

Вікторія ШЕВЧЕНКО

Василь КУРИЛЮК

*Навчальний посібник*

**«Фізика наноструктурних матеріалів»**

2025

## **Зміст**

Вступ .....	4
1. Фазові перетворення в нанорозмірних системах та структура наноматеріалів .....	7
1.1. Термодинамічний підхід до опису властивостей наночастинок та наносистем .....	7
1.2. Фазові перетворення у наносистемах. Фазовий розмірний ефект .....	10
1.3. Структура наноматеріалів.....	23
2. Особливості формування наноматеріалів .....	26
2.1. Самоорганізація у відкритих системах та формування структур в нерівноважних умовах.....	28
2.2. Фрактальні структури .....	40
2.3. Нанопористі матеріали та фрактальні структури .....	52
Список використаної літератури .....	58

## **Анотація**

У посібнику розглянуто ряд підходів до застосування основних положень термодинаміки для опису властивостей наночастинок та наносистем. За допомогою методів класичної термодинаміки описано фазовий розмірний ефект. Показано, що формування наноструктурних матеріалів може відбуватися у закритих та відкритих системах, і значний вплив на утворення наноструктур мають процеси самоорганізації, що дозволяють керовано формувати наноматеріали з бажаними структурою та фізико-хімічними властивостями. Розглянуто особливості структури наноматеріалів, в тому числі наносистем, що мають фрактальну структуру. Показано, що структуру та деякі властивості пористих наноматеріалів, а також процеси в них, можна описати використовуючи фрактальний підхід.

Навчальний посібник призначений для студентів бакалаврату (спеціальність 104 «Фізика та астрономія», блок дисциплін «Фізика наноструктур в металах та кераміках») фізичного факультету

## Вступ

Один з найважливіших напрямів сучасного матеріалознавства пов'язаний з проблемами отримання наноструктур із заданими характеристиками та створенням функціональних наноматеріалів на їх основі. Інтерес до наночастинок та наноструктур пов'язаний з тим, що вони мають характеристики, які не притаманні об'ємним матеріалам, наприклад, специфічні оптичні або магнітні властивості, високу каталітичну активність та багато інших.

*Наноструктурні матеріали (або наноматеріали)* – це клас матеріалів, складові елементи яких (кристаліти або фази) мають нанометрові розміри в одному, двох або трьох напрямках, в результаті чого в них з'являються розмірні ефекти.

Коли характеристичні розміри складових елементів наноматеріалів стають меншими за 100 нм їх фізико-хімічні властивості істотно змінюються. Причиною таких змін є збільшення кількості приповерхневих атомів в порівнянні з кількістю атомів, які знаходяться в об'ємі. *Розмірні ефекти* проявляються у вигляді зміни міжатомних відстаней, перебудови кристалічної структури, переходу в аморфний стан (структурні ефекти). Розмірні ефекти спостерігаються для механічних, електрофізичних, магнітних, оптичних та інших властивостей. Причому характеристичний розмір (товщина плівки, діаметр нанотрубки, розмір кристаліта, тощо), є фундаментальним параметром системи, при якому в ній з'являються нові властивості.

Наноматеріали можуть складатися з наночастинок і бути у вигляді ізольованих частинок нанометрового розміру (окремі частинки, порошки, трубки, фулерени, нанодисперсії, тощо) або мати наноструктуру і знаходитись у консолідованому стані, в якому наявні структурні елементи нанометрового розміру.

Отже, до наноматеріалів належать об'ємні наноструктурні матеріали, серед яких можна виділити консолідовані, пористі та нанокомпозити; нанокластери, наночастинки, нанопорошки; нанотрубки та нанонитки; наноплівки та нанопокриття (в тому числі багаточарові); наноструктуровані рідини: колоїди,

гелі, суспензії, полімерні композити. Виділяють також функціональні та біологічні наноматеріали.

Чим же обумовлені особливі властивості наноструктурних матеріалів?

По-перше, в приповерхневому шарі існують велика кількість ненасичених зв'язків, в результаті чого виникають сильні спотворення кристалічної решітки, реалізуються умови для зародження нових фаз і фазових переходів.

По-друге, вихід більшості структурних дефектів на поверхню приводить до очищення об'єму нанокристалітів від дефектів кристалічної структури.

По-третє, проявляється схильність ансамблів наночастинок і наноструктурних утворень до самоорганізації й самоскладання, що обумовлене їх високими рухливістю і міжмолекулярною взаємодією, що зростає зі зменшенням розмірів.

По-четверте, в процесах переносу, при розмірах наночастинок менших ефективної довжини вільного пробігу носіїв цього переносу, спостерігається залежність цих процесів від розмірів та форми наночастинок.

По-п'яте, розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантовий характер коли розмір області локалізації вільних носіїв (наночастинки) стає співмірним із довжиною хвилі де Бройля.

Ці та деякі інші особливості наноматеріалів забезпечують їм особливі властивості, якими можна керувати в процесі їх виготовлення.

Існує два підходи до виготовлення наноструктурних матеріалів. Перший, подрібнення (наноструктурування) масивного матеріалу до наномасштабного розміру, так званий механізм «згори-вниз». Другий, збірка наноструктур з більш дрібних складових, наприклад, атомів або молекул, який називають механізмом «знизу-нагору». В цьому випадку значну роль може відігравати процес самоорганізації, який буде розглянуто нижче. Самоорганізація є цілеспрямованим процесом, при якому відбувається організація складної динамічної системи. Керуючи цим процесом через параметри виготовлення,

можна формувати наноматеріали із бажаними структурою та фізико-хімічними властивостями.

Сьогодні існує велика кількість методів виготовлення наноматеріалів, які докладно описані авторами [1, 2]. В цьому посібнику будуть згадані деякі з них, наприклад ті, що дозволяють ефективно керувати процесами самоорганізації та, як результат, властивостями наноматеріалів.

# **1. Фазові перетворення в нанорозмірних системах та структура наноматеріалів**

## ***1.1. Термодинамічний підхід до опису властивостей наночастинок та наносистем***

Багато розмірних ефектів можна пояснити виходячи з термодинамічних міркувань. Сьогодні розроблено ряд підходів до застосування основних положень термодинаміки (рівноважних та нерівноважних процесів) для опису властивостей наночастинок та систем на їх основі [3]. Серед них такі як:

- *нанотермодинаміка Хілла: підхід, заснований на розширенні класичної термодинаміки з урахуванням міжфазної енергії;*
- *хімічний підхід до опису наночастинок як надмолекул;*
- *термодинаміка поверхонь;*
- *статистична термодинаміка малих систем;*
- *нерівноважна термодинаміка з урахуванням флуктуаційних теорем та динамічних рівнянь.*

Наночастинки складаються з обмеженої кількості атомів (або молекул чи іонів). З одного боку, наночастинки здатні поводитися як молекули (мікрочастинки). З іншого боку, наночастинки можна розглядати із застосуванням поняття фази. В рамках класичної термодинаміки фаза є макроскопічним утворенням і для неї прийнято враховувати лише внутрішню енергію, а для взаємодіючих мікрочастинок навпаки оперують тільки зовнішньою енергією (внутрішня енергія вважається постійною). Для наночастинок важлива і внутрішня, і зовнішня енергія. Тому при застосуванні термодинамічного підходу виникає дилема: розглядати наночастинку як фазу невеликого об'єму чи як велику молекулу.

Так, *хімічна термодинаміка* розглядає наночастинку як хімічне утворення, що дає можливість розглядати кристалічні й аморфні наночастинки твердих тіл як надмолекули, їх сукупність однієї природи і зростаючого розміру – як гомологічні ряди, наночастинки одного складу, але різної будови – як ізомери.

Основною величиною хімічної термодинаміки при дослідженні різних перетворень систем як з постійною, так і зі змінною кількістю частинок, є хімічний потенціал. При розгляді наночастинок хімічний потенціал автоматично враховує зовнішній енергетичний фактор, а внутрішній енергетичний ефект стає предметом спеціального вивчення часто з використанням фазового підходу.

З іншого боку, визначення умов стійкого рівноважного стану наночастинок та характеру їхньої взаємодії з навколишнім середовищем може бути здійснено зі застосуванням термодинамічного методу традиційним чином. Рівноважному стану повинен відповідати мінімум однієї або кількох термодинамічних функцій, а напрямок взаємодії та її швидкість визначаються знаком та абсолютним значенням хімічної спорідненості.

В *нанотермодинаміці Хілла* [4] вихідним береться узагальнення основного термодинамічного співвідношення Гіббса для системи (тіла), утвореної з кількох компонентів. Воно поширюється на «колектив Хілла» – велику кількість ( $K \rightarrow \infty$ ) однакових малих систем (тіл), що не взаємодіють між собою, характеризуються деяким об'ємом  $V$  і ентропією  $S$  і знаходяться в однакових зовнішніх умовах (тиск  $p$  і температура  $T$ ):

$$dU_K = TdS_K - pdV_K + \sum_m \mu_m dN_{mK} + \varepsilon dK, \quad (1.1)$$

де всі величини, позначені індексом  $K$ , відносяться до колективу як до цілого і визначені як арифметичні суми тих самих величин для одиничних малих систем:  $N_{mK} = K N_m$ ,  $U_K = K U$ ,  $V_K = K V$ ,  $S_K = K S$ . Тут  $U$  – внутрішня енергія;  $N_m$  – число частинок (атомів, молекул)  $m$ -го компонента, ( $N$  – повне число частинок у системі);  $\mu_m$  – хімічний потенціал  $m$ -го компонента,  $K$  – число малих систем у колективі;  $V_K$ ,  $S_K$  – відповідно повний об'єм та повна ентропія колективу;  $N_{mK}$  – повна кількість атомів (молекул)  $m$ -го сорту в колективі;  $p$ ,  $T$  – тиск і температура, при яких існує колектив.

Останнім записаний додатковий уточнюючий доданок, в якому множник  $\varepsilon$  визначений як похідна енергії колективу за кількістю об'єктів за умови



незмінності повної ентропії, повного об'єму, загальної кількості та складу речовин у колективі:

$$\varepsilon = \left. \frac{\partial U_K}{\partial K} \right|_{S_K, V_K, N_{mK}} . \quad (1.2)$$

Для різних умов параметр  $\varepsilon$  визначається як зміна того чи іншого термодинамічного потенціалу колективу при зміні числа  $K$ . Тобто параметр  $\varepsilon$  є відгуком термодинамічних потенціалів макроскопічного колективу на зміну розміру одиничних малих систем, які його утворюють. Цей параметр називається потенціалом дроблення.

У термодинамічних дослідженнях малих систем часто використовується квазікласичний підхід, що базується на *моделі поверхні Гіббса*, коли дотичні фази розділені нескінченно тонкою пружною мембраною (інтерфейсом, фазорозділом), в якій діють сили поверхневого натягу. Цей підхід враховує поняття кривизни поверхні та відповідні поправки до поверхневого натягу у випадку малих систем.

Для дослідження складних (в т.ч. колоїдних) систем доцільними є методи *нерівноважної термодинаміки І. Пригожина в лінійному та нелінійному варіантах та теорії фракталів* [5].

Термодинаміка є одним з найпотужніших інструментів вивчення термічних ефектів в наносистемах (так само як і для масивних матеріалів). Відомо, що температура плавлення, фазові діаграми та енергії активації дифузії залежать від розмірів та форми наночастинок. Зрозуміти зниження температури плавлення або зміну фазових діаграм при зменшенні розміру наночастинок дозволяє врахування поверхневих ефектів у класичній термодинаміці. Однак, оскільки класична термодинаміка застосовна до систем з «великим» числом атомів, виникає питання, чи можна вважати наносистему «великою» у межах понять термодинаміки, особливо під час розгляду «температури». В залежності від підходу мінімальний розмір частинки, для якої ще існує поняття температури, є різним і може складати кілька нанометрів.

Слід зауважити, що в результаті обмеженої кількості мікрочастинок (атомів, молекул чи іонів) у складі наночастинок, доля мікрочастинок, що знаходяться в симетричному силовому полі (тобто в об'ємній фазі), стає невеликою. Атом в поверхневому шарі має менше сусідів ніж в об'ємі, і всі вони розташовані по один бік від нього. Це порушує рівновагу та симетрію у розподіленні сил та мас та приводить до зміни рівноважних межатомних відстаней, деформацій зсуву, перебудови поверхні. Поверхнева релаксація охоплює кілька поверхневих шарів. Запас енергії наночастинок у порівнянні з макроскопічними тілами стає більшим. Крім того, відстані, на яких здійснюється взаємодія мікрочастинок, обмежені розмірами наночастинок.

Отже, для пояснення багатьох розмірних ефектів з термодинамічних міркувань поверхневому шару приписують надлишкову енергію, обумовлену відмінним енергетичним положенням поверхневих атомів. Для якісної оцінки розмірних ефектів достатньо виділити вузький приповерхневий шар із властивостями, що відрізняються від об'єму.

Відношення числа поверхневих ( $N_{\text{пов}}$ ) і об'ємних атомів ( $N_{\text{об}}$ ) визначається як  $N_{\text{пов}}/N_{\text{об}} \sim r^2/r^3 = 1/r$  з точністю до множника, що пов'язаний з формою нанооб'єкта. Як буде показано далі, розмірна залежність багатьох фізичних (інтенсивних) величин добре описується гіперболічної залежністю.

## ***1.2. Фазові перетворення у наносистемах. Фазовий розмірний ефект***

Зауважимо, що в рамках використання поняття "фаза" для сукупності наночастинок доречно говорити і про фазові перетворення стосовно цих частинок. Однак, під час розгляду фазових переходів у наночастинках необхідно враховувати внесок поверхонь, що залежить від характерного розміру системи [6].

Для опису рівноважного перетворення використовується класичний підхід, коли

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta, \quad (1.3)$$

де  $\mu_k^\alpha, \mu_k^\beta$  – хімічні потенціали речовини наночастинок у фазах  $\alpha$  та  $\beta$ .

Якщо отримання наноматеріалів відбувається із досить малими швидкостями і за температур, що забезпечують достатню дифузійну рухливість атомів, стійкою буде фаза, яка має меншу вільну енергію. Такий підхід є справедливим як для наноструктур так і для масивного матеріалу. Однак, для наночастинок вплив приповерхневих атомів істотно зростає, що потребує введення відповідних поправок, які враховують енергетичні особливості поверхневих атомів.

Вільну енергію системи, що складається з частинок малого розміру, можна записати виразом:

$$\tilde{F} = \tilde{F}_V + \tilde{F}_S + \tilde{F}_{\text{пр}}, \quad (1.4)$$

де  $\tilde{F}_V$  - об'ємна складова вільної енергії,  $\tilde{F}_S$  - поверхнева складова вільної енергії,  $\tilde{F}_{\text{пр}}$  - складова, що відповідає за сумарний внесок у вільну енергію системи енергії пружних напружень, домішок, електромагнітних полів тощо.

Враховуючи тільки об'ємну та поверхневу складові вільної енергії запишемо:

$$\tilde{F} = f_V \cdot V + \sigma_s \cdot s, \quad (1.5)$$

де  $V$  – об'єм частинки,  $s$  – площа її поверхні,  $f_V$  - об'ємна складова вільної енергії, нормована на одиницю об'єму,  $\sigma_s$  – вільна енергія одиниці поверхні частинки (поверхнева енергія на межі частинка – середовище).

Розділивши на об'єм отримаємо нормовану на одиницю об'єму вільну енергію для наночастинки:

$$F = f_V + \sigma_s \cdot \frac{s}{V}. \quad (1.6)$$

Наприклад, для сферичної частинки радіусом  $r$  (діаметром  $d$ )

$$\tilde{F} = f_V \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + \sigma_s \cdot 4\pi r^2, \quad (1.7)$$

$$F = f_V + \sigma_s \cdot \frac{3}{r} = f_V + \sigma_s \cdot \frac{6}{d}. \quad (1.8)$$

Для відрізка довжиною  $l$  нескінченної нитки діаметром  $d$

$$F = f_V + \sigma_s \cdot \frac{S}{V} = f_V + \sigma_s \cdot \frac{\pi d \cdot l}{\frac{1}{4} \pi d^2 \cdot l} = f_V + \sigma_s \cdot \frac{4}{d}. \quad (1.9)$$

Для довільної ділянки розміром  $a \times b$  нескінченної тонкої плівки товщиною  $d$

$$F = f_V + \sigma_s \cdot \frac{S}{V} = f_V + \sigma_s \cdot \frac{2a \cdot b}{a \cdot b \cdot d} = f_V + \sigma_s \cdot \frac{2}{d}. \quad (1.10)$$

В загальному випадку вираз для вільної енергії можна записати, використовуючи коефіцієнт форми  $K$  ( $S/V = \frac{K}{d}$ ):

$$F = f_V + \sigma_s \cdot \frac{K}{d}. \quad (1.11)$$

Вирази для вільної енергії демонструють, що навіть якщо для масивного зразка при певній температурі стійкою є фаза 1, тобто  $f_{V,1} < f_{V,2}$ , то для малих частинок певного розміру за умови  $\sigma_{s,1} > \sigma_{s,2}$  може реалізуватися ситуація, коли  $f_{V,1} + \sigma_{s,1} \frac{S}{V} > f_{V,2} + \sigma_{s,2} \frac{S}{V}$ , і фаза 2 стане стійкою.

Запишемо умову рівності вільних енергій фаз 1 і 2:

$$f_{V,1} + \sigma_{s,1} \frac{S}{V} = f_{V,2} + \sigma_{s,2} \frac{S}{V} \quad (1.12)$$

та знайдемо критичний розмір, при якому відбувається стабілізація фази 2, нестабільної в масивному стані.

$$f_{V,2} - f_{V,1} = (\sigma_{s,1} - \sigma_{s,2}) \frac{S}{V} \quad (1.13)$$

Припустимо, що при переході від масивного матеріалу до нанорозмірної системи температура фазового переходу змінилася на малу величину. Також будемо вважати, що об'ємна складова вільної енергії та вільна енергія одиниці поверхні не залежать від розміру.

