

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени В.Н. КАРАЗИНА

Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун

**ОСНОВЫ
НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

(Учебное пособие).

**Харьков
2009**

Содержание

Предисловие	3
Введение	4
1. Физико-химические особенности наноструктурных материалов	7
2. Методы исследования	22
3. Способы получения наноматериалов.	28
4. Виды наноматериалов, их свойства и применение	38
<i>4.1 Наноматериалы конструкционного и функционального класса.....</i>	39
<i>4.2. Нанотехнологии в атомной энергетике.....</i>	43
<i>4.3. Наноразмерные гетероструктуры.....</i>	48
<i>4.4 Фуллерены.....</i>	55
<i>4.5 Углеродные нанотрубки</i>	58
Заключение	63
Словарь терминов.....	64
Литература.....	66

Предисловие

Настоящее пособие является частью курса лекций «Физическое материаловедение», читаемого студентам физико-технического университета Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина на кафедре материалов реакторостроения.

К материалам в наносостоянии проявляется огромный интерес в связи с реальной возможностью практической реализации их уникальных свойств в разнообразных областях науки и техники. В связи с потребностью в высококвалифицированных кадрах во многих вузах читаются курсы лекций, вводятся новые специальности по нанотехнологиям и наноматериалам. Нанотехнология является междисциплинарной наукой и практически охватывает все области знаний. Естественно, в одном пособии невозможно отразить все особенности нанотехнологий и области их применения.

В данном пособии кратко изложены основные результаты исследований по нанотехнологиям и наноматериалам конструкционного и функционального назначения. Рассмотрены физико-химические особенности наноматериалов, методы диагностики, способы получения компактных наноматериалов и их области применения, в том числе в машиностроении, атомной энергетике, нанoeлектронике. Приведены примеры проявления размерных эффектов при формировании свойств наноматериалов.

Авторы понимают, что информация о наноматериалах и нанотехнологиях нарастет лавинообразными темпами и к моменту выхода пособия некоторые сведения могут оказаться устаревшими. Тем не менее мы полагаем, что настоящее пособие будет полезным студентам для углубленного изучения курса «Физическое материаловедение», а также для аспирантов и научных сотрудников, начинающих работать в области нанотехнологий и наноматериалов.

Введение

За последние два десятилетия нанотехнологии стали стратегическим индустриальным направлением. В настоящее время более 50 стран ведут исследования и разработки в области нанотехнологии и не менее 30 стран имеют свои национальные программы в этой области. Фундаментальные исследования по проблемам нанотехнологий ведутся и в Украине, например, в рамках комплексной программы НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии», украинско-российской программы «Нанозифика и нанозлектроника» и др. Интенсивность научных исследований в области нанотехнологий характеризуется экспоненциальным ростом научных публикаций. В настоящее время более 20-ти международных журналов посвящены исключительно наноматериалам и нанотехнологиям. Кроме того, все материаловедческие журналы публикуют статьи по наноматериалам и нанотехнологиям. Появляются новые монографии, сборники трудов, учебные пособия, посвященные различным проблемам нанотехнологий [1-11]. Ежегодное количество Международных конференций по этой тематике доходит до 20-30. За уникальные результаты исследований в области наноматериалов, нанотехнологий и нанозлектроники было присуждено шесть Нобелевских премий. По многим прогнозам именно развитие нанотехнологий определит облик ХХ1 века, подобно тому, как открытие атомной энергии, изобретение лазера, транзистора и компьютера определили облик ХХ столетия.

Нанотехнология – это по сути междисциплинарная область науки и техники, занимающаяся изучением свойств объектов и разработкой устройств с базовыми структурными элементами размерами в несколько десятков нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Применительно к индустрии наносистем границы геометрического фактора формально определены от единиц до 100 нм. Однако система получает приставку «нано» не потому, что ее размер становится меньше 100 нм, а вследствие того, что ее свойства начинают зависеть от размера. В макроскопическом представлении физические и физико-химические свойства вещества инвариантны относительно его количества или размера. Однако это утверждение справедливо до определенных пределов, а именно, когда хотя бы в одном измерении протяженность изучаемого объекта становится меньше 100 нм. При этом образующие систему наночастицы по своим свойствам отличаются как от объемной фазы вещества, так и от молекул или атомов, их составляющих. В основе качественно новых достижений в научно-технических разработках на наноуровне лежит использование новых, ранее неизвестных свойств и функциональных возможностей материальных систем при переходе к наномасштабам.

Первое упоминание о методах, которые впоследствии назовут нанотехнологией, сделал в 1959 г. американский физик Ричард Фейнман в своей знаменитой лекции «Там, внизу, много места» («There's Plenty of Room

at the Bottom») [12]. Р. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов физики нет никаких препятствий к тому, чтобы создавать материальные объекты прямо из атомов. Он предположил, что возможно перемещать атомы отдельно, механически, при помощи манипулятора соответствующих размеров. Впервые термин «нанотехнология» в 1974 г. использовал японский физик Норио Танигучи. Он предложил назвать этим термином производство объектов размером порядка нанометров. Широкий интерес к наноматериалам появился в середине восьмидесятых годов благодаря работам Глейтера с сотрудниками [13], впервые обративших внимание на повышение роли поверхностей раздела с уменьшением величины зерна и предложивших метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков и последующей консолидации при высоких давлениях. Метод Глейтера был взят на вооружение во многих странах, после чего информация о свойствах наноматериалов начала появляться лавинообразными темпами. В 1986 г. американский футуролог Эрик Дрекслер опубликовал свою книгу «Машины создания: грядет эра нанотехнологии» («Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology»), благодаря которой нанотехнология стала известна широкой публике.

Следует отметить по крайней мере два обстоятельства, сопровождающие значительный всплеск исследований в области наноматериалов. Во-первых, уже на первых порах появилась возможность реализации высокого уровня физико-химических и механических свойств материалов в наносостоянии. Во-вторых, эта проблематика выявила ряд пробелов не только в понимании природы особенностей этого состояния, но и его технологической реализации.

Благодаря нанотехнологиям получили широкое развитие системы хранения и обработки информации, мобильной связи, теоретическое обоснование и практическая реализация которых в значительной мере принадлежит академику Ж.И. Алферову, удостоенного в 2000 г. Нобелевской премии по физике.

Как уже отмечалось, нанотехнология является междисциплинарной наукой и практически проникла во все области науки и техники: физику, химию, материаловедение, биологию, медицину, экологию, сельское хозяйство и др. Прогнозируется, что наука о нанотехнологиях, нановеществах способна перестроить все отрасли промышленного производства, привести к новой научно-технической революции и повлиять на развитие социальной структуры общества.

