сравнению с обычным состоянием в 2,5-3 раза а пластичность – либо уменьшается очень незначительно, либо для Ni3Al возрастает в 4 раза. Композиты армированные углеродными нановолокнами и фуллеренами рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронежилетов.

**Инструментальные материалы.** Инструментальные сплавы с нанозерном являются как правило более стойкими по сравнению с обычным структурным состоянием. Нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработке полупроводников и диэлектриков.

**Триботехника.** Здесь перспективы применения связаны с тем, что металлические материалы с наноструктурой обладая повышенной по сравнению с обычным структурным состоянием твердостью и износостойкостью. Другим направлением в этой области является использование полинанокристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий, а также сверхтвердых веществ на базе фуллеренов (например, с молекулами С60) и фуллеритов (легированных фуллеренов, например FexC60). Наноструктурные многослойные пленки сложного состава на основе кубического BN, C3N4, TiC, TiN, Ti(Al,N), обладающие очень высокой или ультравысокой (до 70 ГПа) твердостью хорошо зарекомендовали себя при трении скольжения, в том числе ряд пленок – в условиях ударного износа. В качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе TiB2-MoS2 c твердостью 20ГПа и коэффициентом трения скольжения по стали 0,05. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей.

**Ядерная энергетика.** В США и возможно в других странах к настоящему времени наноматериалы используются в системах поглощения ВЧ- и рентеговского излучений. Таблетки ТВЭЛов изготавливаются из ультрадисперсных порошков UO2, а в термоядерной технике используются мишени для лазерно-термоядерного синтеза из ультрадисперсного бериллия. Перчатки, фартуки и другая защитная одежда из резины или искусственных материалов с добавками ультрадисперсного свинцового наполнителя при одинаковой степени защиты в четыре раза легче обычной защитной одежды.

**Электро-магнитная и электронная техника.** Хороший комплекс магнитных характеристик некоторых наноматериалов (железо в сочетании со слоями халькогенидов) делает перспективным их использование для записывающих устройств. Пленочные наноматериалы с плоской поверхностью и поверхностью сложной формы из магнито-мягких сплавов используют для видеоголовок магнитофонов, где они существенно превосходят по техническим свойствам традиционные материалы. Разработаны наноструктурная никелевая фольга и магнитомягкий наносплав «Файнмет». Высокие значения коэрцитивной силы ряда наноматериалов делают перспективным их использование в качестве постоянных магнитов. Углеродные нанотрубки, напылѐнные железом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа SmxCoy применяются в магнитных чернилах и тонерах. Углеродные нанотрубки, заполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC, NbC, MoC) могут использоваться в качестве сверхпроводников. Пленки Ti-C-B с размером зерна около 2 нм обладают оптимальными электрофизическими свойствами в качестве резисторов при высокой термической стабильности по сравнению с объемными обычными образцами. Упорядоченные структуры в виде «ковров» из нанопроволок могут использоваться как сенсоры или элементы экранов высокого разрешения. Для устройств записи данных сверхвысокой плотности, в том числе для так называемых квантовых магнитных дисков, разработаны модели высокоплотной памяти.

**Защита материалов.** В ряде случаев для надежного функционирования изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхности. Примерами таких изделий могут служить автомобильные стекла, остекление самолетов и кораблей, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т.п. В этих целях разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20-50 нм и полимерного связующего. Данное покрытие резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами.

**Медицина и биотехнологии.** Важной областью применения чистых наноструктурных материалов, в частности Ti, является использование их в медицинских целях – как имплантантов, протезов и в травматологических аппаратах. Причиной является сочетание высоких механических свойств (на уровне сложнолегированных сплавов) с высокой биологической совместимостью чистого металла. Наноструктурные пленки углерода и композиционные нанопленки на основе углерода и Si, SiOx, SiNx обладают хорошей биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью и поэтому их перспективно использовать для узлов биосенсоров, протезов и имплантантов.

**Военное дело.** Ультрадисперсные порошки используются в составе ряда радиопоглощающих покрытий для самолетов, созданных с применение технологии «Стелс», а также в перспективных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей.

**3. Ограничения в использовании наноматериалов**

Оказалось, что материалы с наноразмерным зерном отличаются хрупкостью. В ряде случаев, в т.ч. при использовании методов интенсивной пластической деформации, удается снизить проявление этого неприятного эффекта, например для нанокристаллических меди, титана и титановых сплавов, интерметаллида Ni3Al. Тем не менее проблема остается достаточно актуальной.

Важным ограничением для использования наноструктурных конструкционных материалов является их склонность к межкристаллитной коррозии из-за очень большой объемной доли границ зерен. В связи с этим они не могут быть рекомендованы для работы в условиях способствующих такой коррозии (диффузия с поверхности элементов внедрения и элементов диффундирующих по границам зерна, высокие температуры в сочетании с коррозионными воздействиями, радиация, состав сплава, склонный к изменениям химического состава по границам зерен и т.д.).

Другим важным ограничением является нестабильность структуры наноматериалов, а следовательно, нестабильность их физико-химических и физико-механических свойств. Так при термических, радиационных, деформационных и т.п. воздействиях неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а также явления распада, фазовых превращений, спекания и заплывания нанопор и нанокапилляров, аморфизации или кристаллизации. Например, углеродных нановолокон, предназначенных для передачи жидкости, могут повреждаться под действием вибраций и возбуждаемой потоком жидкости структурной неустойчивости углерода. При формовании изделий из нанопорошков достаточно остро встает также проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что может осложнить получение материалов с заданной структурой и распределением компонентов.

Следует отметить, что на коммерческом рынке в настоящее время наиболее широко представлены такие наноматериалы, как нанопорошки металлов и сплавов, нанопорошки оксидов (кремния, железа, сурьмы, алюминия, титана), нанопорошки ряда карбидов, углеродные нановолокна, фуллереновые материалы.