Запишемо термодинамічні співвідношення:

$$dF = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (1.14)$$

де  $T$  – температура,  $S$  – ентропія,  $P$  – тиск,  $V$  – об'єм.

Вважаючи, що вільна енергія залежить лише від температури, а рівноважна температура фазового переходу в масивному стані дорівнює  $T_0$ , запишемо:

$$\begin{aligned} f_{V,2} - f_{V,1} &= [f_{V,2}(T) - f_{V,2}(T_0)] - [f_{V,1}(T) - f_{V,1}(T_0)] \approx \\ &\approx \frac{\partial f_{V,2}}{\partial T}(T - T_0) + \frac{\partial f_{V,1}}{\partial T}(T - T_0) = \\ &= -S_2(T - T_0) + S_1(T - T_0) = (S_2 - S_1)(T_0 - T). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Стрибок ентропії під час фазового переходу можна знайти з виразу для теплового ефекту переходу

$$q = T_0(S_2 - S_1). \quad (1.16)$$

Тоді, враховуючи (1.15) та (1.16)

$$f_{V,2} - f_{V,1} = \frac{q}{T_0}(T_0 - T). \quad (1.17)$$

Зі співвідношень (1.13) та (1.15), отримаємо умову рівноваги фаз у вигляді

$$(\sigma_{s,1} - \sigma_{s,2}) \frac{s}{V} = \frac{q}{T_0}(T_0 - T) \quad (1.18)$$

Враховуючи що  $s/V = \frac{K}{d}$  запишемо:

$$(\sigma_{s,1} - \sigma_{s,2}) \frac{K}{d} = \frac{q}{T_0}(T_0 - T), \quad (1.19)$$

$$\frac{\Delta T}{T_0} = (\sigma_{s,1} - \sigma_{s,2}) \frac{K}{q \cdot d}. \quad (1.20)$$

В даній формулі  $q$  – прихована теплота фазового переходу  $1 \rightarrow 2$ , нормована на одиницю об'єму. Більш компактно вираз для зміни температури фазового переходу ( $\Delta T = T_0 - T$ ) в наноб'єктах з характерним розміром  $d$  можна записати наступним чином:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \Delta\sigma_{s,12} \frac{K}{q \cdot d}, \quad (1.21)$$

де  $\Delta\sigma_{s,12} = (\sigma_{s,1} - \sigma_{s,2})$  – зміна поверхневої енергії під час фазового переходу.

Отже, зміна температури фазового переходу залежить від різниці поверхневих енергій старої та нової фаз. Зауважимо, що наночастинка може знаходитися в вакуумі, а може в матриці з матеріалу, що частково або повністю змочується. В останньому випадку реалізується максимальна взаємодія частинки і оточуючого середовища. Оскільки значення поверхневої енергії на межі «частинка – вакуум» і «частинка – матриця» (тут краще застосувати поняття міжфазна енергія) можуть істотно відрізнятись, перехід від вільних частинок до об'єктів у матриці може не лише змінити числове значення величини  $\Delta T$ , але і її знак.

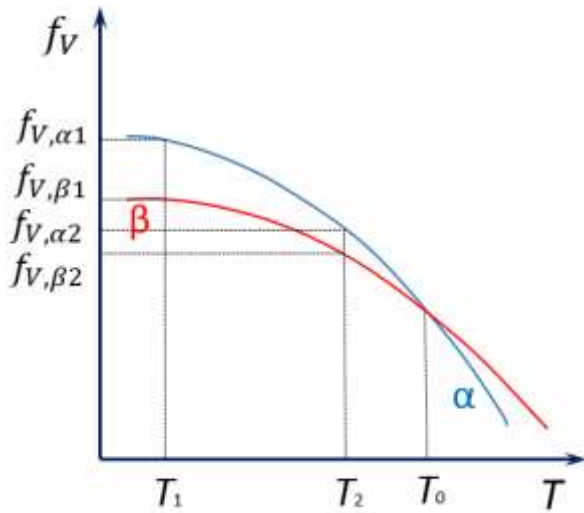
Наприклад, розглянемо фазовий перехід «кристал – розплав» для вільної частинки. Оскільки поверхнева енергія вільної рідкої фази завжди менша ніж твердої, то для даного випадку  $\Delta T > 0$ . Отже, температура плавлення зменшується для наночастинок порівняно з масивним матеріалом, причому  $\Delta T \sim 1/d$ .

Для наночастинок в матриці залежно від співвідношення міжфазних енергій меж «фаза 1 – матриця» і «фаза 2 – матриця» можливі різні варіанти розмірної залежності температури фазового переходу, в т. ч. коли температура плавлення буде вищою ніж для масивного матеріалу і буде зростати зі зменшенням розміру (у повністю змочуваній матриці).

Розглянемо *типи фазових діаграм для наночастинок за наявності і відсутності в матеріалі поліморфізму в масивному стані* та вплив розміру частинки на поліморфні перетворення у твердому тілі. Нехай для масивного матеріалу є поліморфний перехід із фази  $\alpha$  у фазу  $\beta$  при температурі  $T_0$ , а діаграма стану має вигляд як на рис.1.1а.

Отже, у масивному стані за умови  $T < T_0$  для фази  $\beta$  вільна енергія є меншою ніж для фази  $\alpha$  і, відповідно, стійкою буде фаза  $\beta$ , а за умови  $T > T_0$  навпаки, вільна енергія є меншою для фази  $\alpha$ , і стійкою буде вона. Розглянемо вільні частинки та випадок, коли поверхнева енергія  $\alpha$ -фази менша, ніж фази  $\beta$  (тобто  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$ ).

а



б

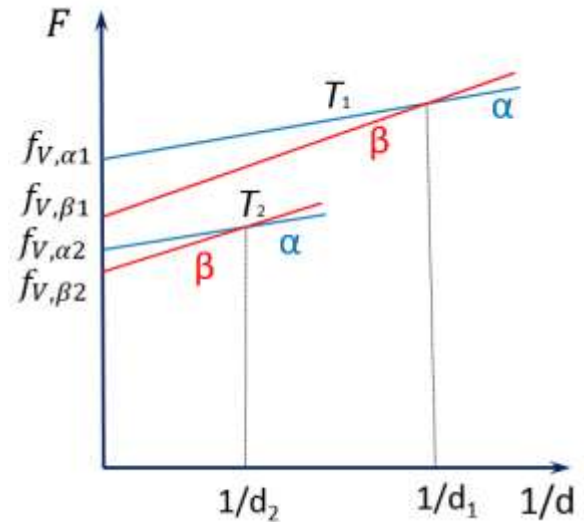


Рис. 1.1. Залежності вільної енергії для  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз від температури для масивного матеріалу, для якого є поліморфний перехід (а) і від розміру наночастинки за постійної температури при  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$  (б).

Оберемо температуру  $T_1$ , що є нижчою за  $T_0$ , де  $f_{V,\beta} < f_{V,\alpha}$ . Зі зменшенням розміру наночастинки нормована на одиницю об'єму вільна енергія буде зростати для обох фаз за рахунок збільшення внеску поверхневої енергії, але для фази  $\beta$  зростання буде швидшим (рис.1.1б). Отже, при розмірі  $d_1$  вільні енергії фаз  $\alpha$  та  $\beta$  зрівняються ( $f_{V,\alpha} + \sigma_{s,\alpha} \frac{K}{d_1} = f_{V,\beta} + \sigma_{s,\beta} \frac{K}{d_1}$ ), і при менших розмірах наночастинки за температури  $T_1 < T_0$  стійкою стане фаза  $\alpha$ .

На наступному кроці оберемо температуру  $T_2$  ( $T_1 < T_2 < T_0$ ). Вільні енергії фаз  $\alpha$  та  $\beta$  зрівняються, коли розмір наночастинок зменшиться до значення  $d_2$ , причому  $d_2$  буде більшим ніж  $d_1$ . Виходячи з таких міркувань, можна побудувати залежність температури переходу із фази  $\alpha$  у фазу  $\beta$  від розміру наночастинки. В даному випадку температура фазового переходу зменшується зі зменшенням характерного розміру. Якщо у даній системі, крім поліморфного перетворення  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , можливе плавлення однієї з фаз, то діаграма буде виглядати як на рис.1.2.

Розглянемо іншу ситуацію, коли в області низьких температур стабільною виявляється  $\alpha$  фаза, а при температурах  $T > T_0$  – фаза  $\beta$  і  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$  (рис.1.3).

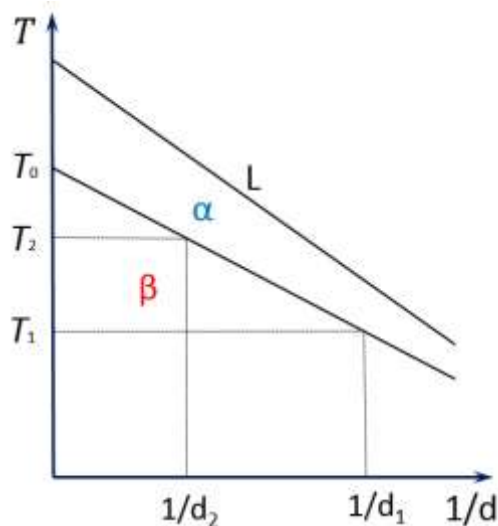
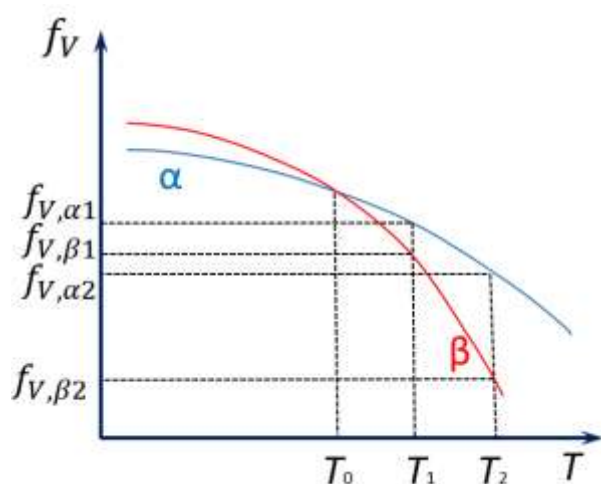


Рис. 1.2. Фазова діаграма для наночастинок за наявності у масивних зразках поліморфного перетворення  $\alpha \leftrightarrow \beta$  і фазового переходу «рідина – кристал». Діаграма відповідає випадку, зображеному на рис.1.1.

Логічно, що за температур  $T < T_0$ , при зменшенні розміру нанокристалів, а, отже, збільшенні внеску поверхневої енергії, стабільною буде залишатися  $\alpha$  фаза. Однак для температур  $T > T_0$  можлива ситуація, коли для певних розмірів нанокристалів  $\alpha$  фаза стане стійкої (на відміну від масивного матеріалу). Відповідні фазові діаграми представлені на рис.1.3б.

а



б

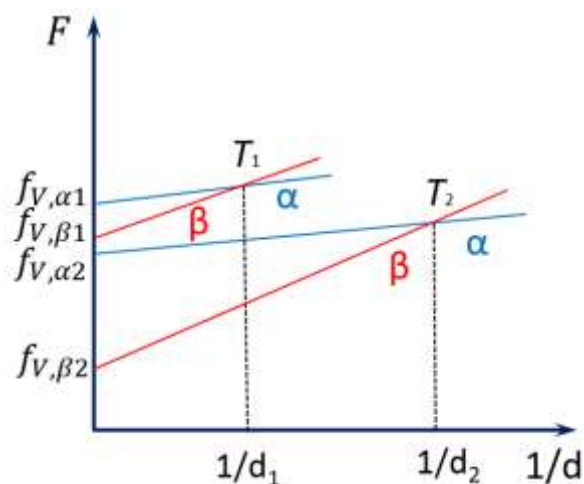


Рис. 1.3. Залежності вільної енергії для  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз від температури для масивного матеріалу, для якого є поліморфний перехід (а) і від розміру наночастинок за постійної температури при  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$  (б).



В цьому випадку температура фазового переходу зростає зі зменшенням характерного розміру наночастинки. Якщо крім поліморфного перетворення  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , врахувати і плавлення фаз, діаграма набуде вигляду, представленого на рис.1.4.

Отже, на цих простих прикладах було показано, що в залежності від співвідношень об'ємних та поверхневих енергій двох фаз температура фазового переходу може як зростати так і зменшуватись зі зменшенням характерного розміру наночастинки.

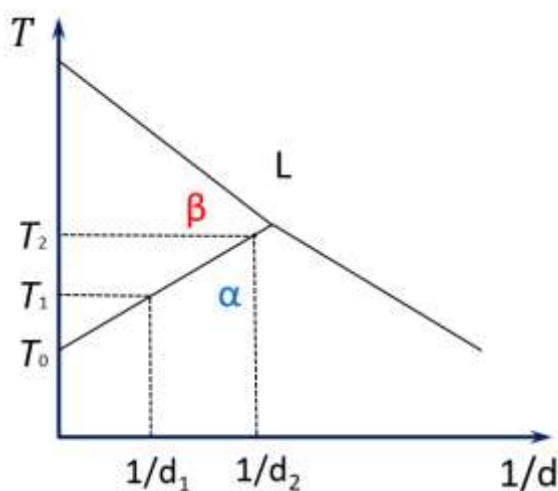
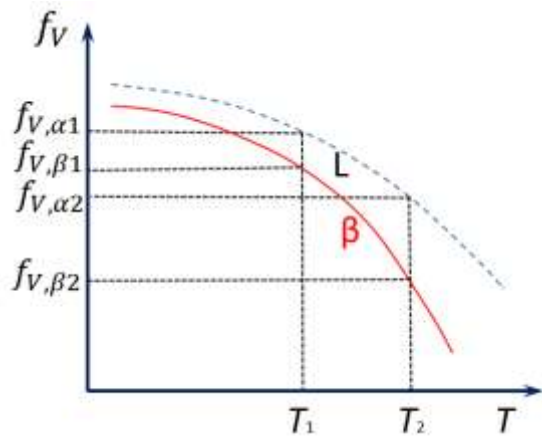


Рис. 1.4. Фазова діаграма для наночастинки за наявності у масивних зразках поліморфного перетворення  $\alpha \leftrightarrow \beta$  і фазового переходу «рідина – кристал». Діаграма відповідає випадку, зображеному на рис.1.3.

Більше того, в наночастинках може стати стабільною фаза, відсутня у масивному стані (така, що може існувати в масиві тільки в метастабільному стані). Так, якщо в масивному стані поліморфного перетворення не спостерігається (рис.1.5а) і стабільною може бути тільки фаза  $\beta$ , для наночастинки певного розміру  $\alpha$  фаза може стати стійкою в деякому діапазоні температур нижче температури плавлення (рис.1.5б).

Відповідні зміни у фазових діаграмах представлені на рис.1.6. Описані вище явища називають фазовим розмірним ефектом.

а



б

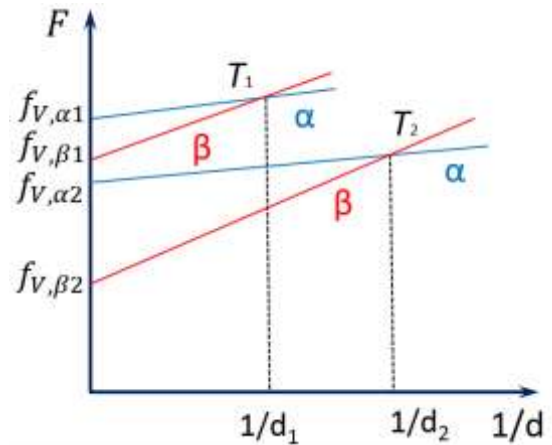


Рис. 1.5. Залежності вільної енергії для  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз від температури для масивного матеріалу (а) і від розміру наночастинки за постійної температури при  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$  (б).

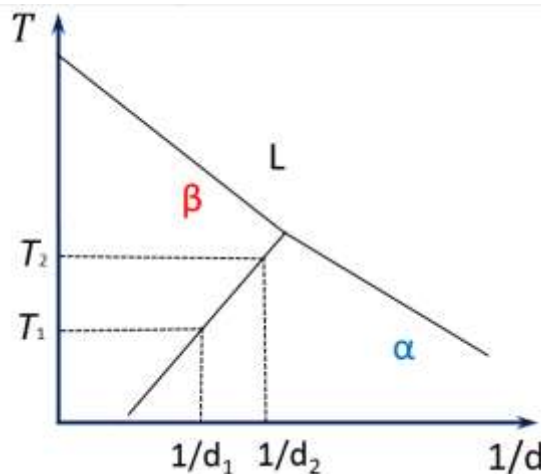


Рис.1.6. Фазова діаграма для наночастинки за наявності у масивних зразках поліморфного перетворення  $\alpha \leftrightarrow \beta$  і фазового переходу «рідина – кристал». Діаграма відповідає випадку, зображеному на рис.1.5.

Слід зауважити, що експериментальні дослідження фазових діаграм здійснюються шляхом синтезу багатьох зразків різного фазового складу і для речовини в нанорозмірному стані є досить складною задачею, особливо для багатокомпонентних систем. Внаслідок високої чутливості до умов синтезу зразки для дослідження бажано виготовляти в рамках одного експериментального циклу, проведеного в умовах високого вакууму.