Разумеется, в одном пособии невозможно описать все особенности нанотехнологий и области их применения. В настоящем пособии в основном рассмотрены материаловедческие аспекты консолидированных наносистем конструкционного и функционального назначения применительно к задачам машиностроения, энергетики, нанoeлектроники. Рассмотрены физико-химические закономерности, обуславливающие особенности свойств

наносистем, основные способы получения объемных наноматериалов, перспективы их применения, методы диагностики.

Нанотехнологии находятся в стадии быстрого развития. Учитывая, что многие термины, связанные с исследованием и реализацией нанотехнологий, часто четко не определены, сделана попытка составить словарь наиболее употребительных терминов, относящихся к нанотехнологиям и наноматериалам.

1. Физико-химические особенности наноструктурных материалов

Физико-химия твердотельных наноструктур как бы является мостиком между такими традиционными областями, как атомная физика, где изучают свойства отдельных атомов, и физико-химией концентрированного состояния, в рамках которого изучают твердотельные вещества, количество атомов в которых практически бесконечно. По сути, наноструктура – это очень маленький фрагмент твердого тела. Однако оказывается, что при таких малых размерах свойства наноструктур очень сильно отличаются от свойств объёмных материалов.

Задача нанотехнологии, если сформулировать ее кратко, – это создание низкоразмерных систем с размерами структурных элементов от долей до нескольких десятков нанометров. При этом имеются в виду как отдельные частицы с указанным диаметром, так и двумерные (например пленки) и одномерные (например, квантовые нити) структуры. Следует отметить, что с уменьшением размера частиц понятие фазы выражено менее четко: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфными и кристаллическими состояниями определить трудно. Обычные физико-химические представления, включающие понятия «состав-свойства», «структура-функция» дополняются в этом случае терминами «размер», «самоорганизация».

Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанонауки. Другое направление связано с изучением расположения атомов внутри нанобъекта, формируемого из наночастиц. Относительная стабильность отдельных частей наноструктуры находится в зависимости от кинетических и термодинамических факторов. Наночастицы можно рассматривать как промежуточные образования между атомами с одной стороны, и твердым состоянием – с другой. Наночастицы и наносистемы обладают многими особенностями физико-химических свойств, не наблюдавшихся ранее в твердых телах.

Каковы основные причины, инициирующие необычные свойства у наносистем? В чем особенности таких нанобъектов? Нам представляется, что можно выделить два основных фактора, влияющих на формирование свойств наносистем – это изменение термодинамического состояния наносистем по сравнению с классическим и появление квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов.

Теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы. Вследствие столь малых размеров они имеют высокую величину поверхности раздела. Как следствие, такие нанобъекты проявляют высокую физико-химическую

активность. Высокая реакционная способность наночастиц часто приводит к потере их индивидуальности.

Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими элементами, обуславливающие получение веществ с новыми свойствами. Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняют тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. Образование наночастиц из атомов сопровождается двумя процессами: формирование металлических ядер разного размера и взаимодействие между частицами, которое способствует созданию из них ансамблей, представляющих наноструктуру. Избыточная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Под термином «поверхность» или «межфазная граница» обычно понимают слой вещества конечной толщины, разделяющий объемные фазы. Его толщина, как правило, составляет несколько атомных слоев. Если количество вещества на поверхности в объеме становятся соизмеримыми, то роль поверхности как более активной составляющей существенно возрастает [14].

С изменением размеров частиц связан еще ряд термодинамических свойств наночастиц. Концентрация вакансий в наночастицах повышается с уменьшением их размера, одновременно снижаются температуры полиморфных превращений и параметры решеток, возрастает сжимаемость и растворимость. Экспериментальные и теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частиц является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частиц можно рассматривать как своеобразный эквивалент температуры и в этом случае значение потенциала Гиббса будет отличаться от стандартных значений массивной фазы (рис.1).

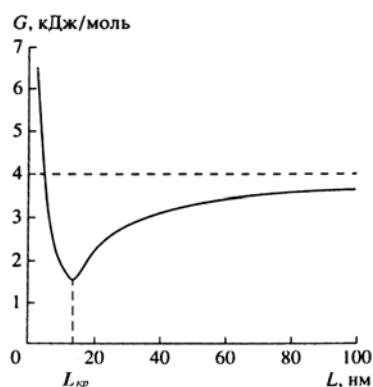


Рис.1. Изменение свободной энергии Гиббса (G) бинарного наноструктурного сплава со средней концентрацией 5% от размера кристаллитов (L) . Для обычного кристалла $G=4$ кДж /моль [15]

Характер зависимости $G=f(L)$ означает, что из-за существования минимума при $L_{кр}$ рост кристаллитов в интервале $L < L_{кр}$ становится термодинамически невыгодным.

Электронные свойства наноразмерных систем отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они сделаны. Одной из основных особенностей низкоразмерных систем является модификация их электронной структуры при ограничении размеров системы в одном или нескольких координатных направлениях до размеров, сравнимых с длиной волны де-Бройля. В этом случае в направлении, где происходит ограничение размеров, имеет место переход от непрерывной электронной структуры валентной зоны к дискретной электронной структуре. Это связано, прежде всего, с проявлением квантово-механических явлений.

В классической физике электроны, как и все другие частицы, движутся по траекториям, которые можно рассчитать с помощью уравнений Ньютона. В квантовой механике картина движения электронов совершенно иная.

С позиции квантовой механики электрон может быть представлен волной, описываемой соответствующей волновой функцией. Распространение этой волны в наноразмерных твердотельных структурах контролируется эффектами, связанными с квантовым ограничением, интерференцией и возможностью туннелирования через потенциальные барьеры. Волновая функция (Ψ -функция) дает вероятностное, статистическое описание электрона в пространстве. Волна, соответствующая свободному электрону в твердом теле, может беспрепятственно распространяться в любом направлении. Ситуация кардинально меняется, когда электрон попадает в твердотельную структуру, размер которой L , по крайней мере в одном направлении, ограничен и по своей величине сравним с длиной электронной волны. Классическим аналогом такой структуры является струна с жестко закрепленными концами. Колебания струны могут

происходить только в режиме стоячих волн с длиной волны $\lambda = \frac{2L}{n}$, где $n = 1, 2, \dots$

Аналогичные закономерности поведения характерны и для свободного электрона, находящегося в твердотельной структуре ограниченного размера или области твердого тела, ограниченной непроницаемыми потенциальными барьерами. На рис. 2 такая ситуация проиллюстрирована на примере квантового шнура, у которого ограничены размеры сечения a и b . В этих направлениях возможно распространение только волн с длиной, кратной геометрическим размерам структуры.