Формула 1.21 дає приблизне значення температури фазового переходу в залежності від розміру наночастинки, оскільки не враховує, зокрема, зміну об'єму зразка під час фазового переходу, залежність енергії одиниці поверхні частинки від її розміру тощо.

Поверхнева енергія наночастинки (енергія одиниці поверхні частинки) насправді залежить від її розміру, а саме зменшується при зменшенні розміру [7]. В більшості ранніх робіт розмірна залежність поверхневої енергії пояснювалась, виходячи з термодинамічного аналізу, і в рамках термодинаміки гетерофазних систем Гіббса є наслідком викривлення поверхонь розділу фаз. Однак пізніше така залежність була пов'язана зі зменшенням енергії зв'язку на атом в частинці зі зменшенням розміру частинки, оскільки далекодія молекулярних сил в твердому та рідкому тілах більша ніж відстань між сусідніми молекулами. В такому випадку розмірна залежність поверхневої енергії впливає зі зменшення енергії випаровування частинки (що є мірою енергії зв'язку). Вираз, що зв'язує поверхневу енергію сферичної частинки з її радіусом, має вигляд

$$\sigma_r = \sigma_\infty \left(1 - \frac{\delta}{r}\right), \quad (1.22)$$

де  $\sigma_r$  та  $\sigma_\infty$  -поверхневий натяг для частинки радіусу  $r$  та поверхневий натяг плоскої межі розділу, відповідно;  $\delta$  - параметр, пов'язаний з потенціальною енергією взаємодії молекул.

Уточнення формули (1.21) шляхом врахування зміни об'єму сферичної наночастинки з розміром  $d$  при плавленні при умові незмінності маси частинки, тобто  $\rho_s \frac{\pi d_s^3}{6} = \rho_l \frac{\pi d_l^3}{6}$ , дозволяє переписати її як

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{6}{\lambda \cdot d} \left[ \sigma_s - \sigma_l \left( \frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{1/3} \right], \quad (1.23)$$

де  $\lambda$  – прихована теплота плавлення, нормована на одиницю об'єму,  $\sigma_s$  та  $\sigma_l$  – поверхневі енергії твердої та рідкої фаз, відповідно,  $\rho_s$  та  $\rho_l$  – густини речовини частинки в твердому та рідкому станах, відповідно,  $T_m$  – температура плавлення

речовини в масивному стані. Формула може бути вдосконалена для частинок, вкритих тонким поверхневим шаром розплаву.

В загальному випадку для опису розмірного ефекту температури плавлення нанокристалічних частинок можна застосовувати вираз:

$$T_m(r) = T_m \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right), \quad (1.24)$$

де  $\alpha$ - постійна, яка залежить від густини та теплоти плавлення матеріалу, а також поверхневої енергії.

Експериментальне зниження температури плавлення малих частинок спостерігалось за допомогою різних методик (*in situ* електронна мікроскопія, електронографія, кінетика випаровування, нанокалориметрія тощо) для різних матеріалів [8], причому розмірні ефекти могли мати досить великі значення (рис.1.7)

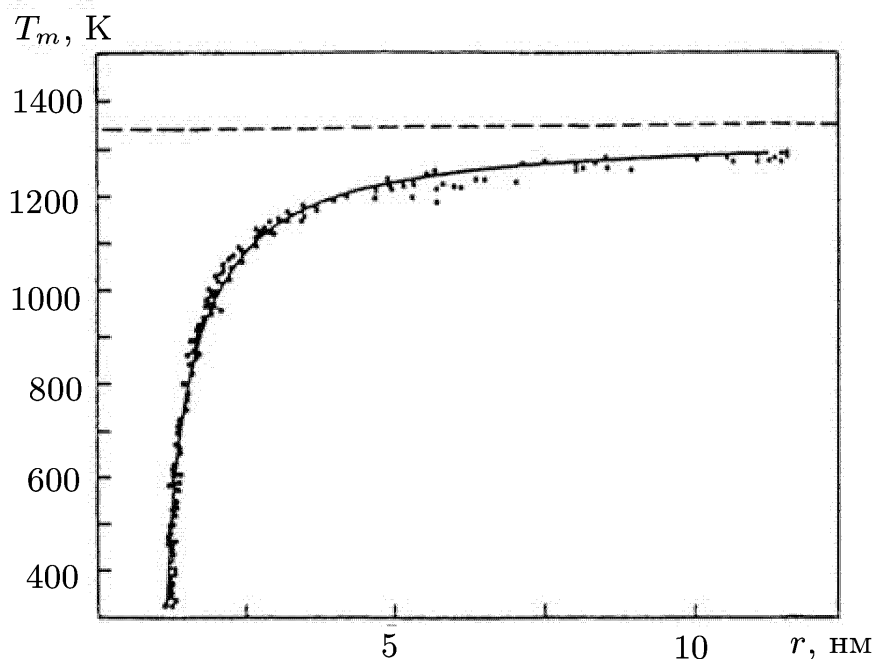


Рис. 1.7. Залежність температури плавлення від радіусу наночастинок золота; суцільна лінія - розрахунок за формулою; пунктир – температура плавлення макроскопічного зразка золота.

Для частинок, вбудованих у матрицю (з іншого матеріалу), існує два ефекти, які збільшують рівноважну температуру плавлення: зміна об'єму під час плавлення та різне теплове розширення наночастинок і матриці (різниця між коефіцієнтами

лінійного теплового розширення матриці та наночастинок). 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. Тому, як було зазначено раніше, для наночастинок в матриці можливе підвищення температури плавлення в порівнянні з масивним матеріалом. Суттєвий внесок тут має стан інтерфейсу: рівень разорієнтації та напруженого стану на міжфазних границях нанокompозитів [9]. Наприклад, наночастинки Pb або In, вбудовані в полікристалічний Al, можуть мати подібні кристалографічні характеристики щодо орієнтаційного співвідношення між частинками та матрицею. Тому поведінка температури плавлення залежить від морфології наночастинок (рис.1.8).

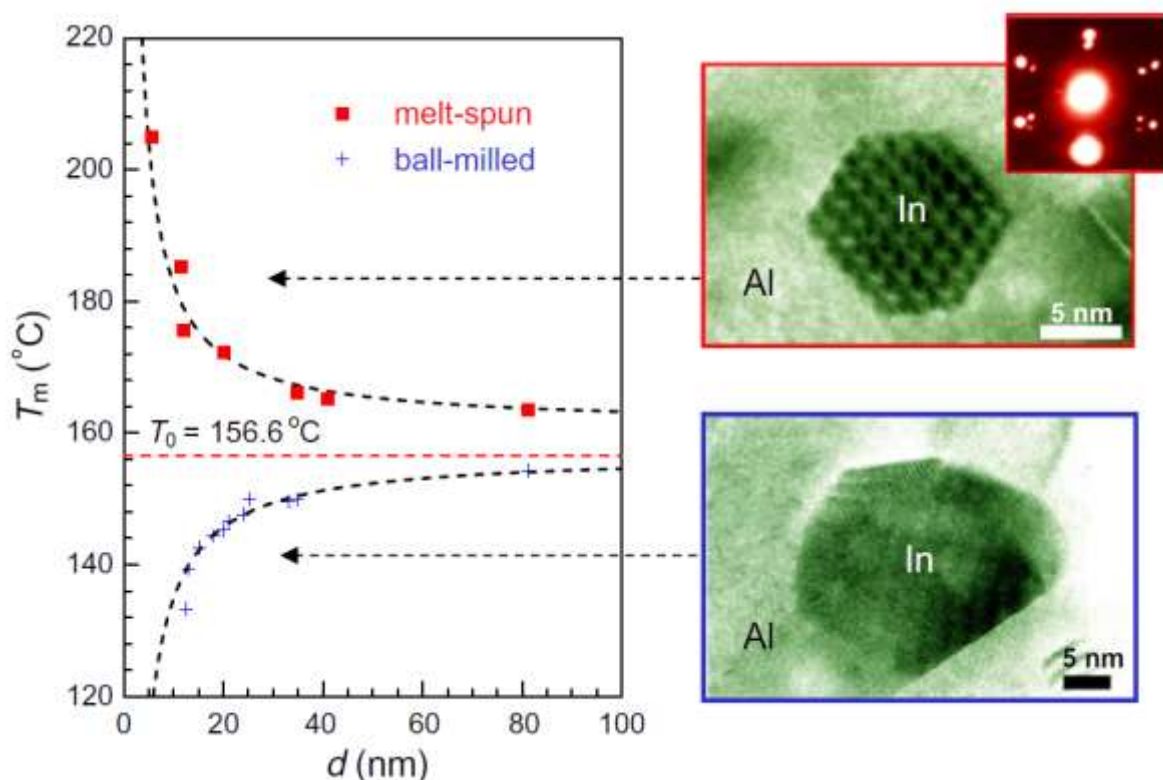


Рис. 1.8. Зміна температури плавлення як функція розміру наночастинок In, вбудованих в матрицю Al (червоне - формування у кульовому млині, синє - із розплаву). Різні залежності температури плавлення в цих двох випадках можна віднести до різних структур розділу In/Al.

Якщо на міжфазних границях немає когерентності (величина міжфазної поверхневої енергії велика), то температура плавлення понижується. Якщо ж поверхня наночастинок є фасетованою (величина міжфазної поверхневої енергії знижується), то температура плавлення може зрости.

Моделі, які базуються на двофазному підході, можна згрупувати в три різні категорії (рис.1.9): 1) гомогенне плавлення, 2) поверхневе попереднє плавлення або 3) зародження та зростання рідкої фази [10]. Спосіб плавлення наночастинок буде визначатися багатьма факторами, в том числі структурою інтерфейсу та наявністю поверхневих дефектів. Необхідно враховувати також кінетику нуклеації плавлення.

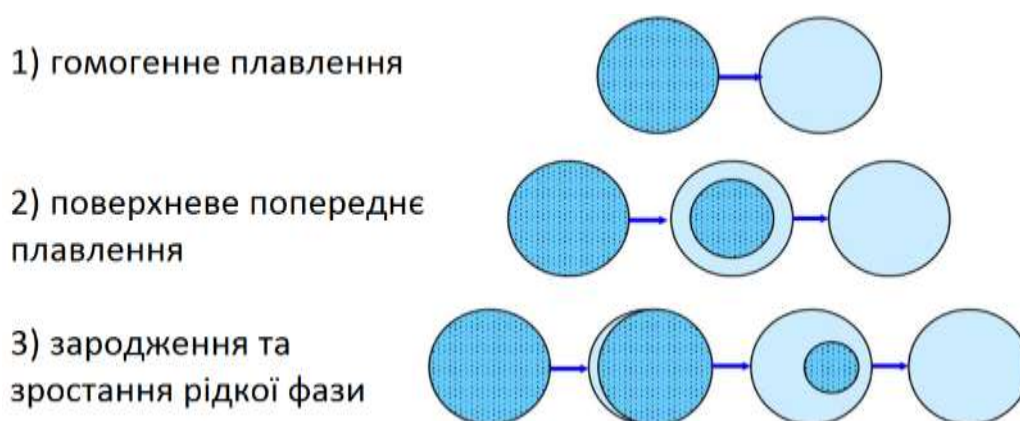


Рис. 1.9. Схематичне представлення різних типів моделей плавлення

Експериментально кінетику плавлення окремої наночастинки Sn досліджували за допомогою методу просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) під час *in situ* нагрівання з температурним кроком  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  в роботі [11]. Було виявлено ефект попереднього плавлення поверхневого шару на частинці олова розміром 47 нм, що відповідало моделі 2) на рис.1.9. Невпорядкована фаза товщиною в декілька моношарів зароджувалась на поверхні частинки Sn при температурі на  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  нижче точки плавлення ( $200^{\circ}\text{C}$ ) і зростала на твердому ядрі до товщини  $\sim 4,5$  нм зі збільшенням температури, поки вся частинка не ставала рідкою (рис.1.10). При цьому неупорядкований верхній шар був не рідким, а квазірідким із густиною, що є проміжною між густиною твердого та рідкого Sn.

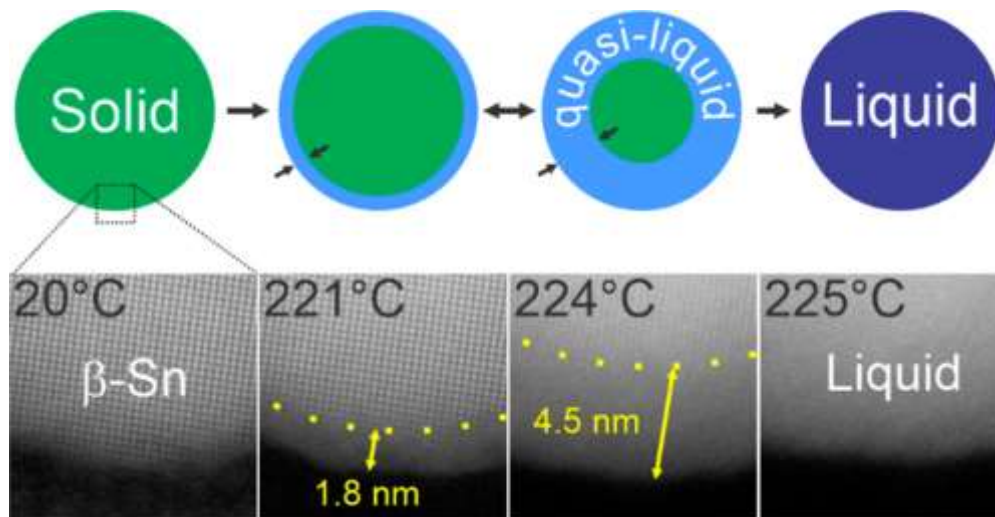


Рис. 1.10. Схематичне та ПЕМ зображення попереднього плавлення поверхневого шару на наночастинці Sn

Суттєвий інтерес привертають евтектичні системи, що мають прикладне значення і широко використовуються у сучасних технологіях. Такі об'єкти мають строго визначену температуру фазового переходу і значною мірою подібні до однокомпонентних частинок. Цікавим виявився той факт, що зі зменшенням характерного розміру температура евтектичного плавлення бінарного сплаву спочатку закономірно знижується. Але для розмірів, менших деякого критичного значення, евтектичне плавлення взагалі не відбувається, що може бути пов'язане з браком в частинці речовини для формування сплаву евтектичної концентрації [12].

Розмірні ефекти, пов'язані з фазовим переходом у досить малих об'єктах, можуть мати великі значення за абсолютною величиною. Наприклад, у контактній парі Ag/Ge температура, за якої відбувається обумовлене евтектичним плавленням повне зникнення кристалічного срібла, знижується від 650°C у масивних зразках до 200°C у частинках менших за 2 нм [6].

### ***1.3. Структура наноматеріалів***

Зважаючи на великий внесок поверхневої енергії наночастинок порівняно з об'ємною, її зменшення може бути реалізовано зміною кристалічної структури наночастинок порівняно з масивним зразком. Поверхнева енергія мінімальна для

щільноупакованих структур, тому для нанокристалічних частинок найвигіднішими є гранецентрована кубічна (ГЦК) або гексагональна щільноупакована (ГЦУ) структури. Зміна структури наноматеріалів в порівнянні з масивним станом спостерігається експериментально. Це може бути як перебудова до щільно упакованих структур, так і зміна одного типу щільно упакованої структури на іншу. Електроннографічне дослідження [7] нанокристалів ніобію, танталу, молібдену та вольфраму розміром 5-10 нм показало, що вони мають ГЦК або ГЦУ структуру, тоді як у масивному стані ці метали мають об'ємноцентровані (ОЦК) ґратки.

Більшість напівпровідників III–V в об'ємній формі має кубічну кристалічну ґратку типу сфалерита. Однак нанонитки III–V (GaAs, InAs, GaP, InP...), отримані за механізмом пар-рідина-кристал на поверхнях (111), формуються переважно в вюрцитній фазі (гексагональній) при радіусах до 50 нм. При великих діаметрах ниток реалізується структура типу сфалерита. При середніх радіусах на структуру також суттєво впливають умови виготовлення [13].

Для деяких елементів (Fe, Cr, Cd, Se) зменшення розміру частинок могло призводити до втрати кристалічної та появи аморфної структури [14]. Зменшення поверхневої енергії частинки може відбуватися не тільки шляхом повної зміни її кристалічної структури, а й за певної деформації структури.

При зменшенні розміру наночастинок також змінюється і параметр ґратки. Однак характер та величина таких змін залежать як від матеріала наночастинок, так і від способу їх отримання [7]. Розглянемо залежності параметру ґратки від розміру наночастинок коли їх тип структури не змінюється. Для багатьох металів, таких як паладій, алюміній, золото, срібло, мідь та нікель параметр ґратки наночастинок міг як зменшуватися, так і зростати при зменшенні розміру наночастинок залежно від умов виготовлення. Наприклад, для частинок нікелю та міді зміна параметру ґратки залежала від швидкості конденсації та тиску залишкових газів при їх виготовленні (рис.1.11). Однак в умовах, коли вплив зовнішніх газових домішок був мінімізований, параметр ґратки тільки зменшувався зі зменшенням розміру наночастинок.



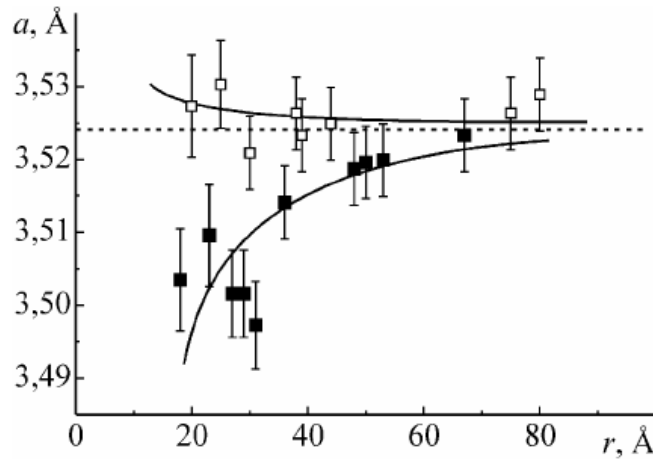


Рис. 1.11. Залежність параметру ґратки нікелю від розміру нанокристалітів, виготовлених при різних швидкостях конденсації (■ - 2,8 нм/с, □ - 0,4 нм/с).