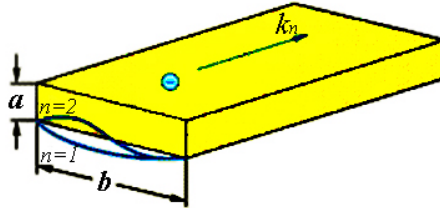


Рис. 2. Возможности для движения электронов в наноразмерной структуре.

Разрешенные значения волнового вектора для одного направления задаются соотношением $k = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}$, где L в соответствии с рис. 2 может принимать значения, равные a или b . Для соответствующих им электронов это означает, что они могут иметь только определенные фиксированные значения энергии, то есть имеет место дополнительное квантование энергетических уровней. Энергия электрона имеет строго определенные, дискретные значения.

Это явление получило название квантового ограничения. Вдоль шнура могут двигаться электроны с любой энергией.

Запирание электрона с эффективной массой m^* , по крайней мере в одном из направлений, в соответствии с принципом неопределенности приводит к увеличению его импульса на величину $\frac{\hbar}{L}$, где \hbar – постоянная

Планка. Соответственно увеличивается и кинетическая энергия электрона на величину $\Delta E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \frac{\pi^2}{L^2}$. Таким образом, квантовое ограничение

сопровождается как увеличением минимальной энергии запертого электрона, так и дополнительным квантованием энергетических уровней, соответствующих его возбужденному состоянию. Это приводит к тому, что электронные свойства наноразмерных структур отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они сделаны.

На рис.3 приведены примеры различного типа низкоразмерных систем, в которых ограничение волновых функций имеет место в одном координатном направлении (двумерные (2D) системы), в двух (одномерные

(1D) системы) и во всех трех направлениях (нуль-мерные (0D) системы). В таких случаях говорят о системах пониженной размерности 2D-, 1D- и 0D- типа.

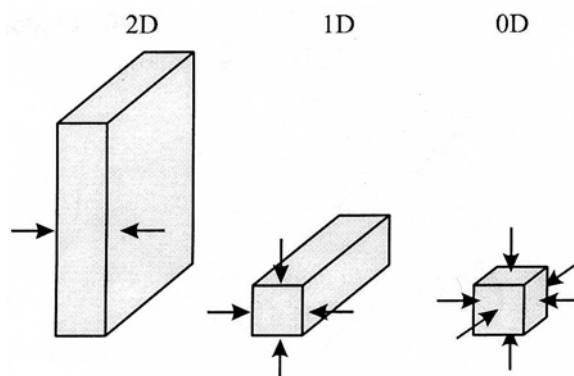


Рис.3. Пространственное ограничение волновых функций в двумерных (2D), одномерных (1D) и нуль-мерных (0D) системах.

Взаимодействие электронных волн в наноразмерных структурах как между собой, так и с неоднородностями в них может сопровождаться интерференцией, аналогичной той, которая наблюдается для световых волн. Отличительная особенность такой интерференции состоит в том, что благодаря наличию у электронов заряда имеется возможность управлять ими с помощью локального электростатического или электромагнитного поля и таким образом влиять на распространение электронных волн.

Уникальным свойством квантовых частиц, в том числе и электронов, является их способность проникать через преграду даже в случаях, когда их энергия ниже потенциального барьера, соответствующего данной преграде. Это было названо туннелированием. Схематически оно представлено на рис. 4. Будь электрон классической частицей, обладающей энергией E , он, встретив на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии U , должен был бы отразиться от этой преграды. Однако как волна он хотя и с потерей энергии, но проходит через эту преграду.

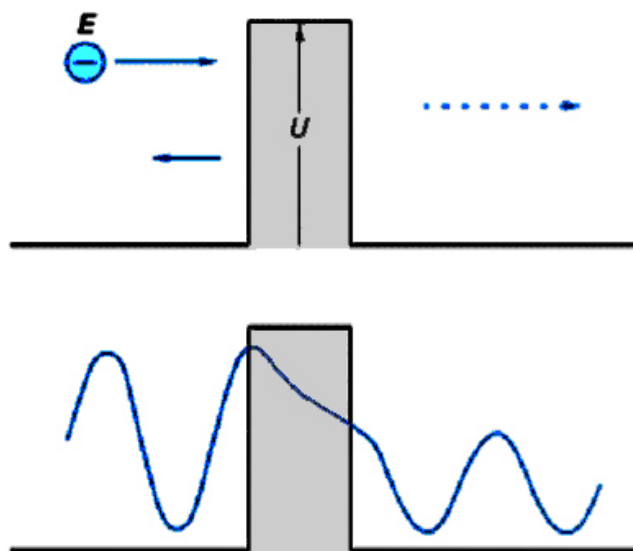


Рис. 4. Туннелирование электрона с энергией E через потенциальный барьер высотой U , $U > E$.

Эта вероятность тем выше, чем геометрически тоньше барьер и меньше разница между энергией падающего электрона и высотой барьера. Квантовое ограничение, проявляясь в наноразмерных структурах, накладывает специфический отпечаток и на туннелирование. Так, квантование энергетических состояний электронов в очень тонких, периодически расположенных потенциальных ямах приводит к тому, что туннелирование через них приобретает резонансный характер, то есть туннельно пройти через такую структуру могут лишь электроны с определенной энергией.

Эти основные положения квантовой механики лежат в основе создания наноразмерных квантовых структур.

В целом у наносистем, начиная с определенного момента, появляется, т.н. размерный эффект, т.е. зависимость свойств наносистем от размера наночастиц. Размерный эффект Г. Гляйтер определил, как поведение материала, наблюдаемого в случае совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явление (длина свободного пробега электронов и фононов, размер магнитных доменов, критический радиус дислокационной петли и др.). [13]

К наноматериалам относятся вещества не только потому, что они имеют малый характеристический размер структурного элемента, отвечающего за проявление того или иного свойства, а и потому, что характеристики данного свойства зависят от размера структурного элемента. Проявление размерного эффекта является характерной особенностью наноматериалов и является предметом систематических исследований [11, 15-18].

Размерная зависимость наиболее значимых для данного материала свойств позволяет ответить на такие вопросы: относится ли данный материал к классу наноматериалов и при каких размерах структурных элементов достигается максимальный выигрыш свойств у наноматериалов. Необходимо

отметить, что свойства наноматериалов определяются не только размерностью структурного элемента, но и окружением, в которое помещен такой элемент (структура границ, межфазное натяжение и др.).

Некоторые размерно-зависимые свойства, наблюдающиеся у наноматериалов, представлены в табл.1.

Таблица 1

Размерная зависимость физических свойств наноматериалов

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера структурного элемента
Фазовые превращения	Понижение температуры фазовых превращений, в том числе температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, повышение теплоемкости, снижение теплопроводности
Электрические	Повышение электросопротивления, возрастание диэлектрической проницаемости
Магнитные	Возрастание коэрцитивной силы, магнитосопротивления, появление супермагнетизма
Механические	Повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах

Кратко рассмотрим некоторые из них.

Температура фазового превращения в значительной степени определяется поверхностной энергией. Образование фаз с меньшей поверхностной энергией и более плотной упаковкой является предпочтительной, например, переход от менее плотной ОЦК структуры к более плотной ГЦК структуре при уменьшении размера частиц. Высокая поверхностная энергия в сочетании с малым размером зерна создают сжимающие напряжения в объеме зерна, что сдвигает фазовые равновесия в нанокристаллических материалах.

Для ряда металлов (Al, Ag, Au, Gd и др.) наблюдалось уменьшение параметров решетки при уменьшении диаметра наночастиц (рис.5). Значение межатомных расстояний непрерывно снижается с уменьшением размера частиц и составляет 90% значения компактного металла для частиц размером 1 нм.

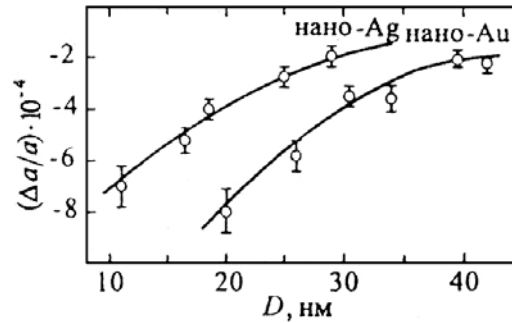


Рис.5. Относительное изменение периода решетки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра D наночастиц золота Au и серебра Ag [11].

Влияние размера наночастиц на параметр решетки отлично не только для металлов, но и для соединений. Как правило, это сопровождается фазовыми превращениями в соединениях [18]. Так, обычно орторомбический оксид иттрия становится кубическим, если размер зерна уменьшается до 10 нм. Диоксид циркония, обычно моноклинный, становится тетрагональным или кубическим; тетрагональный титанат бария становится кубическим. Для каждого вещества существует критический размер r частицы (нанокристаллита), ниже которого термодинамически стабильной становится другая фаза. Размерная зависимость среднего межатомного расстояния ($\Delta a/a$) можно выразить соотношением [15]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\Delta d - \frac{2\bar{\gamma}k_T}{3} \right) / r, \quad \bar{\gamma} = \sigma + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T, \quad (1)$$

где Δd – среднее изменение межплоскостного расстояния; γ – поверхностное натяжение; σ – плотность свободной поверхностной энергии; k_T – изотермическая сжимаемость; A – площадь поверхности.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является нескомпенсированность межатомных связей атомов поверхности и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы. Вместе с тем, теоретические расчеты не дают однозначного ответа на вопрос, как должен меняться параметр кристаллической решетки нановещества в зависимости от размера наночастиц. По-видимому, возможно как увеличение, так и уменьшение параметра решетки при уменьшении размера наночастиц.

Изменение температуры плавления $T_{пл}$ металлов в зависимости от размера частиц, по-видимому, один из первых эффектов, привлечших внимание исследователей. С уменьшением размера частиц $T_{пл}$ металлов может понижаться на несколько сотен градусов. Например, $T_{пл}$ «компактного» золота составляет 1340°K, а при переходе к частицам размером 2 нм температура плавления понижается на 1000 градусов (рис.6).

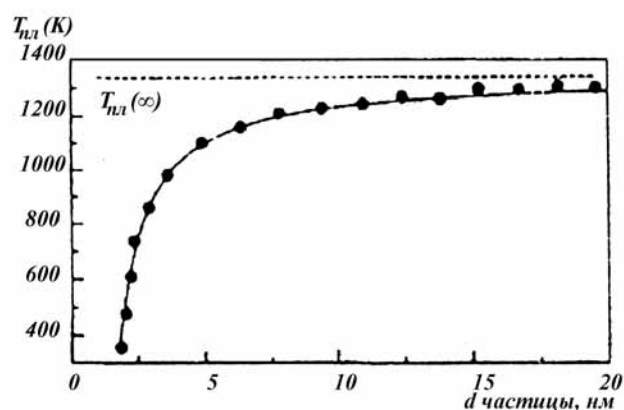


Рис. 6. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – расчетные значения [19].

Экспериментально уменьшение температуры плавления малых частиц наблюдалось и у других металлов (Sn, Pb, Cu, Al, Bi) и некоторых соединений. Зависимость $T_{пл}$ от размера частиц металла рассматривается с позиций двух моделей: одна из них использует термодинамические представления, другая – колебания атомов.

С позиции термодинамики переход из твердого состояния в жидкое с ростом температуры начинается с появления на поверхности наночастиц бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро остается твердым, что обусловлено поверхностным натяжением. Вторая модель предполагает предварительное существование жидкого слоя вокруг твердой частицы и равновесие такой системы в присутствии паровой фазы. Атомы поверхности связаны слабее и с повышением температуры это может привести к большим амплитудам колебаний при тех же температурах, чем у атомов, находящихся в объеме частиц. В любом случае можно считать установленным, что у свободных наночастиц металлов всегда наблюдается понижение $T_{пл}$ с уменьшением их размера.

Из рассмотрения условий равновесия жидкой капли с ее насыщенным паром вытекает обратно пропорциональная зависимость $T_{пл}$ жидкой капли от ее размера. Для описания размерной зависимости $T_{пл}$ наночастиц предложен ряд выражений [12], например:

$$T_{пл}(r) = T_{пл}(1 - \alpha/r), \quad (2)$$

где r – размер наночастицы, α – постоянная, зависящая от плотности и температуры плавления материала и его поверхностной энергии.

Размерная зависимость $T_{пл}$ наночастиц сказывается и на диаграммах состояния с участием наноконпонентов, в частности, на значениях эвтектических или монотектических температур бинарных систем [15].

Рассчитанные значения температур эвтектик показали, что в системе TiN – AlN температура плавления эвтектического состава уменьшается с

2715 до 2110 К, а в системе Ti – TiB₂ – от 2870 до 2420 К, при уменьшении компонентов до 20 нм [18].