Зменшення параметра ґратки в даному випадку найчастіше пояснювалося поверхневим тиском, що призводить до їх стискання, а збільшення впливом домішок. Отже, суттєвий вплив може мати адсорбція на поверхні наночастинок або (у випадку сполук) зміна їх хімічного складу. Найбільш ймовірною причиною зменшення періоду решітки малих частинок порівняно з масивною речовиною є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів, розташованих усередині частинки. Наслідком цього є скорочення відстаней між атомними площинами поблизу поверхні частинки, тобто поверхнева релаксація, що захоплює кілька поверхневих шарів.

Збільшення параметру комірки було зафіксовано у іридії, кварці, кремнії та деяких оксидах. Воно пояснювалось зменшенням енергії зв'язку, що еквівалентно прикладанню ефективного «тиску розтягнення». Експериментальні дослідження та їх можливі пояснення запропоновані в [7].

## 2. Особливості формування наноматеріалів

Синтез наноматеріалів за механізмом «знизу-нагору» починається з утворення агрегатів, що зростають та перетворюються на кластери. Термін „кластер” означає сукупність упорядкованих за деяким законом атомів або молекул, які об’єднуються в стійке утворення. Малі кластери складаються з кількох одиниць, десятків або сотень атомів чи молекул, великі та гігантські кластери можуть містити їх тисячі та мільйони, відповідно. Число атомів або молекул у кластері визначає його форму, структуру і властивості. Отже, кластери є більш впорядкованими, ніж агрегати.

Якщо розміри кластера малі, його структуру не можна віднести до жодної традиційної кристалічної решітки. І тільки коли кількість атомів в кластері стає достатньо великою, він може стати нанокристалом. Розмірами, формою та структурою кластерів можна управляти у процесі їх синтезу за рахунок параметрів процесу (наприклад, температури, часу зростання або інших). Більше про види кластерів, особливості їх формування та структури можна дізнатися з [15-17].

Для формування наноматеріалів необхідно створити умови, коли б процес не перейшов у повномасштабну кристалізацію. Ефективне управління структурою та властивостями матеріалів може бути досягнуто в термодинамічно нерівноважних умовах при отриманні специфічних дисипативних структур. В такому випадку важливу роль відіграють процеси самоорганізації, що реалізуються як на стадії формування зародків, так і в процесі росту та подальшої еволюції наноструктури, і є важливими для контрольованого створення наноматеріалів.

Рухливою силою процесів при формуванні матеріалів можуть бути градієнт хімічного потенціалу ( $\Delta G = \Delta \mu$ ), градієнти температури, тиску, механічних напружень або інших параметрів, а також їх сукупність. Так, наприклад, в гетерофазних системах під дією потужного ультразвукового випромінювання

виникає ефект кавітації як результат виникнення великих градієнтів температури, тиску та механічних напружень. [18]

Як відомо, нерівноважні процеси можуть відбуватися в ізольованих, закритих та відкритих системах, причому зміна ентропії записується як

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.1)$$

де  $d_e S$  та  $d_i S$  - зміни ентропії за рахунок обміну з оточуючим середовищем та всередині самої системи ( $d_i S > 0$ ), відповідно. В ізольованій системі  $dS = d_i S > 0$  і самодовільність процесу визначається прагненням збільшення ентропії до максимального значення при досягненні рівноваги. В результаті цього еволюція призводить до зникнення причин, що її спричинили. Необоротними процесами в системах близьких до ізольованих є процеси дифузії та змішування, що відбуваються при формуванні матеріалів.

В закритих системах, що обмінюються енергією з оточуючим середовищем, напрямок самодовільних процесів визначається прагненням зменшення енергії Гіббса, отже

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (2.2)$$

Таким чином, повинна виконуватись умова  $T\Delta S > \Delta H$ , що пояснює в замкнених системах при підвищенні температури активізацію процесів дефектоутворення, впорядкування або появу нестехіометрії в складних системах. В залежності від конкретних умов синтезу в структурі, що формується, дані процеси відбуваються таким чином, щоб при найменших витратах енергії забезпечити максимальне збільшення ентропії. При цьому ентропія може збільшуватися за рахунок, наприклад, вільної поверхні, дислокацій, точкових дефектів.

Виходячи з таких міркувань можна пояснити зростання хімічної та механічної стійкості матеріалів шляхом створення більш хімічно- та структурно-складних матеріалів. Наприклад, прозору (без пор, дислокацій та інших дефектів, що є джерелом підвищення ентропії) кераміку достатньо важко створити з чистого оксиду алюмінію. Однак, при легуванні можна створити прозору структуру з високою концентрацією точкових дефектів, що будуть додатковим джерелом

безладу. Це призведе до зменшення кількості інших дефектів, що є причиною непрозорості.

В закритій системі, що знаходиться в близьких до рівноваги (або рівноважних) умовах, при зниженні температури можуть відбуватися самовільні процеси впорядкування, що називаються консервативною самоорганізацією. До них належать процеси кристалізації з розчинів та розплавів, мартенситні перетворення, спінодальний розпад, процеси рекристалізації при спіканні та інші. Окремо можна виділити процеси самозбирання в супрамолекулярній хімії, що є процесами впорядкування, що відбуваються в напрямку мінімізації енергії Гіббса та включають процеси гідратації іонів, комплексоутворення, утворення молекулярних кристалів внаслідок дії сил Ван-Дер-Ваальса [19].

Для характеристики процесів у відкритих нерівноважних системах, тобто в системах, що обмінюються речовиною та енергією з зовнішнім середовищем, можна застосувати поняття дисипативної самоорганізації [5]. В таких системах зміна ентропії включає виробництво ентропії всередині системи та її обмін з оточуючим середовищем. Якщо віддача ентропії в оточуюче середовище буде більшою за виробництво всередині системи, то

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} < 0. \quad (2.3)$$

Якщо від'ємна величина досягне певного критичного значення, то в системі стає можливим утворення нових так званих дисипативних структур, що є результатом самоорганізації.

### ***2.1. Самоорганізація у відкритих системах та формування структур в нерівноважних умовах***

Самоорганізація речовини переважним чином досліджується в рамках фізики відкритих систем. Самоорганізація — термін, який вживається для визначення процесів формування складних структур, що виникають у відкритих системах. Відкритість системи є обов'язковою, але не достатньою умовою. Зовнішній вплив повинен бути достатньо сильним, таким, що породжує перехід у далеку від рівноваги нелінійну область [20].

Самоорганізація відбувається через наростання флуктуацій і приводить до нового порядку. Нерівноважні переходи відбуваються в точках біфуркації, по досягненню яких спонтанно змінюються властивості середовища, зумовлені самоорганізацією дисипативних структур. Дисипативними такі структури називаються тому, що на відміну від рівноважних, їх існування обумовлюється постійним припливом енергії ззовні.

На рис.2.1 представлено біфуркаційну діаграму, а саме залежність змінної стану системи  $X$  від керуючого параметра  $\lambda$ . При малих значеннях  $\lambda$  можливий тільки один розв'язок (термодинамічна гілка), в цій області система може гасити внутрішні флуктуації та зовнішні збурення. При перевищенні критичного параметра  $\lambda_c$  стани на цій гілці стають нестійкими, оскільки флуктуації суттєво зростають. В цій точці – точці біфуркації - система переходить до нового режиму.

Отже, перехід дисипативної системи в новий упорядкований стан відбувається в результаті нестійкості попереднього стану при критичному значенні деякого параметра. Процес такого упорядкування можна розглядати, як прагнення

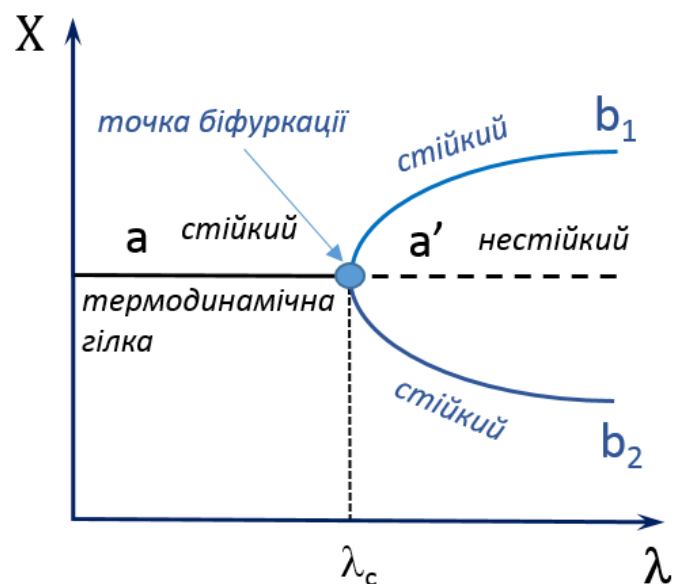


Рис.2.1. Біфуркаційна діаграма: єдиний розв'язок  $a$  відповідає термодинамічній гілці і втрачає стійкість при перевищенні значення керуючого параметра  $\lambda_c$ ; при цьому значенні з'являються нові стійкі гілки розв'язку  $b_1$  та  $b_2$ .

системи знизити ентропію шляхом самоорганізації дисипативних структур при переході безлад-порядок.

В таких сильно нерівноважних умовах аномально зростають коефіцієнти дифузії та самодифузії, що підсилюють потоки речовини та забезпечують самоорганізацію дисипативних структур. Структурній самоорганізації сприяє використання технологій, що забезпечують протікання фізико-хімічних процесів далеко від термодинамічної рівноваги при досягненні високих градієнтів температур, напружень та хімічного складу [20].

Слід зауважити, що кожний структурний рівень системи має певне порогове значення потоку енергії, перевищення якого може привести до руйнування системи. У разі виникнення такої небезпеки система переходить на новий рівень масштабу і складності своєї структури (формування більш потужних каналів відтоку енергії, створення додаткової мережі вільних поверхонь і т. і.).

Важливою відмінністю самоорганізованих структур від статистично упорядкованих або розупорядкованих фрагментів також є прояв колективних ефектів. Вивченням процесів самоорганізації, стійкості та розпаду структур різної природи, що формуються в далеких від рівноваги системах, в результаті колективних ефектів займається синергетика. Моделювання фізико-хімічних процесів за принципами синергетики може бути успішно застосовано для отримання нових матеріалів із заданими властивостями [21].

Способи отримання наноструктурних матеріалів досить різноманітні, але багато з них засновані на механізмі інтенсивної дисипації енергії. Формування здійснюється в три стадії. На початковій стадії відбувається процес зародження, який через відсутність відповідних термодинамічних умов не переходить у повномасштабну кристалізацію. Під час другої стадії формуються аморфні кластери, які протягом третьої стадії об'єднуються та утворюють наноструктури.

Використання нових методів і підходів для опису нелінійних процесів в дисипативних наносистемах дозволяє здійснювати контроль властивостей безпосередньо вже на першій стадії зародкоутворення. На відміну від лінійних

систем, де результатом спільної дії різних факторів є проста суперпозиція результатів кожного з них, в нелінійних системах навіть відносно невеликий зовнішній вплив може привести до дуже сильних ефектів. Використання таких впливів у відкритих наносистемах дозволяє досягти значних успіхів у створенні матеріалів з унікальними функціональними властивостями.

Серед найбільш перспективних методів виготовлення наноматеріалів можна виділити групу вискоенергетичних методів, які базуються на швидкій конденсації пари в умовах, що виключають агрегацію та зростання синтезованих частинок. Основні відмінності між методами цієї групи полягають у способі випаровування та особливостях осадження наночастинок. Випаровування можна здійснювати шляхом термічного впливу, лазерного випромінювання тощо. Конденсація відбувається або в присутності поверхнево-активної речовини, що сповільнює ріст частинок, або на холодній підкладці, в результаті чого обмежується швидкість дифузії. Методи хімічного осадження з газової фази також відбуваються в аналогічних сильно нерівноважних умовах.

Продемонструємо на прикладах реалізацію процесів самоорганізації в ході різних сучасних методів виготовлення наноматеріалів. Одним із прикладів явищ самоорганізації в конденсованому середовищі може бути спонтанне виникнення періодично впорядкованих наноструктур на поверхні.

Як вже зазначалося, існують дві принципово різні можливості впорядкування структур. По-перше, впорядковані наноструктури можуть виникати в замкнених системах, наприклад при відпалі структур. Такі структури є рівноважними й для їх опису використовується класичний термодинамічний підхід. По-друге, упорядковані наноструктури можуть виникати у відкритих системах у процесі зростання. Такі структури не є рівноважними й для їх опису використовується кінетичний підхід. Існує й варіант, коли термодинамічна рівновага встигає відновитися частково (наприклад, на поверхні - так, в об'ємі -ні). Як мінімум на стадії неперервної подачі атомів на поверхню система є відкритою. Однак термін «самоорганізація» відносно такого роду систем застосовується для визначення

виникнення макроскопічного порядку в початково однорідній системі, що може відбуватися в рівноважних, нерівноважних та комбінованих процесах.

Як приклад періодично впорядкованих структур, отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії, наведемо утворення тривимірних когерентно напружених, тобто бездислокаційних острівців в гетеросистемах, InAs/GaAs(001) [22] (на рис. 2.2 схематично показано острівці матеріалу 2 на поверхні матеріалу 1), що відбувається за механізмом Странського–Крастанова.

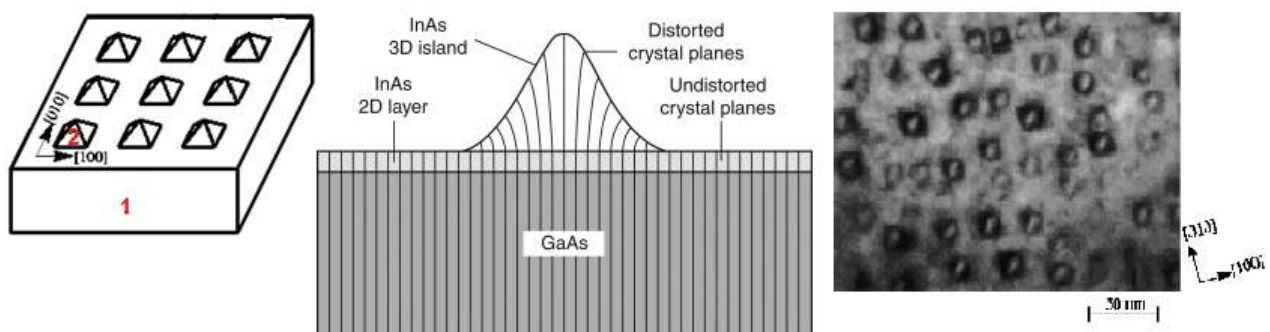


Рис. 2.2. Впорядкований масив тривимірних когерентно напружених острівців 2 на підкладці 1 (схематично - зліва та зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) - справа) та схема когерентно напруженого острівця гетеросистеми InAs/GaAs посередині.

В умовах такого режиму росту спочатку формується змочувальний шар на поверхні, після чого відбувається тривимірне зростання когерентних бездефектних острівців. Формування тривимірних когерентно напружених острівців є вигідним для невеликого острівця (до  $\sim 10^6$  атомів), бо призводить до зменшення пружної енергії. Однак вважається, що у системі тривимірних острівців неминуче повинна відбуватися коалесценція: великі острівці зростають за рахунок дифузійного перерозподілу матеріалу, що призводить до зменшення і зникнення маленьких острівців. Таким чином, повинні утворюватися острівці такого об'єму, що енергетично вигідним стає формування дислокацій невідповідності (дислокаційних острівців). Однак, дослідження масивів острівців у системах і InAs/GaAs(001) показали вузький розподіл за розмірами впорядкованих когерентно напружених острівців. Такі результати свідчать про



існування нового класу спонтанно впорядкованих наноструктур – впорядкованих масивів тривимірних когерентно напружених острівців на поверхні.

Рівноважна форма таких самоорганізованих острівців визначається балансом вільної енергії поверхні та енергії пружної деформації. Було проведено теоретичний аналіз зміни енергії системи при формуванні такої структури, що складається з енергії об'ємної пружної релаксації, поверхневої енергії (містить внески, обумовлені появою нахилених граней острівків, появою межі поділу між острівцем і підкладкою, зникненням плоскої ділянки змочувального шару, а також внески, обумовлені перенормуванням поверхневої енергії в полі деформацій), внеску ребер острівця в енергію пружної релаксації та короткодіючого внеску в енергію ребер. Він показав, що у випадку як розрідженого (пружною взаємодією між острівцями можна нехтувати) так і щільного масиву острівців, існує оптимальний розмір острівця та тенденції до коалесценції острівців не виникає. Крім того, масив острівців є впорядкований в квадратну решітку.