Еще один интересный аспект термодинамики нанокристаллов – это пограничные сегрегации и пересыщенные фазы.

Кинетические свойства, такие как диффузионная подвижность, теплопроводность и др., существенно зависят от размера структурного элемента.

Для многих металлов (Pd, Cu, Ni, Ag и др.) в наноструктурном состоянии наблюдается повышение теплоемкости и увеличение коэффициентов термического расширения, уменьшение теплопроводности, температуропроводности (рис.7).

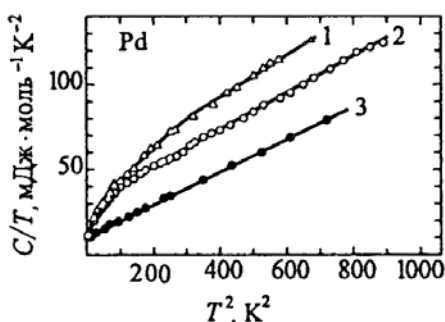


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц Pd диаметром 3,0 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3) [11].

По-видимому, одна из причин повышения теплоемкости наноструктурированных металлов обусловлена вкладом зернограничной фазы, которая имеет уменьшенную температуру Дебая и повышенную теплоемкость по сравнению с крупнозерненным материалом.

В наноматериалах резко возрастает (на 3 порядка и более) значение коэффициентов пограничной диффузии и самодиффузии.

Многими исследователями обнаружено значительное повышение удельного электросопротивления нанокристаллических Cu, Pd, Fe, Ni и различных сплавов при уменьшении размера зерен [11, 15].

Одно из соотношений, связывающее удельное сопротивление ρ нанокристаллического материала с величиной зерна D имеет вид [11]:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}}\right) = \frac{l_{\infty}}{D} \ln \frac{1}{q}, \quad (3)$$

где ρ_{∞} - удельное электросопротивление крупнозеренного вещества; l_{∞} - длина свободного пробега электронов в бездефектном монокристалле; q – коэффициент рассеяния электронов при переходе межзеренных границ. Поскольку коэффициент рассеяния $0 < q < 1$, то из выражения (3) следует, что с уменьшением размера зерен сопротивление нанокристаллического материала должно расти. Основная причина повышения электросопротивления у нанокристаллических металлов – это увеличение рассеяния электронов на границах зерен.

Размерно–зависимые характеристики проявляются в диэлектриках и магнетиках. Изучение магнитных характеристик стимулируется значительными прикладными успехами в создании магнитных материалов в наносостоянии и этому вопросу посвящено много работ [10, 11, 16, 18]. Размерная зависимость свойств проявляется на таких характеристиках, как коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, магнитосопротивление. При определенных размерах нанокластеров (1÷10 нм) проявляется явление супермагнетизма.

Одно из важных направлений в исследовании наноматериалов – изучение размерной зависимости механических характеристик наноматериалов (твердости, прочности, пластичности, упругости и др.) Экспериментальные исследования механических свойств наноматериалов показали, что предел прочности, твердость многих металлов (Pd, Cu, Ag, Ni и др.) значительно выше, чем в соответствующих крупнозернистых аналогах [16, 20, 21,23]

Почему это происходит?

Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна до некоторого критического размера практически характерно для всех кристаллов. Это вытекает из известного уравнения Холла-Петча, что предел текучести σ_T зависит обратно пропорционально от среднего размера зерна \bar{d} [22]:

$$\sigma_T = \sigma_T^0 + k\bar{d}^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где σ_T^0 - предел текучести монокристалла, k - некоторый размерный коэффициент.

Соотношение (4) достаточно хорошо выполняется в широком диапазоне значений \bar{d} вплоть до 1 мкм. Значения σ_T , полученные экстраполяцией в область размера $\bar{d} < 100$ нм в 2-3 раза превышают таковые для традиционных материалов [20, 21].

Экспериментальные результаты, полученные на нанокристаллах, показывают, что они значительно прочнее крупнозернистых аналогов. Нанофазные Cu, Pd, Fe с размером зерна ~ 5 нм, полученные компактированием ультрадисперсных порошков, показали значения твердости в 2-5 раз выше, чем у образцов с обычным размером зерна (рис. 8).

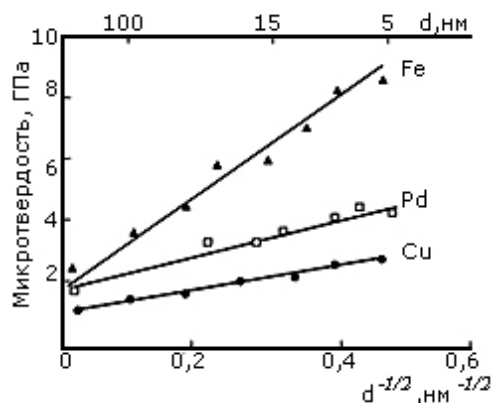


Рис. 8. Влияние размера зерна (d) на микротвердость металлов [23]

Рост твердости наблюдали также и у других нанофазных металлов (Ni, Ti, As и др.) и различных соединений (TiAl, Nb₃Al, SiC, TiN, ZrO₂ и др.) [16, 20]. При этом рост твердости и прочности у наноматериалов практически не зависит от способа их получения. Например, у нанокристаллов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, также наблюдалось повышение твердости как у однокомпонентных, так и многокомпонентных наноматериалов [16].

Можно констатировать, что твердость металлов и керамических материалов возрастает по мере того, как размер зерна переходит в нанофазную область. Однако величина размера зерна, до которой происходит упрочнение, зависит от ряда факторов и природа ее не совсем ясна. Обычно соотношение Холла-Петча (4) выполняется для значительной части исследованных наноматериалов лишь до определенного размера зерна, а при более низких его значениях наблюдаются обратные эффекты: твердость (прочность) падает по мере снижения размера зерна (рис. 9).