Утворення острівців спостерігається у системах зі значним розузгодженням сталих ґраток плівки і підкладки для Ge/Si (4 %) (рис.2.3) або InAs/GaAs (7 %),

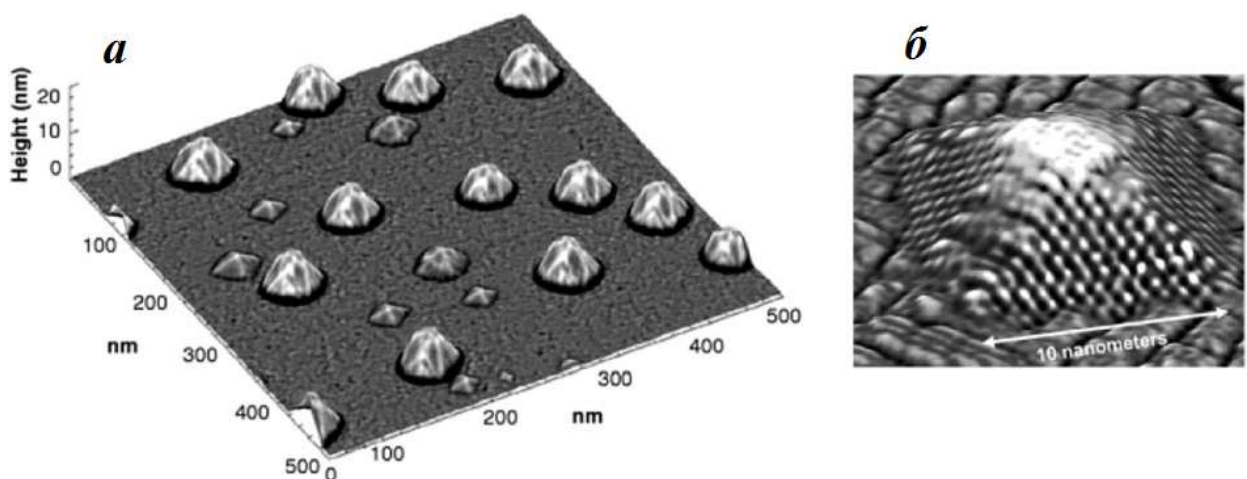


Рис.2.3. Зображення скануючої тунельної мікроскопії (СТМ): масив острівців різної форми у гетеросистемах Ge/Si (а) та один острівець пірамідальної форми (б).

а також в системах AlInAs/AlGaAs, PbSe/PbTe та деяких інших [23].

У літературі (експериментально та теоретично) описано велику різноманітність форм острівців (рис.2.4). Виявилося, що на еволюцію острівців також сильно впливають кінетичні обмеження під час росту, тобто кінцевий результат сильно залежить від умов росту [21-23].

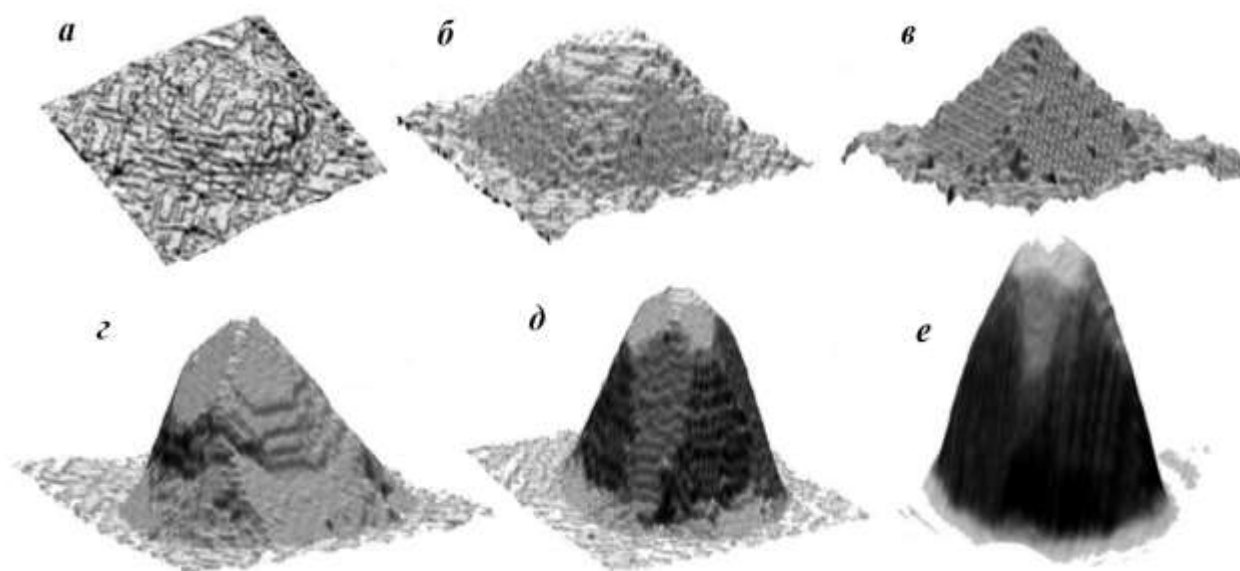


Рис. 2.4. Зображення СТМ показують еволюцію когерентно деформованих острівців Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> на Si(001). Форма «до піраміди» (а), усічена піраміда (б) і повна піраміда (в). Форма піраміди розвивається в проміжну усічену купольну структуру (г) повну купольну структуру (д). Зображення атомно-силової мікроскопії наноострівця «superdome» (е).

Ще одним цікавим об'єктом виявилися масиви вертикально зв'язаних квантових точок, що формуються при зарощуванні острівців матеріалу 2 в матриці матеріалу 1. При повторному осадженні матеріалу 2 на гетероструктуру відбувається зростання в полі пружних напружень, що створені зарощеними острівцями попереднього шару. Теоретично було досліджено кінетику росту для епітаксійного росту твердого розчину та встановлено критерії підсилення флуктуацій його складу, що є початковою стадією процесу самоорганізації структур з періодичною модуляцією складу твердого розчину [23, 24]. Такі

фактори, як орієнтація поверхні, величина та знак деформації впливають на особливості росту, форму та розташування острівців (рис.2.5). Зображення вирощених структур показано на рис. 2.6.

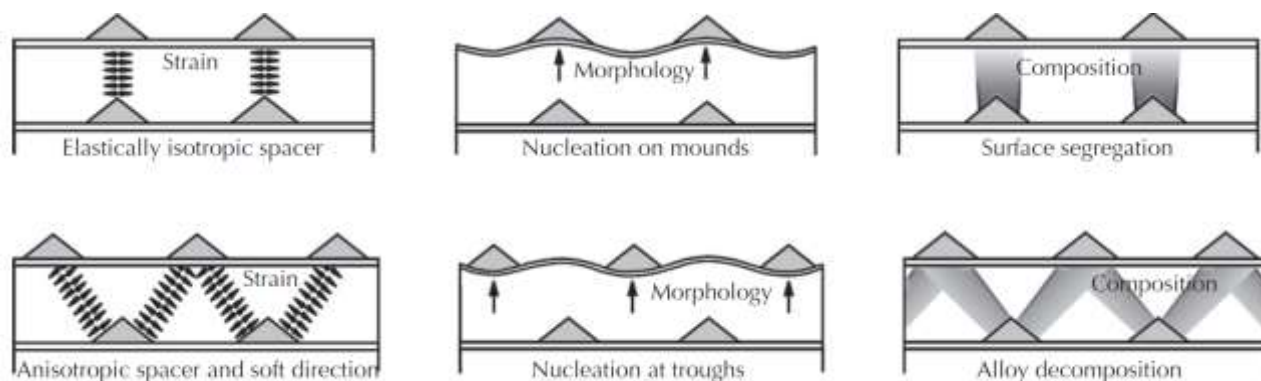


Рис. 2.5 Можливі механізми формування міжшарових кореляцій у самоорганізованих мультишарах квантових точок (острівців) [24].

Зліва: Кореляції між шарами, спричинені полями пружної деформації, пов'язаними з острівцями попереднього шару, і подальшим зародженням острівців у мінімумі енергії деформації на поверхні епітаксійного шару. Залежно від пружних властивостей розділового шару, а також орієнтації поверхні, ці мінімуми можуть бути локалізовані над (верхній малюнок) або між (нижній малюнок) зарощеними острівцями, що призведе або до вертикального вирівнювання острівців, або до їх розміщення у шаховому порядку, відповідно.

Посередині: Кореляції між шарами, спричинені неплоскою морфологією поверхні, яка є результатом неповного вирівнювання поверхні під час зростання острівців. Залежно від домінуючого механізму (капілярного або поверхневого масового транспорту, спричиненого напругою) наступні острівці можуть зароджуватися або на вершині горбків (верхній малюнок), або в западинах між ними (нижній малюнок).

Справа: Узгоджене зародження в результаті неоднорідності хімічного складу розділового шару через поверхневу сегрегацію (верхній малюнок) або розкладання твердого розчину (нижній малюнок). Очевидно, що всі три механізми можуть викликати вертикальне вирівнювання острівців або їх шахове укладання у багатошарових структурах.

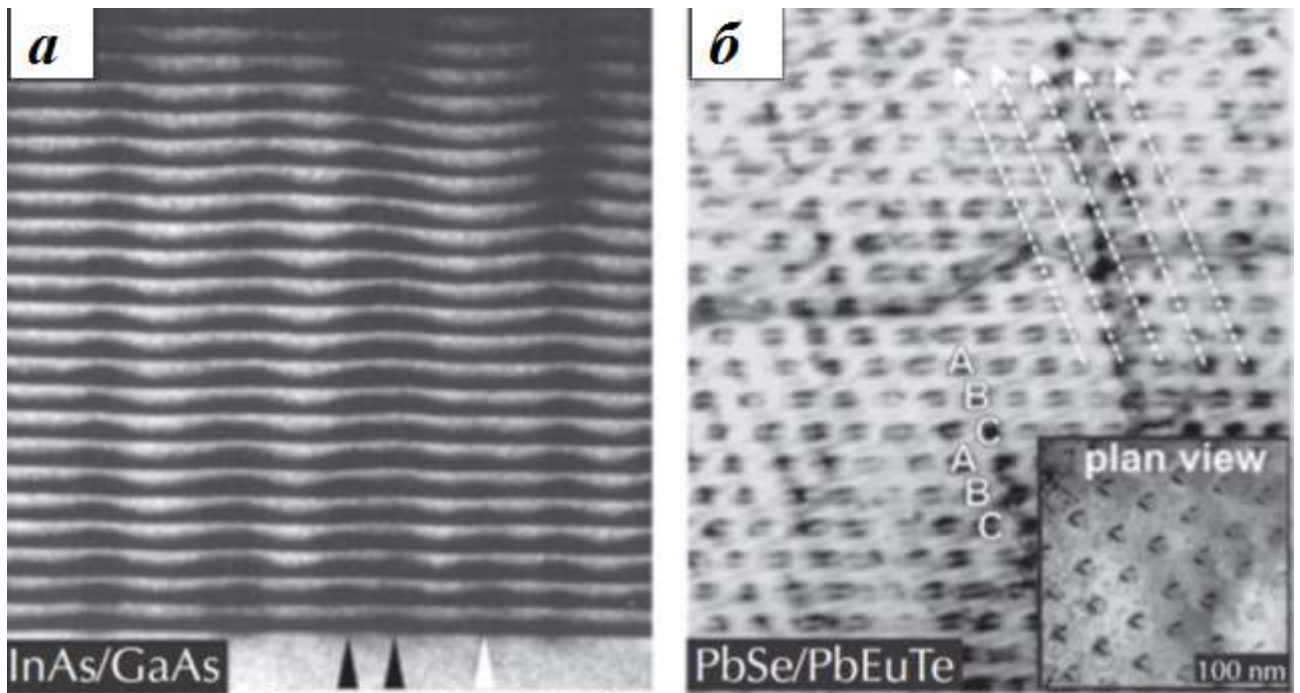


Рис. 2.6. Приклади різних типів масивів квантових точок у самоорганізованих багатошарових структурах, які спостерігаються за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Поперечні перерізи: (а) вертикально вирівняна (001) супергратка квантових точок InAs із розділовими шарами GaAs товщиною 20 нм, (б) ГЦК-подібний ABCABC... масив точок у (111)-орієнтованій супергратці з 5 моношарами PbSe (квантові точки), які розділяються шарами PbEuTe товщиною 45 нм. *Вставка*: зображення поверхні, що показує 2D гексагональне впорядкування точок у площині росту.

Технологічно отримання масивів вертикально зв'язаних квантових точок, наприклад в системі InAs/GaAs, здійснюється як почергове осадження InAs і GaAs методом молекулярно-променевої епітаксії. З практичної точки зору, для застосування систем квантових точок в оптоелектроніці, цікавим може бути реалізувати режим коли кількість осадженого GaAs підбирається так, щоб InAs-пірамідка зарощувалась лише частково. Тоді в наступному циклі осадження точки InAs, що зростають над точками першого шару, будуть мати електронний зв'язок з точками першого шару. Аналогічні системи були отримані й методом газофазної епітаксії з металорганічних сполук.

Значні перспективи для отримання наноструктурних матеріалів, і особливо покриттів, відкриваються з застосуванням іонно-плазмових методів осадження, таких як іонне, вакуумно-дугове, магнетронне розпилення.

Тому ще одним прикладом може бути структура отримана іонно-плазмовим методом. Формування в процесі іонно-плазмової конденсації високотемпературних метастабільних фаз (структур, далеких від термодинамічного балансу) стимулює процеси їх подальшого переходу в термодинамічно більш стабільний стан як шляхом фазових перетворень так і шляхом самоорганізації [21].

Останнє є основним механізмом зменшення надлишкової енергії в конденсатах метастабільних пересичених твердих розчинів з високою концентрацією нерівноважних дефектів. Рушійною силою самоорганізації такого стану на субструктурному рівні можуть бути макронапруги, що розвиваються при конденсації, під дією яких еволюціонує дислокаційна підсистема і пов'язана з нею густина енергії пружної деформації.

Самоорганізація системи визначається керуючими параметрами, якими в матеріалі є дефекти структури, наприклад, точкові дефекти при опроміненні, одновимірні (дислокації) і двовимірні (дефекти упаковки) - при деформації.

Найбільш простими випадками, при яких формуються сильно нерівноважні стани твердого тіла, є процеси, що відбуваються при дії опромінення на речовину. Наприклад, в атомній техніці або при радіаційному модифікуванні матеріалів (у цьому випадку поверхню матеріалів обробляють пучками іонів), речовина знаходиться під радіаційним впливом. В даному випадку реалізується відкрита система з потоком енергії ззовні. Крім того, має місце і приплив речовини, наприклад при опроміненні матеріалів в прискорювачі, коли в матеріал імплантуються чужорідні атоми або іони.

При взаємодії випромінювання з твердим тілом в об'ємі опромінюваної речовини внаслідок процесів рекомбінації безперервно виникають та зникають дефекти структури. В результаті балансу цих процесів у твердому тілі

підтримується деяка фіксована концентрація дефектів. В даному випадку реалізується типова слабо нерівноважна система, яка поводить себе подібно до замкнутої рівноважної системи, проте еволюціонує не до стану рівноваги, а до стаціонарного стану з деякою концентрацією дефектів в об'ємі. Однак були експериментально реалізовані й інші стани, для яких в результаті радіаційного впливу спостерігаються просторово-організовані структури, що, ймовірно, пов'язано з реалізацією режиму сильно нерівноважних станів.

Застосування іонного бомбардування плівки при її вирощуванні впливає на структуру плівки, а саме приводить до зменшення розмірів кристалітів, ущільнення границь зерен, до формування радіаційних дефектів (пар Френкеля та інших точкових дефектів), появи стискаючих напружень. Розмір і кристалографічна орієнтація зерен контролюються енергією та потоком бомбардуючих іонів і конденсованих атомів та швидкістю осадження плівок.

Враховуючи, що наноструктурні матеріали можуть формуватися шляхом «зверху-донизу» методами інтенсивної пластичної деформації та механосинтезу, самоорганізація дисипативних структур при пластичній деформації та руйнуванні також є цікавими явищами. Пластична деформація і руйнування є дисипативними процесами, які протікають далеко від термодинамічної рівноваги і супроводжуються проявом нестійкості системи в критичних точках.

Деформоване тіло є системою, в процесі еволюції якої відбувається самоорганізація дисипативних структур з самовільною їх перебудовою поблизу точок біфуркацій. Ці перебудови можна розглядати як послідовність кинетичних переходів, у яких випадковість, нерівноважність і незворотність є джерелами порядку у системі. На мікро- та мезорівнях характерною ознакою нелінійної поведінки деформованого матеріалу є спонтанна перебудова дислокаційної субструктури. Керуючим фактором в цьому випадку є густина дислокацій або пов'язана з нею густина енергії пружної деформації.

Виділяються три порогові значення густини дислокацій, що відповідають різним переходам (рис. 2.7): від клубкової дислокаційної структури до комірчастої



(( $\rho \approx 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ), від комірчастої структури до смугової ( $\rho \approx 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ), від смугової структури до фрагментованої ( $\rho \approx 10^{17} \text{ м}^{-2}$ ) [21]. На кожній стадії деформації в матеріалі зазвичай присутні два типи субструктури. В процесі деформації об'ємна частка одного з них зменшується, а іншого збільшується.

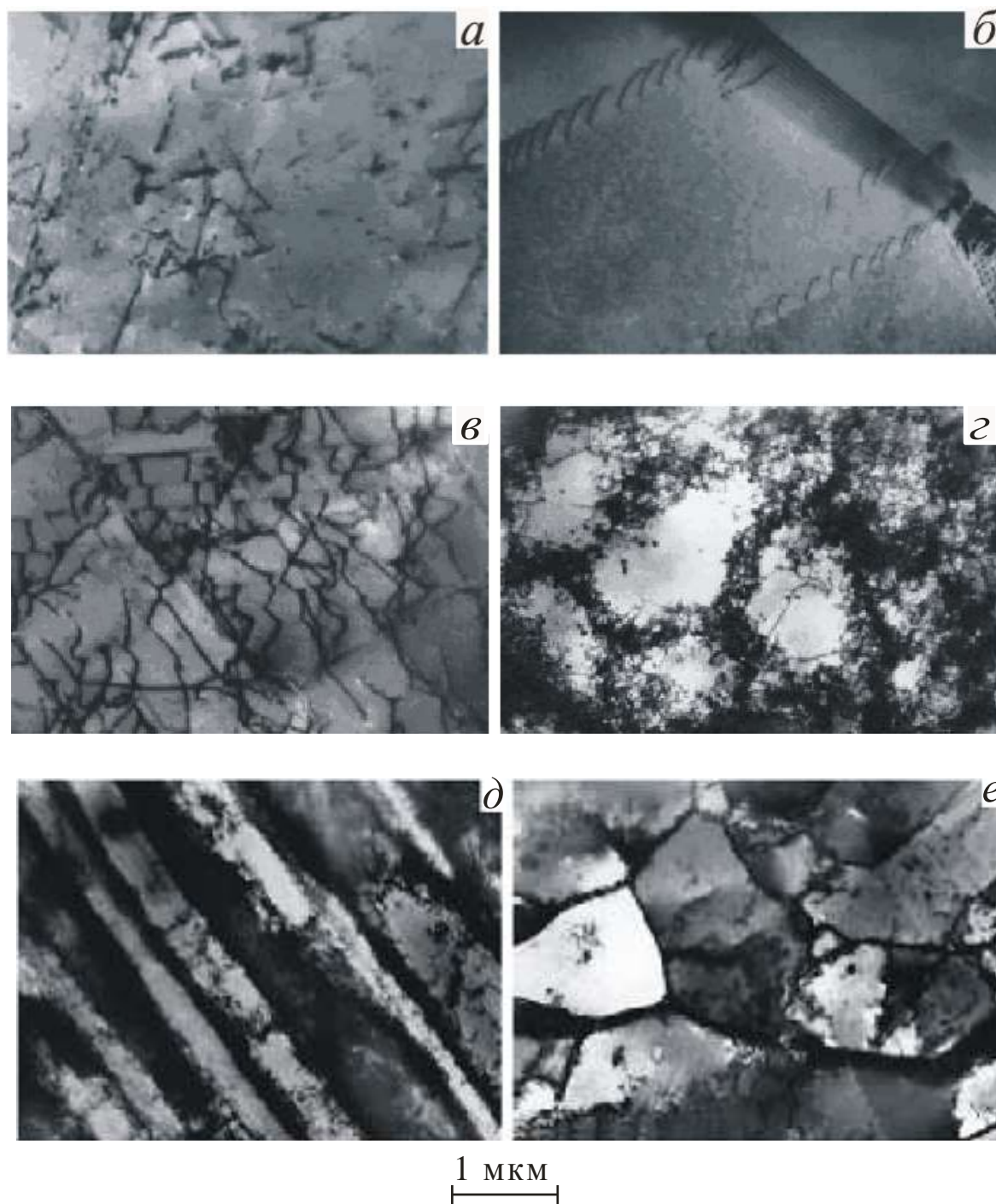


Рис.2.7. Деякі характерні типи дислокаційних структур, що спостерігаються при деформації металів та сплавів: а – хаотичний розподіл дислокацій; б - дислокаційні скупчення; в – сітчаста (комірчаста) структура; г – комірки; д – мікросмугова субструктура; е – фрагментована структура

Таким чином, перебудова дислокаційних субструктур при самоорганізації передбачає спонтанну зміну керуючого параметра, відповідального за дисипацію енергії. При переході від одиничних дислокацій до клубкової і комірчастої структур керуючим параметром є густина дислокацій; перехід від комірок до смугової структури контролюється густиною дисклінацій, а перехід до фрагментованих структур – густиною та розподілом мікротріщин. Останні утворюються внаслідок активації зсувної перебудови фаз на межах.

Отже, наведені приклади показують суттєву роль нерівноважних процесів та процесів самоорганізації для формування наноматеріалів, а, отже, їх структури та властивостей.

## ***2.2. Фрактальні структури***

Нанокластери, що утворюються при синтезі в реальних умовах (наприклад шляхом «знизу-нагору»), мають високу реакційну здатність, яка змушує їх до самоорганізації. В результаті їх агрегації без стабілізуючих факторів можуть виникати агломерати, що характеризуються фрактальною структурою. Такі об'єкти (фрактальні кластери або фрактальні агломерати) мають пухку розгалужену структуру, що несе інформацію про комплекс фізичних явищ, що супроводжують асоціацію нанокластерів у неупорядкованих системах.

Експериментально фрактальні кластери можна спостерігати при конденсації в газах і розчинах, утворенні гелів і колоїдів, формуванні метал-полімерних композитів і т. і. Досить докладно вивчені різні властивості фрактальних систем та їх аналогів у матеріалознавстві, фізиці, хімії, біології тощо.

Формування фрактальних кластерів може протікати в різних фізичних умовах, що впливає на їх структуру та властивості. Основою методів отримання фрактальних структур є переведення матеріалу в атомарний або кластерний стан з наступною агрегацією атомів або кластерів у нерівноважних умовах при існуванні градієнта температури або концентрації речовини. Для формування фрактальних агрегатів з тугоплавких матеріалів застосовують



високотемпературні методи (електричний вибух дроту, лазерне випаровування, дуговий розряд та інші) [15, 21].

Кількісною характеристикою фрактальних об'єктів є число, яке називається фрактальною розмірністю  $D$ . За властивістю фрактальних систем вона є дробовим числом. Як відомо, для фрактальних систем характерна самоподібність або масштабна інваріантність, яка означає, що на різних масштабах довжин їх структура повторюється [25].

Однак фізичний фрактальний об'єкт, на відміну від математичного, завжди має обмеження за розмірами. Принципово неможливо мати утворюючий елемент фрактального агрегату менше атома або молекули. Максимальні ж розміри обмежені природою процесів, що протікають.

Отже, якби фрактальні агрегати були нескінченно великими і зробленими з нескінченно малих окремих частинок, то не було б жодних обмежень на властивість самоподібності. Однак для реальних фрактальних агрегатів існують два (нижній і верхній) масштаби обрізання: розмір  $a$  найменших окремих частинок, з яких складається агрегат, та розмір  $L$  самого агрегату. У цьому випадку залежність числа частинок в області  $n(r) \sim r^D$  справедлива тільки при  $a \ll r \ll L$ . Наявність обмеження призводить до різниці між математичними фрактальними об'єктами (без масштабних обмежень) та фізичними фрактальними об'єктами (з обмеженнями за масштабом). Таким чином, моделювання реальних агрегатів фрактальними структурами виправдано, якщо верхній і нижній масштаби обрізання достатньо розділені, тобто агрегат досить великий (відношення  $L/a$  має бути більшим за 10).

За відсутності регулярності структури в широкому інтервалі величин одиничних елементів, що характерно для більшості шорстких і пористих об'єктів та властиво більшості процесів росту або переміщення частинок, використання фрактального підходу стає можливим тільки після проведення відповідного статистичного усереднення. Наприклад, якщо збільшена частина агрегату не суворо ідентична початковому об'єкту, вона може реалізуватися в інший

статистично еквівалентній конфігурації (наприклад, усереднення  $n(r)$  проводиться за декількома агрегатами, що складаються з однакового числа частинок і побудованих за однаковим правилом).

Найбільш наглядним та яскравим прикладом фрактальних структур можуть бути молекулярні та атомарні дендритні фрактали, утворені за допомогою процесу дифузійно обмеженої агрегації (процес буде розглянуто пізніше). В роботі [26] були детально вивчені за допомогою СТМ фрактальні структури, отримані термічним осадженням терфенілів на монокристалічну підкладку Ag(111) у вакуумі при температурі 333-363 К з подальшим охолодженням. Фрактали (рис.2.8) мали структуру трикутника Серпінського (ТС).

Математичний об'єкт фрактального типу трикутник Серпінського будується таким чином: покроково видаляється з суцільного трикутника один перевернутий трикутник на першому кроці, три - на другому,  $3^{n-1}$  на  $n$ -му кроці (рис. 2.8а). Фрактальна розмірність для такого об'єкту дорівнює  $D=1,58$ .

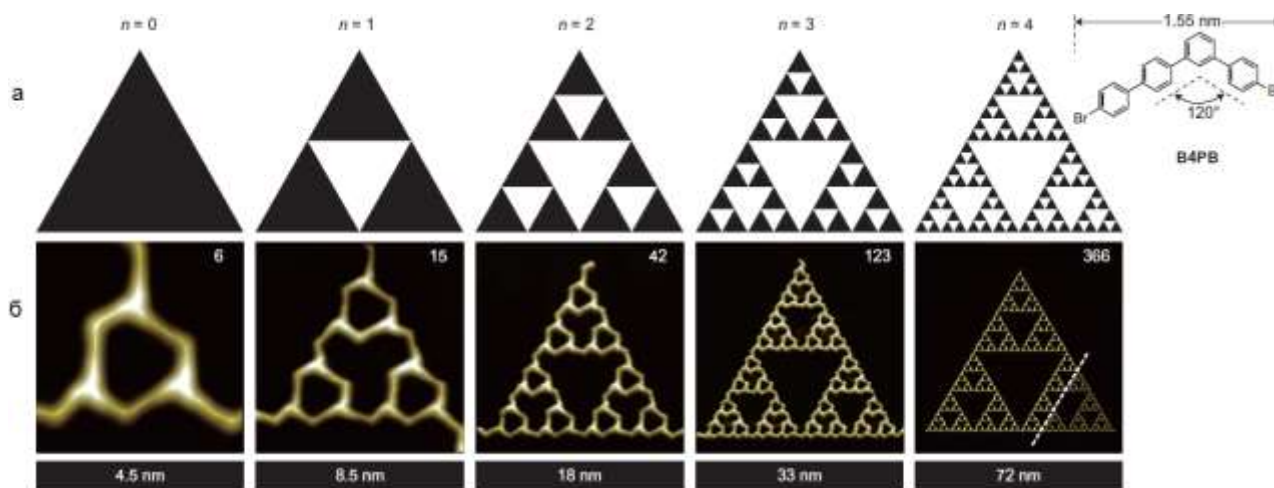


Рис.2.8. Модель (а) та відповідні СТМ зображення В4РВ- $n$  ( $n=0, 1, 2, 3$  або  $4$ ) (б). Число на зображеннях б вказує на кількість молекул В4РВ, які беруть участь у відповідній молекулярному ТС; під кожним зображенням СТМ на б позначено горизонтальний розмір відповідного зображення СТМ. Структура осаджуваних молекул наведена справа на а.

Концепція фракталів широко використовується для опису реальних об'єктів з нерегулярної структурою і фізичних процесів, що в них відбуваються. По фрактальним структурам інакше відбувається дифузія речовини, вони інакше розсіюють електромагнітне випромінювання, інакше коливаються, інакше проводять електрику. Успіх застосування фрактальних моделей у фізиці неупорядкованих середовищ зумовлений насамперед тим, що фрактальні форми притаманні величезній кількості процесів і структур. Багато моделей утворення і зростання неупорядкованих об'єктів різної природи зводяться, зрештою, до фрактального агрегату. Таким чином, фрактали є зручними моделями для опису процесів у середовищах, які раніше вважалися неупорядкованими. Загальною рисою фрактальних структур є залежність їх властивостей  $S$  від масштабу  $M$  у вигляді  $S \sim M^D$ , де  $D$  — постійне (переважно дробове) число.

Структура речовини, що утворюється в умовах, далеких від термодинамічної рівноваги, може бути описана за допомогою математичного апарату фрактальної геометрії [25]. Зокрема, структура речовини критичного зародку нової конденсованої фази фрактальна і за всіма ознаками є фрактальним кластером. Утворення зародків твердої фази у вигляді фрактальних кластерів виявляється термодинамічно найвигіднішим процесом і може відбуватися самодовільно. Така закономірність кристалізації дозволяє керувати властивостями кристала в процесі його зростання за рахунок зміни параметрів середовища, в якому формується зародок (наприклад методом іонної імплантації), і використовується для реалізації «фрактальної інженерії зародкоутворення». Суть цього напряму полягає у створенні та імплантації зародка певної фрактальної розмірності, що забезпечить заздалегідь задану структуру кристала в процесі його зростання. Таким чином може бути отримана нанотехнологічна конструкція квантово-механічного електронного пристрою, комп'ютера або засобу радіозв'язку в одному кристалі.

Зазначимо, що перші спостереження фрактальної структури речовини були пов'язані з утворенням кластерів у плазмі газового розряду. Після зіткнення у міжелектродному просторі атоми з'єднуються між собою та утворюють малі

кластери, які в процесі конденсації «злипаються» в макророзмірні агрегати. В залежності від умов конденсації такі агрегати можуть бути досить пухкими і пористими.

Найбільш простим прикладом фрактального агрегату в деформованих матеріалах на нанорівні є комірчаста дислокаційна структура (рис.2.7). До фрактальних структур також відносяться тверді тіла з високою пористістю, а також аерогелі, до опису яких звернемося нижче.

Інформацію про формування, будову та властивості фрактальних кластерів можна отримати як із прямого експерименту, так і в результаті теоретичних досліджень, зокрема комп'ютерного моделювання.

До експериментальних (непрямих) методів аналізу фрактальної розмірності можна віднести методи її визначення за фізичними властивостями (наприклад, використання скін-ефекту, комплексного електроопору шорстких поверхонь розділу або шляхом просвіту фрактальних структур в оптичному діапазоні довжин хвиль з різною товщиною пучка), адсорбційні методи (наприклад, шляхом вимірювання тиску і об'єму до і після взаємодії адсорбенту з досліджуваною поверхнею), методом ртутної порометрії, методами малокутового розсіювання. Найбільш надійними вважаються структурні дані, отримані при дослідженні фрактальних структур на нанорівні методами малокутового розсіювання рентгенівських променів, електронів і теплових нейтронів.

Однією з основних властивостей фрактального кластеру є зменшення густини речовини об'єму, що займає кластер, зі збільшенням розміру цього кластеру. За значенням густини агрегату можна оцінити масову фрактальну розмірність. Якщо для даного фрактального кластеру мінімальний розмір (частинки як елемента структури) дорівнює  $r_0$ , а максимальний розмір (розмір самого фрактального кластеру) -  $r_\phi$ , то число частинок в об'ємі з лінійним розміром  $R$  ( $r_0 < R < r_\phi$ ) дорівнює

$$N(r) = \left( \frac{R}{r_0} \right)^D. \quad (2.4)$$

де  $D$  – фрактальна розмірність.

Тоді густину фрактального кластеру (густину речовини в сфері  $R$ ) можна записати наступним виразом

$$\rho = \rho_0 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{3-D} \quad (2.5)$$

де  $\rho_0$  – густина матеріалу в об'ємному стані.

Наприклад, для вуглецевого депозиту при значеннях  $\rho=1,32$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_0=2,3$  г/см<sup>3</sup>,  $r_0=4 \cdot 10^{-7}$  см та  $R=4,5 \cdot 10^{-7}$  см,  $D=2,88$ . Для характеристики структури пористих матеріалів, яким є вуглецевий депозит, фрактальну розмірність  $D$ , що визначає розподіл пор по всьому об'єму фракталу, можна використовувати в якості параметра структури.

Розмір кластера  $r_\phi$  називають радіусом гірації  $R_g$ , і визначають зі співвідношення  $R_g = (\langle R^2 \rangle)^{1/2}$ , де  $\langle R \rangle$  – усереднена за розподілом частинок у кластері відстань від певної точки кластера до його центру мас. Експериментально визначити фрактальну розмірність можна за формулою (2.4) за кількістю частинок, що містяться в кластерах різних розмірів або в окремих частинах кластера. Для цього зображення кластера на електронно-мікроскопічних знімку, що включає велику кількість частинок, розбивається на комірки за допомогою сітки. У виділеній області залежно від повноти заповнення відповідна комірка вважається порожньою або цілком заповненою. Фрактальна розмірність визначається по числу зайнятих комірок.

Стандартні методи експерименту та обробки даних з метою визначення параметрів гетерогенної структури і, зокрема, різних випадків фрактальної агрегації докладно описані в [21, 27].

Фрактальний кластер утворюється в результаті злипання частинок. Отже, його властивості суттєво залежать від умов їх взаємодії. Моделі складання фрактального кластера можна розділити за такими властивостями:

- за характером процесу (взаємодіють кластер-частинка або кластер-кластер);
- за характером руху частинок чи кластерів (балістичний чи броунівський рух);
- за характером об'єднання частинок чи кластерів залежно від імовірності злиття при їх зіткненні.

*Моделі типу кластер-частинка.* Модель DLA (Diffusion Limited Aggregation) була запропонована Т. Віттен та Л. Сендер [28], і є агрегацією кластер-частинка, обмеженою дифузією. На початку агрегаційний процес виникає від нерухомої початкової частинки, після чого агрегат зростає за рахунок послідовного приєднання частинок одна за одною. На кожному кроці рухома частинка стартує з випадково обраної точки на великому колі з центром у зародку і здійснює хаотичний рух у просторі до зустрічі з агрегатом. Після першого зіткнення частинка вважається жорстко приклеєною до агрегату в місці зіткнення, потім інша частина стартує з кола і т. д. Такий процес є крайнім випадком нерівноважного процесу зростання, оскільки у ньому немає переупорядкування. Агрегація частинок, що протікає таким чином в умовах випадкових переміщень, і є процесом, який називається агрегацією, що обмежена дифузією.

Розрахована фрактальна розмірність сформованих за моделлю DLA фрактальних агрегатів для двовимірного евклідового простору складала 1,68, для тривимірного – 2,47.