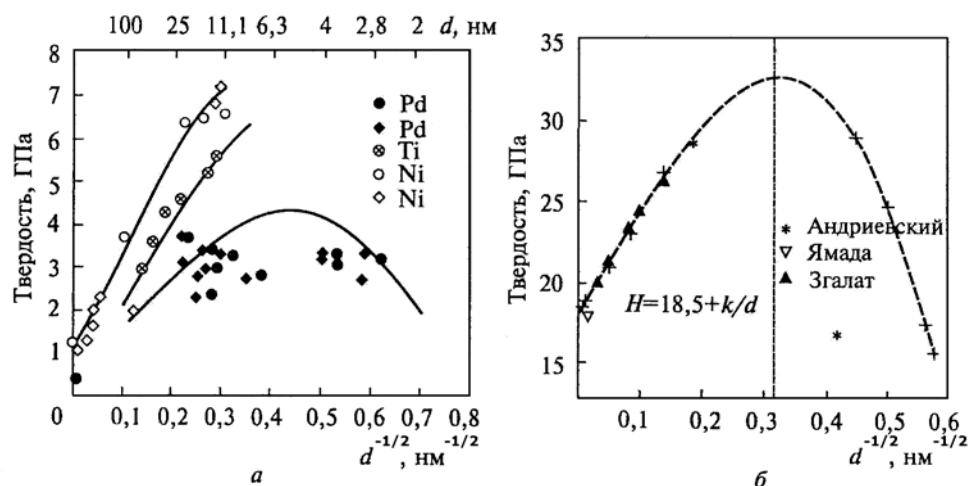


Рис. 9. Зависимость микротвердости различных материалов от размера зерна: металлов (а); керамики (б) [20]

В настоящее время не совсем ясно, соответствуют ли значения твердости, полученные для реальных компактированных наноматериалов, идеально плотным наносистемам.

Поведение наноматериалов в данном случае может быть замаскировано вкладами от остаточной пористости – трещинами и др. дефектами, возникающими в наноматериалах вследствие особенностей методов их получения.

Вопрос о природе микродефектов, возникающих в наноматериалах, и их роли в формировании свойств остается в значительной степени открытым. В частности, не совсем ясным является проявление дислокационного механизма в процессе деформации наноматериалов.

С одной стороны, размер кристаллитов в наноматериалах часто оказывается меньшим характерного размера петли Франка-Рида l ($l = G \frac{b}{\tau_{кр}}$, где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, $\tau_{кр}$ – критическое напряжение сдвига). При обычных значениях $\frac{G}{\tau_{кр}} \approx 10^2 - 10^4$ и $b \cong 0,2$ нм величина $l \cong 20 \div 2000$ нм и размножение дислокаций с помощью этих источников оказывается подавленным. С другой стороны, в наноматериалах, особенно полученных методами интенсивной пластической деформации, велика роль зернограничных дислокаций и дислокаций несоответствия.

Теоретически был оценен характерный размер свободного нанокристалла L^* , ниже которого вероятность существования внутри кристалла подвижных дислокаций уменьшается [24]:

$$L^* = \alpha G b / \tau_{nn}, \quad (5)$$

где α – коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций и изменяющийся в пределах $0,1 \div 1,0$; τ_{nn} – напряжение Пайерлса-Набарро. Оценки L^* для Cu, Al, Ni, Fe приводят к значениям в интервале $2 \div 100$ нм. Систематические исследования дислокаций в наноматериалах не очень многочисленны.

Можно полагать, что роль дислокаций в пластической деформации НМ пренебрежительно мала. При этом они часто представляют собой неподвижные (сидячие) конфигурации, что, по-видимому, является одной из причин того, что наноматериалы при испытании на растяжение обнаруживают весьма низкую пластичность.

Определяющую роль в аномалиях механических свойств наноматериалов играют, по всей вероятности, границы зерен. Природа границ раздела вообще и, в особенности, применительно к наноматериалам, продолжает оставаться предметом дискуссий [15]. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре: упорядоченные зерна (кристаллиты) размером $5 \div 20$ нм и межкристаллитные границы до 1,0 нм. На рис. 10 представлена простейшая двумерная модель наноструктуры с нанокристаллитами разного размера и ориентации.

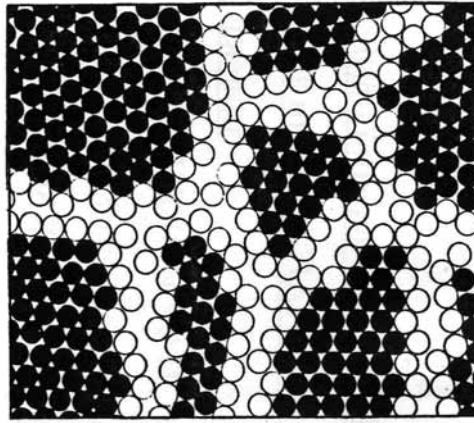


Рис.10. Двумерная модель нанокристаллического материала [1]. Нанокристаллиты с разной ориентацией изображены в виде черных кружков, межфазные границы – в виде светлых кружков.

Ширина границ раздела, определенная разными методами на различных нанокристаллических материалах, составляет от 0,4 до 1,0 нм [11]. Атомная структура границ не является простой и зависит от многих параметров: взаимной ориентации соседних кристаллов, типом межатомного взаимодействия и т.д. Атомная плотность межфазных границ на 20 ÷ 40 % меньше плотности нанокристаллитов, что по-видимому, является результатом несоответствия структур различных нанокристаллитов, развернутых хаотично друг относительно друга. Поскольку кристаллиты, формирующие нанокристаллический материал, ориентированы случайно, то таких границ, имеющих различное состояние, может быть порядка 10^{19} см^{-3} [1].

Объемная доля границ зерен у наноматериалов возрастает по мере снижения размера зерна, а затем снижается. В тоже время объемная доля тройных стыков зерен постоянно растет (рис. 11).



Рис. 11. Зависимость объемной доли границ зерен и тройных стыков от размера зерна (при толщине границы зерна 1 нм) [23].

Объемные доли межзеренной и внутризеренной (совершенной) компоненты равны при размерах зерна ~ 5 нм. При уменьшении размера зерна до 2 нм вклад объемной доли межзеренного вещества (с учетом тройных стыков) может составлять 80-90%. В этом случае структурное

состояние межзеренных или межфазных границ существенным образом отличается от структурного расположения атомов в кристаллах.

Важным фактором, определяющим механическое поведение наноматериалов, являются внутренние напряжения. Они всегда имеются в наноматериалах из-за большого числа близко расположенных границ зерен и тройных стыков зерен. Кроме того, внутренние напряжения могут возникать вследствие особенностей методов получения наноматериалов. Наличие высоких внутренних напряжений у нанокристаллов приводит также к изменению атомной структуры наноматериалов. В частности, обнаружено изменение межатомных расстояний в кристаллической решетке, снижение координационного числа с уменьшением размера зерен наноматериалов [15, 25].

Изучение особенностей распространения трещин в наноматериалах представляется важным в связи с возможностью повышения значения трещиностойкости (вязкости разрушения) K_{1C} хрупких наноматериалов. Имеющиеся на этот счет сведения пока противоречивы, хотя данные о повышении вязкости многофазных керамических наноконкомпозитов являются обнадеживающими [16]. Хрупкие материалы (интерметаллиды, нанокерамика) становятся пластичными ниже критических размеров. У керамических наноматериалов обнаружена повышенная пластичность при низких температурах, ее можно использовать в промышленных процессах экструзии и прокатки [23]. Значительный практический интерес представляет температурная стабильность наноматериалов, явление сверхпластичности. За счет перехода к наносостоянию для некоторых систем (Ni_3Al , TiO_2 , ZrO_2 и др.) температурный интервал проявления сверхпластичности удалось снизить на 300-400 °С по сравнению с обычными мелкозернистыми материалами, но в целом эти вопросы требуют дальнейшего выяснения.

2. Методы исследования

Методы исследования нанообъектов направлены, прежде всего, на определение размера и структуры наночастиц, установления влияния размерных эффектов на свойства наноматериалов.

В настоящее время существует много разнообразных методов диагностики, методик исследования физико-химических характеристик твердотельных наноструктур [1, 2, 10, 11, 26]. Для этих целей широко используются традиционные методы: электронная микроскопия, методы рентгеновской спектроскопии и дифракции, оже-спектроскопия, нейтронография и др. Значительный прорыв в исследовании микроскопического состояния вещества связан с созданием сканирующих зондов.

Традиционно нанотехнологию связывают с созданием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [27]. Его создатели, Г. Бинниг и Г. Рорер, с помощью СТМ в 1982 г. впервые получили изображение поверхности золота, а затем и кремния с атомарным разрешением (рис. 12). За это открытие в 1985 г. ученые были удостоены Нобелевской премии. Принцип работы СТМ основано на туннелировании электронов через вакуумный барьер (рис. 13).

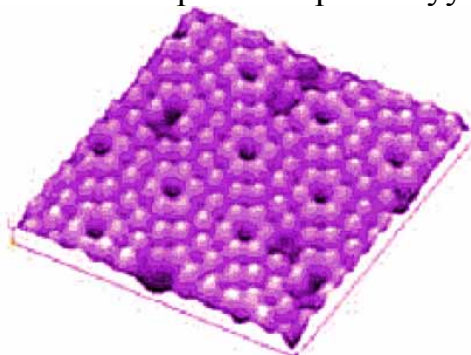


Рис. 12. Изображение поверхности монокристаллического кремния, полученное с помощью СТМ [27].

Рабочим органом СТМ - зондом - служит токопроводящая металлическая игла. Зонд подводится к изучаемой поверхности на очень близкое расстояние (~ 0.5 нм) и, при подаче на зонд постоянного напряжения, между ними возникает туннельный ток, который экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом. Это значит, что при увеличении расстояния лишь на 0.1 нм туннельный ток уменьшается почти в 10 раз. Именно это и обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа, поскольку незначительные изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное изменение туннельного тока.

Поддерживая ток и расстояние постоянным при помощи следящей системы, зонд сканирует поверхность, перемещаясь над ней по осям X и Y, то опускаясь, то поднимаясь в зависимости от ее рельефа.

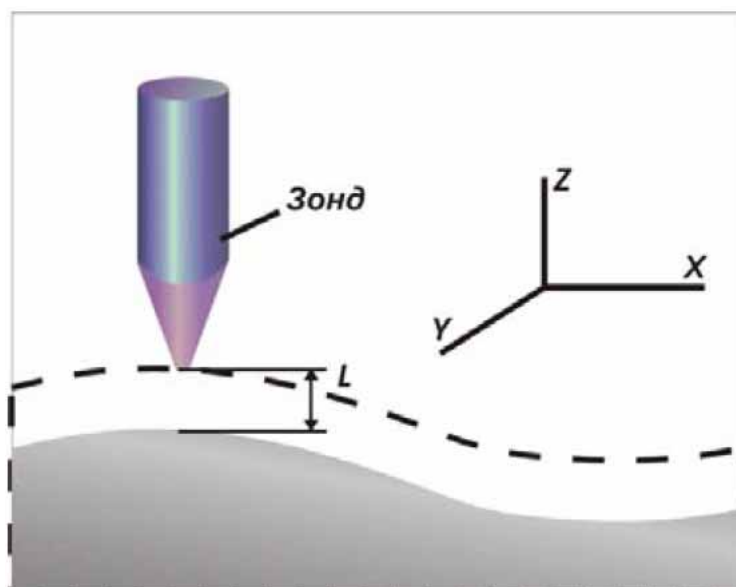


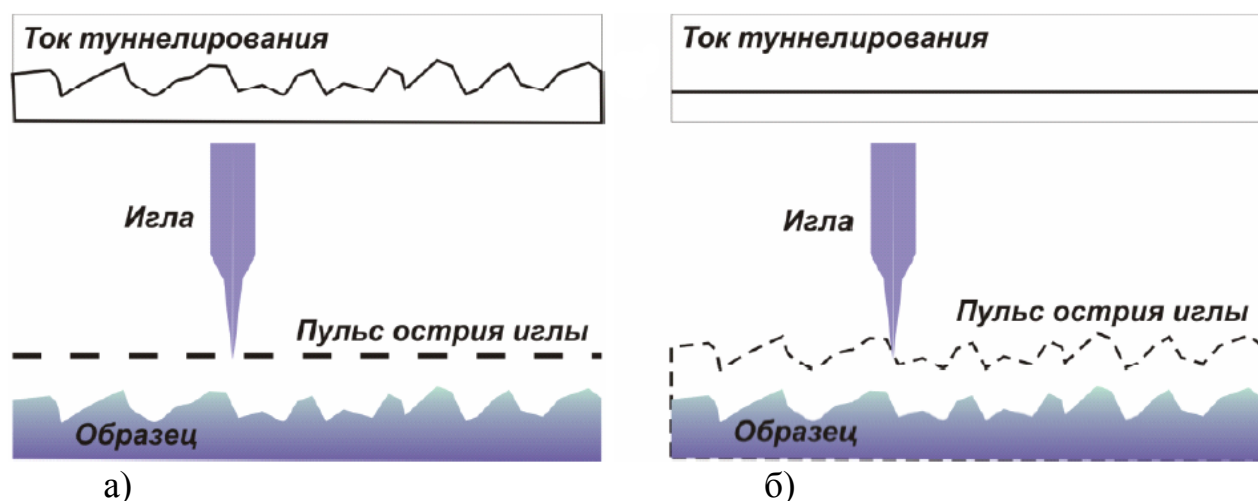
Рис. 13. Принцип работы СТМ

Информация об этом перемещении отслеживается компьютером и программно визуализируется, чтобы исследователь мог увидеть на экране объект с нужным разрешением.