Зазначимо, що явним недоліком такої моделі при застосуванні в агрегаційних експериментах є неможливість структурних змін агрегату протягом процесу росту. Частинка залишається жорстко фіксованою в точці дотику і не може досягти іншої більш вигідної позиції з меншою загальною енергією. Більш перспективними є розширення даної моделі, що включають внутрішні

анізотропні параметри та можливість часткової реконструкції структури агрегату. Вони дозволяють рухатися безперервно від нерегулярних фрактальних форм до більш регулярних і періодичних структур.

Розглянемо як приклад агрегації, обмеженої дифузією, процес росту фрактальної кристалічної структури з тонкого аморфного шару високомолекулярного полі(етилен оксиду) (ПЕО) на кремнієвій підкладці при 25°C (рис.2.9). Даний кластер є прикладом поверхневого фрактального кластера [29].

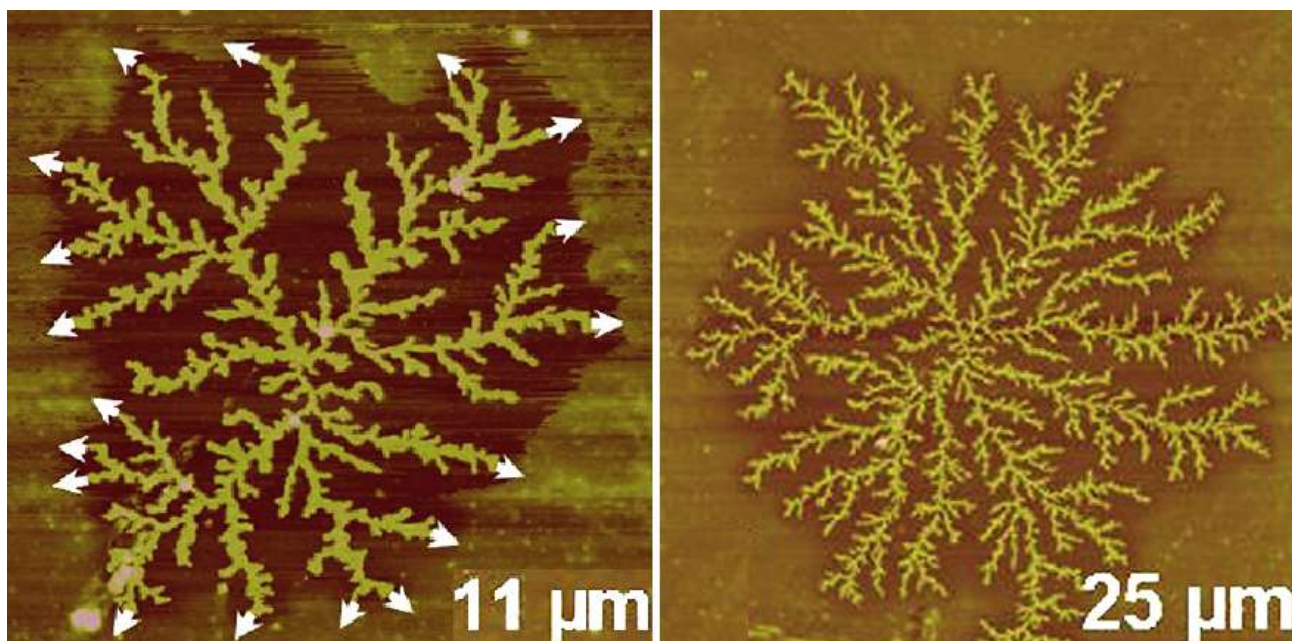


Рис. 2.9. Зображення фрактальної кристалічної структури ПЕО за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) з гарячим столиком (стрілки на лівому зображенні показують точки та напрямки росту)

Схематично процес кристалізації здійснюється наступним чином (рис.2.10): молекули відокремлюються від аморфного шару РЕО, мігрують через зону збіднену РЕО, що спостерігалася між аморфним шаром та кристалічним агрегатом за допомогою АСМ на рис. 2.9, та приєднуються до зростаючого кристала в областях біля вершин. Причому відстань між кінчиками росту та межею аморфного шару (~250 нм) є найменшою та близькою до радіуса обертання ланцюгів ПЕО в тонкому шарі. Ймовірно, процес дифузії ланцюгів



РЕО через збіднену зону є лімітуючим етапом. Отже, контрольований дифузією механізм призводить до формування фрактального кристалічного агрегату з фрактальною розмірністю 1,63. Характерна для даного процесу лінійна особливість зростання радіуса кристалічного малюнка з часом означає, що поверхневий кінетичний процес відіграє ключову роль у зростанні кристала.

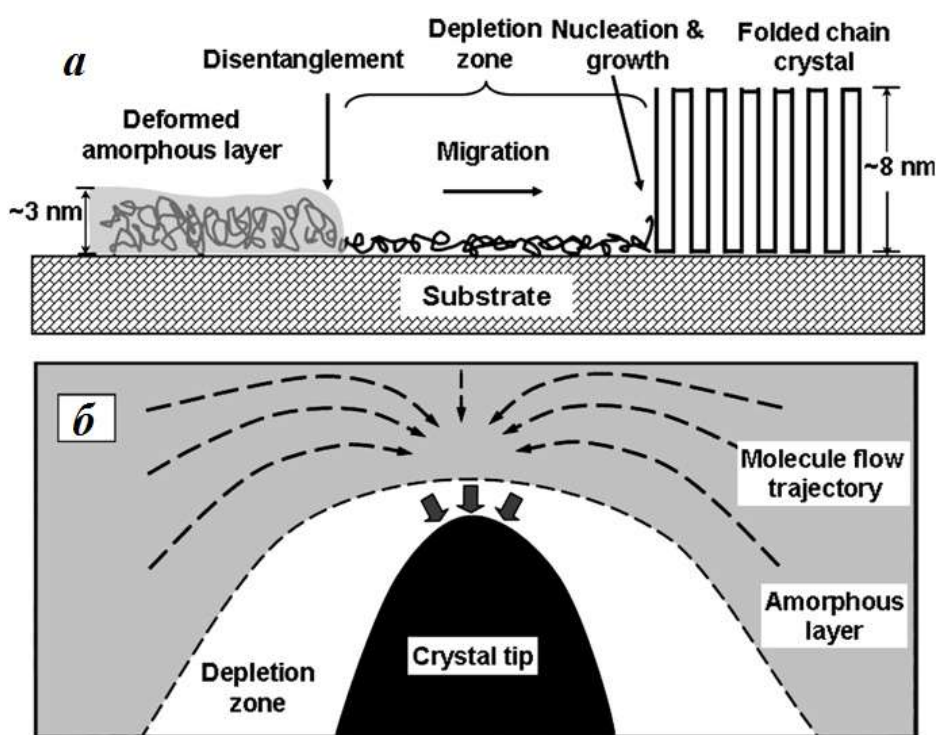


Рис.2.10. Схематичний вигляд збоку (а) та зверху (б) процесу утворення фрактальної структури ПЕО.

*Кластер-кластерні моделі.* До даного типу належить модель ССА (Cluster–Cluster Aggregation). Початковою умовою в цій моделі є набір ідентичних сферичних частинок, випадково розподілених усередині замкнутого куба. Потім ці частинки починають дифундувати у просторі аналогічно випадковим блуканням у випадку DLA моделі. Коли дві частинки стикаються, вони необоротним чином з'єднуються з формуванням твердого димера, який також може дифундувати усередині куба, зберігаючи свою орієнтацію. Цей димер може з'єднатися з іншим димером або окремою частинкою і так далі. Після кожного



зіткнення два кластери утворюють новий більший кластер. Процедура триває доти, доки в кубі не залишиться лише один агрегат. При такому способі «збирання» важче заповнити пустоти, тому утворюються більш рихлі кластери ніж для DLA моделі. Тому фрактальна розмірність в цій моделі є значно меншою. Для фрактальних агрегатів, що ростуть за моделлю ССА, фрактальна розмірність складала 1,44 для двовимірного та 1,77 для тривимірного евклідового простору. В обох попередніх моделях приймається, що ймовірність злипання при дотику частинок або кластерів близька до одиниці.

*Модель хімічно обмеженої агрегації.* У випадках, коли ймовірність злипання при кластер-кластерній агрегації мала, формування фрактального кластера описується моделлю RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation). При побудові даної моделі вводиться поняття ймовірності приєднання, і ця ймовірність спрямовується до нуля. Отже, кластери перед випадковим вибором деякий час вивчають всі можливі з'єднання. При цьому процес агрегації призводить до досить глибокого взаємного проникнення кластерів та утворення більш компактних фрактальних об'єктів. Така модель реалізується в колоїдах при дії електростатичного відштовхування. Фрактальна розмірність в тривимірному просторі в разі RLCA-моделі  $D \sim 2$ .

На основі попередніх моделей, що відповідають крайнім випадкам, розроблялися інші, що враховували величину ймовірності злипання, обертальну дифузію кластера, залежність швидкості кластера від розміру (в кластер-кластерній моделі), можливість кластера розпадатися, анізотропність кластера або частинки і багато інших параметрів, що впливали на характер росту кластера та його властивості.

*Модель кластер-кластерної агрегації з урахуванням далекодіючого ефекту притягання.* У цій моделі кластер-кластерної агрегації враховується далекодіюча взаємодія притягання шляхом заміни складної траєкторії руху на лінійну (без параметра зіткнення).

Для створення віртуальних фрактальних поверхонь та аналізу властивостей і характеру зростання реальних систем застосовується комп'ютерне моделювання. У межах комп'ютерного конструювання фрактального кластеру можна виявити чутливість його структури до різних факторів, властивих реальному фракталоутворенню. З цією метою аналізують вплив на фрактальну розмірність таких факторів, як зміна ймовірності злипання частинка-кластер, тип і швидкість дифузії в залежності від зміни розмірів кластерів, спосіб зчеплення в кластер-кластерній асоціації, час життя частинка-кластер та ін.

У реальній ситуації структура фрактального кластера, що росте на підкладці, залежить від її властивостей. Особливості структури підкладки виявляються тим сильніше, чим більше кластер і менше флуктуації параметрів у ході його зростання. Так, при моделюванні двовимірного DLA-кластера виявлено, що характер зростання його гілок залежить від симетрії підкладки, на якій формується кластер. Невелика асиметрія підкладки, що вводиться в модель, призводить до збільшення швидкості зростання гілки у виділеному напрямку.

Фрактальна розмірність реальних систем суттєво залежить від умов формування. Для кластерів, синтезованих у режимі випаровування металу в інертному газі, фрактальна розмірність дещо вища ніж при випаровуванні у вакуумі. Це ймовірно пов'язано з тим, що дифузійно-обмежене формування фрактального кластера в інертному газі сприяє створенню більш щільних агрегатів ніж в вакуумі. Важливе значення має і спосіб випаровування. Так, фрактальна розмірність агрегатів Fe і Ti, що утворюються поблизу поверхні металу під дією лазерного імпульсу, близька до 1,8 і є вищою ніж у випадку електровибухового випаровування металу, коли фрактальна розмірність наближається до 1,6. При цьому середній розмір частинок фрактального кластера при лазерному випаровуванні (~20 нм) майже на порядок вищий, ніж при електровибуховому (3-4 нм).

Утворення фрактального кластера для деяких речовин при різних способах отримання проходить початкову стадію формування багатоатомних кластерів, які на наступному етапі агрегують. Співвідношення між характерними часами

цих двох макростадій визначає властивості результуючого фрактального агрегату. У газовій фазі кінетика утворення фрактального кластера істотно залежить від температури та середовища (аргон або гелій). У рідкій фазі, зокрема в розчинах, на кінетику фракталоутворення крім температури впливають концентрація розчину, рН середовища, наявність поверхнево-активних речовин та стабілізаторів, у тому числі і макромолекулярних.

Результати експериментів □ по утворенню фрактального кластера у розчинах, що вміщують частинки золота або двоокису кремнію, показали можливість зміною кислотності розчину регулювати час його формування [30,31]. Залежно від часу, утворення фрактального кластера може протікати за різними механізмами. При малих значеннях часу формування (порядку декількох хвилин і менше) кластер має фрактальну розмірність 1,75, що відповідає ССА-моделі. Збільшення часу зростання кластера (години, доба) за рахунок зміни кислотності розчину (збільшення електростатичного відштовхування) приводить до зростання D до 2,05, що свідчить про зміну механізму зростання з ССА на RLCA. Кластери, що утворюються при RLCA-механізмі, виявилися стійкішими до зміни фрактальної розмірності. Зміна механізму формування може спостерігатися і за зміни природи розчинника.

Залежність фрактальної структури агрегатів від кислотності середовища їх росту спостерігалися і для більш складних гібридних наносистем. З метою виготовлення сучасних функціональних матеріалів досліджувалися наносистеми, утворені шляхом самообмеженої збірки плазмонних наночастинок [32]. Морфологічні особливості синтезованих в розчинах фрактальних агрегатів, що склалися з агрегацій наночастинок золота з білками, виявилися залежними від концентрації білка, рН розчину і температури (рис.2.11). Було встановлено сильну кореляцію умов формування фрактальних агрегатів та їх форми з їх оптичними властивостями. Це відкриває шлях до раціонального налаштування морфології та оптичних властивостей плазмонних вузлів для розробки колориметричних датчиків із покращеними характеристиками.

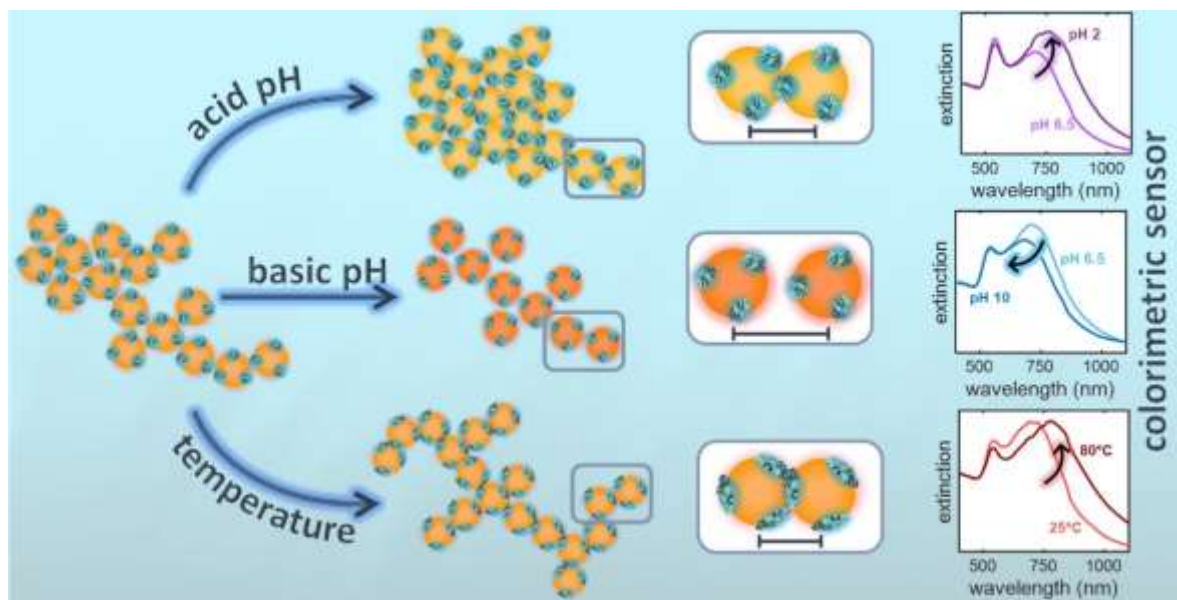


Рис.2.11. Схематичне представлення структурних типів ансамблів білків з наночастинками золота та їх оптичних властивостей в залежності від концентрації білка, рН і температури.

### 2.3. Нанопористі матеріали та фрактальні структури

Пористі, в тому числі і нанопористі, матеріали можна розглядати як окремий вид матеріалів або як різновид нанокомпозитних матеріалів, в яких пори є окремою фазою, що розподілена у матриці випадковим чином або закономірно. Пористі матеріали на нано- і субмікрорівнях часто є неупорядкованими та складними для дослідження системами. Однак, як ми згадували раніше, тверді тіла з достатньо високою пористістю часто відносяться до фрактальних структур. В такому випадку для встановлення залежності між структурою і властивостями пористих матеріалів в якості структурного параметра можна прийняти фрактальну розмірність, що характеризує розподіл пор.

Деякі з пористих матеріалів утворюються в розчинах і їх формування можна легко описати за допомогою запропонованих раніше моделей, а вирізана з пористого матеріалу невелика ділянка може бути представлена як фрактальний кластер. Більше того, деякі процеси, що відбуваються в пористій структурі, мають спільні риси з ростом фрактального кластера.

Експериментальні методи аналізу фрактальної розмірності пористих матеріалів є стандартними (були описані вище) Однак, серед них можна виділити

дослідження залежності адсорбційних властивостей при низьких температурах від розміру адсорбованих молекул. Кількість адсорбованих молекул даного типу буде пов'язана з кількістю малих пор, здатних поглинати ці молекули, що дасть інформацію про питому площу поверхні (відношення площі внутрішньої поверхні до маси) та фрактальну розмірність пористого матеріала.

З точки зору практичного використання наноматеріалів цікавою є структура речовин, що знаходяться в порах (пористій матриці). Оскільки використання наносистем часто утруднене через метастабільність речовини в нанокристалічному стані, широко застосовується підхід з використанням композитних наноматеріалів, а саме речовин в хімічно інертній матриці. Для деяких таких композитних матеріалів структуру речовини в порах також можна описати з застосуванням фрактального кластера.

Цікаво, що деякі процеси, які відбуваються в пористих середовищах, також мають спільні риси з процесом росту фрактального кластеру. Такими процесами можуть бути хімічне розчинення пористого матеріалу або заміна однієї речовини в порах іншою, наприклад просочення або сушіння. Ці процеси є безумовно важливими, бо відбуваються як при виготовленні, так і при експлуатації матеріалу. Так при розчиненні пористого матеріалу межа руйнування (межа пористого матеріалу) розповсюджується по ньому у вигляді хвилі і має фрактальну структуру. Цей процес може бути описаний за допомогою DLA моделі утворення фрактального кластера на підкладці, що є циліндричною ниткою. Наприклад, процес розчинення штукатурки у воді відповідає такій моделі [33]. Тут хвиля руйнування розповсюджується під тиском води, а флуктуації тиску приводять до утворення фрактальної структури на фронті хвилі руйнування. Природа процесів заміни речовини в порах залежить від того, чи є він просочуванням або сушінням.

В межах розмірів  $r < R$ , де  $R$  - розмір фрактального агрегату, пористий матеріал має властивості фрактального кластера. Число частинок у фрактальному агрегаті розміром  $R$  дорівнює  $N \sim R^{D_n}$ . Такий тип залежності обумовлений тим, що фрактальна розмірність  $D_n$  не збігається з цілочисельною

евклідовою розмірністю  $d$ . Отже, згідно виразу (2.5) густина  $\rho \sim R^{-(d-D_n)}$  і при  $d > D_n$  є спадаючою функцією від розміру, що відображає некомпактний характер фракталу. Причому, чим більшою є різниця між топологічною розмірністю  $d$  та фрактальною розмірністю  $D_n$ , тим більш пористою є фрактальна система.

У загальному випадку фрактальна розмірність пористої структури визначається виразом [21]:

$$D_n = \ln(M)/\ln(K), \quad (2.6)$$

де  $M$  - число пор розміром  $r_p$ ;  $K$  - скалярний фактор розмірності.

В якості прикладу фрактальної пористої структури можна навести пористі кремнієві наноструктури, фрактальні розмірності яких корелювали з їх властивостями, зокрема спектрами комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції для пористого кремнію в [34]. В [35] було здійснене порівняння фрактальних розмірностей пористих нанокристалів кремнію з даними ІЧ спектроскопії по визначенню кількості водню, що пасивує поверхню кремнію. Для пористого кремнію, виготовленого методом електрохімічного травлення, можна вважати, що кожний поверхневий атом кремнію зв'язаний з воднем, що дає можливість оцінити площу внутрішньої поверхні за допомогою спектрів ІЧ поглинання. Фрактальна структура нанокристаліту в роботі моделювалася наступним чином. Вважалось, що напівсферичні порожнини нульового порядку з радіусом  $r_0$  є в  $k$  разів меншими ніж радіус початкового сферичного нанокристаліту  $l_0/2$ :  $r_0 = l_0/2k$  (рис.2.12а). Кожна велика порожнина нульового порядку створює  $n$  подібних порожнин першого порядку з в  $k$  разів меншим радіусом:  $r_1 = r_0/k$ , кожна з них створює  $n$  нових менших порожнин другого порядку:  $r_2 = r_0/k^2$  і так далі. Тоді радіус порожнин  $r_m = r_0/k^m$ , а їх кількість  $n_m = n^m$ . Отже, фрактальна структура визначається парою  $(k, n)$  яка залежить від пористості та визначає фрактальну розмірність мережі порожнин, оцінену за формулою (2.6):  $D_P = \ln(n)/\ln(k)$ . Таке фрактальне представлення нанокристалітів ПК виявилось досить близьким до реальності (рис.2.12б.)

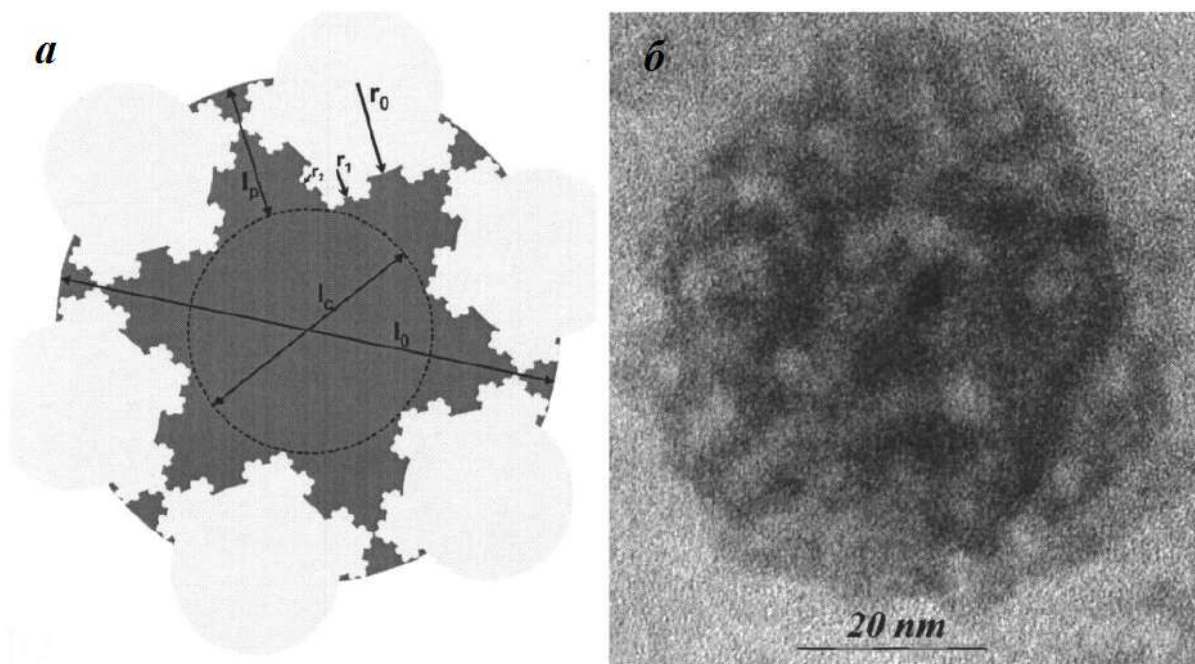


Рис. 2.12. Схематичний двовимірний вигляд одного нанокристаліта пористого кремнію з фракталоподібною питомою поверхнею (а); зображення ПЕМ окремого нанокристаліту пористого кремнію (б).

Значення  $D_P$  дозволили визначити залежну від пористості фрактальну розмірність  $D_N$  пористої речовини нанокристалітів Si, з яких складається шар пористого кремнію. Дійсно, максимальна кількість порожнин, які можуть повністю заповнити об'єм вихідного нанокристаліту діаметром  $l_0$ , дорівнює  $k^3$ . Кількість порожнин, які дійсно використовуються для формування даної фрактальної структури, становить  $n=k^{D_P}$ . Отже, кількість порожнин, які потенційно можуть заповнити решту об'єму нанокристаліту, дорівнює різниці  $N=k^3-k^{D_P}$ . Таким чином, фрактальна розмірність нанокристалітів за класичним визначенням 2.6 буде визначена як  $D_N=\ln(N)/\ln(k)$ .

Обидві фрактальні розмірності  $D_P$  та  $D_N$  сильно залежать від пористості (рис.2.13), що вказує на збільшення шорсткості нанокристалітів і, як наслідок, питомої поверхні зі збільшенням пористості. Вони наближаються до значення 2 при пористості близько 100%, що означає, що нанокристаліти з дуже високою пористістю (>95%) можуть бути представлені як складні зігнуті в просторі поверхні. Для них майже всі атоми кремнію зв'язані з воднем і розташовані на

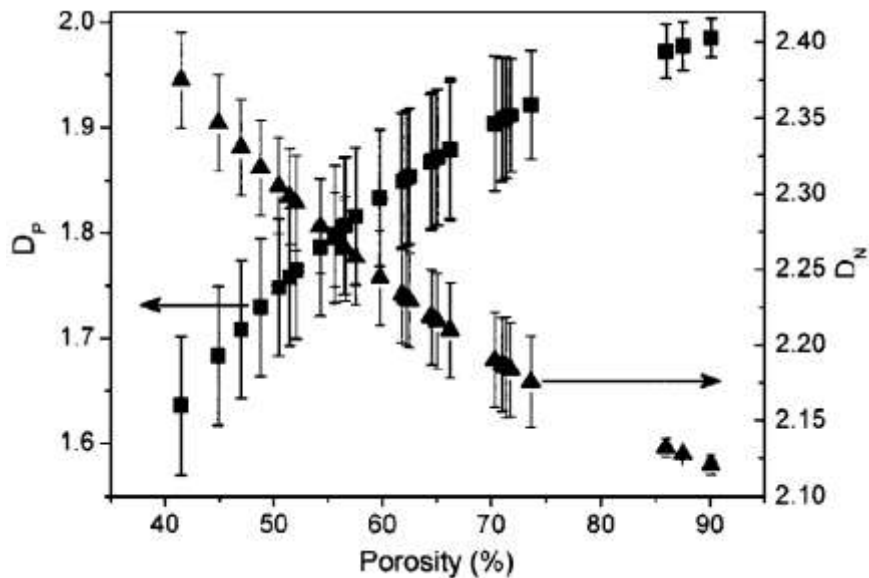


Рис. 2.13. Фрактальні розмірності мережі порожнин  $D_p$  та нанокристалітів  $D_n$  як функції пористості.

питомій поверхні нанокристаліту, що узгоджується з оцінкою ІЧ-спектроскопії. Отже, з точки зору фрактальної геометрії фрактальна розмірність нанокристалітів пористого кремнію змінюється у відносно великому діапазоні 2,1–2,4. Фрактальну природу внутрішньої поверхні цього матеріалу корисно враховувати в експериментах по адсорбції хімічних частинок на його фрактальну поверхню, а також аналізі оптичних властивостей [34].

Застосування методики фрактального аналізу для оцінки характеристик пористих матеріалів дозволяє класифікувати такі важливі властивості як адсорбційна здатність, проникність, каталітична та хімічна активність та багатьох інших без застосування складних методів прямого аналізу морфології поверхні.

До фрактальних структур відносяться також аерогелі [36], що складаються з пов'язаних між собою мікрочастинок, що утворюють достатньо жорсткий каркас з великим об'ємом порожнього простору. Одним з найбільш поширених серед них є аерогель  $\text{SiO}_2$  (рис.2.14).

Завдяки їх високій пористості, унікальним механічним, тепловим та деяким іншим властивостям, вони є перспективними для різноманітних застосувань, в



тому числі і біомедичних, зокрема для систем доставки ліків, імплантів та тканинної інженерії. Їх структура та властивості можуть бути оцінені за допомогою фрактального аналізу подібно пористим матеріалам.

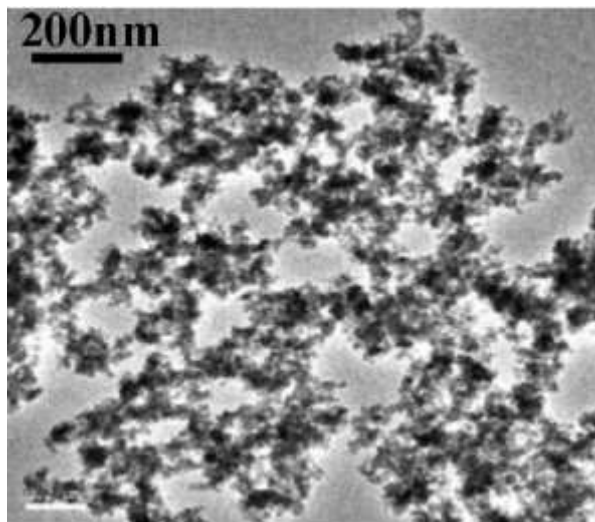


Рис.2.14. Зображення аерогелю SiO<sub>2</sub>.

Отже, як було показано, деякі властивості пористих матеріалів можна представити з позиції фрактального кластера, а деякі процеси, що відбуваються у пористій структурі, можна описати використовуючи фрактальний підхід.

## Список використаної літератури

1. З. Ю. Готра. Технологія електронної техніки: у двох томах: навч. посіб. Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”, 2010. – Т. 2. – 884 с.
2. A. S. Edelstein, R. C. Kamarata. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Bristol: Institute of Physics, 1996.– 596 p.
3. В.В. Лобанов, М.І. Терєбінська, О.І. Ткачук. Термодинамічний підхід до опису властивостей наночастинок та наносистем. Поверхня, 2018. №10(25). С. 179.
4. T. L. Hill, Thermodynamics of small systems. Dover Publications, 2002. – 408 p.
5. G. Nikolis, I. Prigogine. Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations. New York: Wiley, 1977. – 492 p.
6. С. В. Дукаров, С. І. Петрушенко, Р. В. Сухов, В. М. Сухов. Фазові перетворення у нанорозмірних системах : навчальний посібник. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 120 с.
7. М. Т. Гладких, С. В. Дукаров, О. П. Кришталь та інші. Поверхневі явища і фазові перетворення в конденсованих плівках (монографія). Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2004. – 276 с.
8. P. Buffat, J. Borel Size effect on the melting temperature of gold particles. Phys. Rev. A, 1976. V.13, № 6. P.2287.
9. Q.S. Mei, K. Lu, Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals, Progress in Materials Science, 2007. V.52, №8. P. 1175.
10. G. Wilde, Structural Phase Transformations in Nanoscale Systems. Adv. Eng. Mater., 2021. V.23: 2001387.
11. A. Kryshthal, S. Bogatyrenko, O. Khshanovska. Direct Imaging of Surface Melting on a Single Sn Nanoparticle. Nano Lett., 2023. V.23, P.6354.
12. A. P. Kryshthal, R. V. Sukhov, A. A. Minenkov. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system. Journal of Alloys and Compounds, 2012. V. 512, №1. P. 311.

13. H. J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish. Phase perfection in zinc blende and wurtzite III-V nanowires using basic growth parameters. *Nano Lett.*, 2010. V.10. P.908.
14. S. Fujime. Electron diffraction at low temperature IV. Amorphous films of iron and chromium prepared by low temperature condensation. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1966. V.5, No 11. P.1029.
15. А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбівський. Кластерні та наноструктурні матеріали. Т.1. Київ: ИМФ НАНУ, 2001. – 588 с.
16. М.О. Боровий, Ю.А. Куницький, О.О. Каленик, І.В. Овсієнко, Т.Л. Цареградська. Навчальний посібник „Наноматеріали, Нанотехнології, Нанопристрої”, Київ: Інтерсервіс, 2015. – 350 с.
17. М. О. Азарєнков, І. М. Неклюдов, В. М. Береснєв, В. М. Воєводін, О. Д. Погребняк, Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовиський В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. – 323 с.
18. P. Dietmar. Ultrasound in materials chemistry. *Mater. Chem.*, 1996. V.6, N° 10. P.1605.
19. A. Muller, H. Reuter, S. Dillinger. *Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts*. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995. V.34. P.2328.
20. G. Nikolis, I. Prigogine. *Exploring Complexity: An Introduction*. New York: W H Freeman & Company. 1989. – 342 p.
21. А.П. Шпак, П.Г. Черемський, Ю.А. Куницький, О.В. Соболев. Кластерні та наноструктурні матеріали. Т.3. Київ: ИМФ НАНУ, 2005. – 520 с.
22. V.A. Shchukin and D. Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 1999. V.71. P.1125.
23. M.S.J. Marshall, M.R. Castell. Scanning tunnelling microscopy of epitaxial nanostructures. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. V. 43. P.2226.
24. G. Springholz. *Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for*

- Novel Devices in Photonics and Electronics Ch.1: Self-organized Quantum Dot Multilayer Structures, (Editor Mohamed Henini), Elsevier, 2008, P. 1-61,
25. J. Feder, Fractals. Springer New York. 1988. 284 p.
  26. Shang, J., Wang, Y., Chen, M. *et al.* Assembling molecular Sierpiński triangle fractals. Nature Chem. 2015. **7**, 389–393.
  27. Teixeira, J. (1986). Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates. In: Stanley, H.E., Ostrowsky, N. (eds) On Growth and Form. NATO ASI Series, vol 100. Springer, Dordrecht
  28. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion-limited aggregation. Phys.Rev. B, 1983, 27, p.5686.
  29. Z. Ma, G. Zhang, X. Zhai, L. Jin, X. Tang, M. Yang, P. Zheng, W. Wang, Fractal crystal growth of poly(ethylene oxide) crystals from its amorphous monolayers, Polymer, 2008.V.49, N° 6. P. 1629.
  30. P. Dimon, S. K. Sinha, D. A. Weitz, C. R. Safinya, G. S. Smith, Structure of Aggregated Gold Colloids Phys. Rev. Lett., 1986. V.57, P.595.
  31. C. Aubert and D. S. Cannell. Restructuring of colloidal silica aggregates. Phys. Rev. Lett. 1986. V.56, p.738.
  32. A. Capocefalo, T. Bizien, S. Sennato, N. Ghofraniha, F. Bordi, F. Brasili. Responsivity of Fractal Nanoparticle Assemblies to Multiple Stimuli: Structural Insights on the Modulation of the Optical Properties. Nanomaterials, 2022. V.12. P.1529.
  33. G. Daccord, R Lenormand. Fractal patterns from chemical dissolution. Nature, 1987. V.325, p.431.
  34. M. Wesolowski. Fractal-like model of porous silicon. Phys. Rev. B., 2002. V.66, P.205207.
  35. T. Nychporuk, V. Lysenko, D. Barbier. Fractal nature of porous silicon nanocrystallites. Phys. Rev. B., 2005. V.71, P.115402.

36. H. Maleki, L. Durães, C. A. García-González, P. del Gaudio, A. Portugal, M. Mahmoudi. Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016. V. 236. P. 1.