Существуют два варианта конструкции СТМ в зависимости от режима сканирования образцов.

В режиме постоянной высоты острое иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется (рис. 14а). Исходя из данных о величине тока туннелирования, измеренной в каждой точке поверхности, строится образ ее рельефа.

В режиме постоянного тока СТМ задействуется система обратной связи для поддержания постоянного тока туннелирования путем подстройки высоты сканирующего устройства над поверхностью в каждой ее точке (рис. 14б).



а) изменяющийся туннельный ток;
 б) постоянный туннельный ток.

У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты более быстрый, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх-вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких образцов. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью изучать сложные поверхности, но он занимает и больше времени.

Важной деталью сканирующего туннельного микроскопа является механический манипулятор, который должен обеспечивать перемещение зонда над поверхностью с точностью до тысячных долей нанометра. Обычно механический манипулятор изготавливают из пьезокерамического материала.

Применение СТМ позволяет проводить исследования отдельных атомов и молекул, нанокластеров, наблюдать процессы перестройки поверхности на атомном уровне. СТМ может применяться для создания искусственных поверхностных структур с помощью перемещения атомов с острия на поверхность (рис. 15) [14].

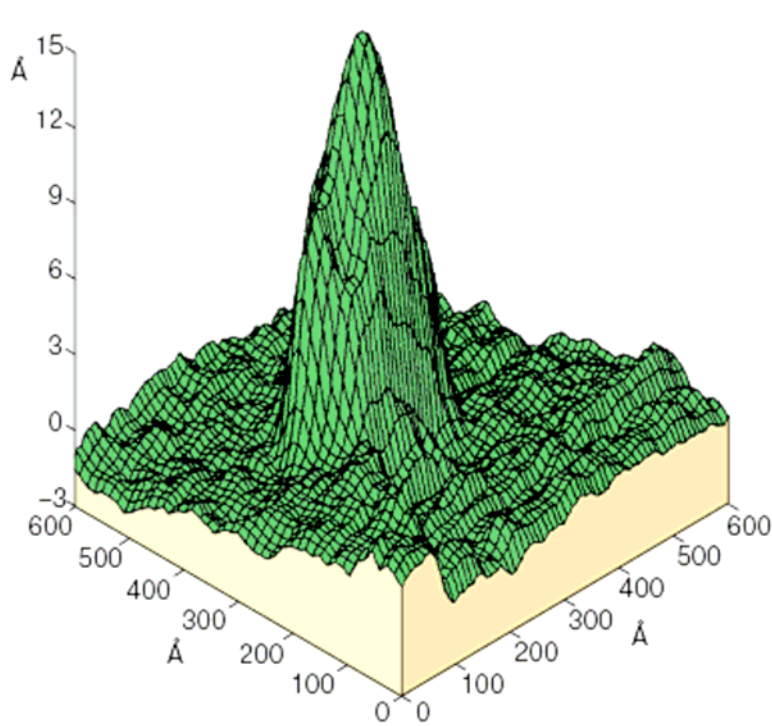


Рис. 15. СТМ-изображение низкоразмерной ванадий-оксидной структуры на поверхности пирографита [14].

Туннельный микроскоп позволил ученым исследовать поверхности на атомном уровне. Однако этот прибор имеет и ряд ограничений. Основанный на туннельном эффекте, он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

В 1986 г в лаборатории цюрихского отделения IBM были созданы микроскопы следующего поколения - атомно-силовые (АСМ). АСМ тоже позволяет исследовать поверхности с атомной точностью, но уже вовсе не

обязательно электропроводящие. Сегодня именно он представляет наибольший интерес для исследователей.

Принцип действия атомно-силового и туннельного микроскопов практически одинаковы, только в отличие от туннельного, атомно-силовой микроскоп основан на использовании сил межатомных связей. На малых расстояниях (около 0,1 нм) между атомами двух тел действуют силы отталкивания (рис. 16б), а на больших – силы притяжения (рис. 16а). Эти силы уравниваются на расстоянии между атомами около 0,2 нм.

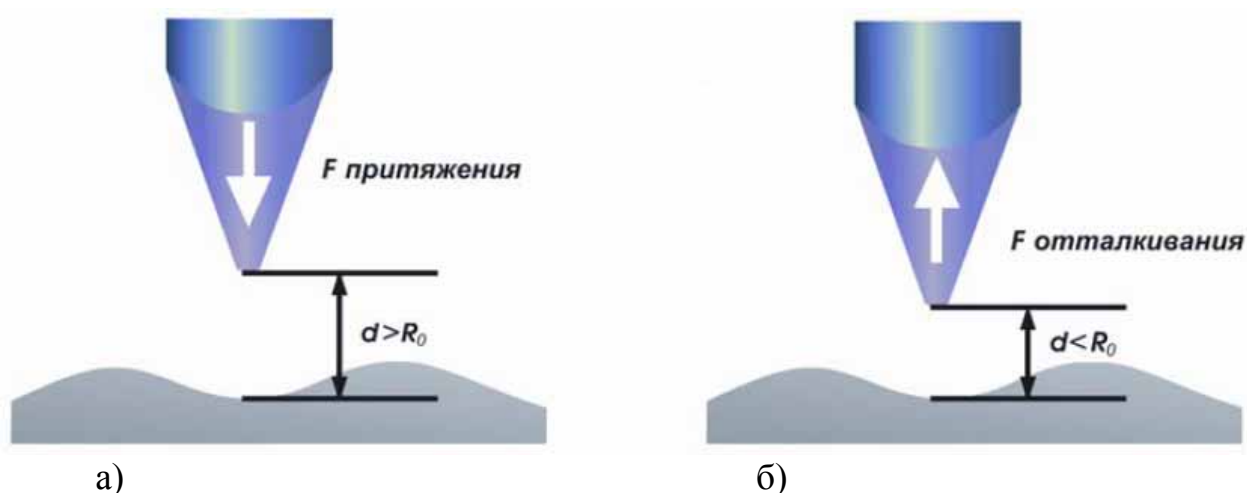


Рис. 16. Принцип действия АСМ: а) притяжение; б) отталкивание.

В сканирующем атомно-силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над нею острие. В качестве зонда в АСМ обычно используется алмазная игла. При изменении силы F , действующей между поверхностью и острием, пружинка, на которой оно закреплено, отклоняется, и это регистрируется датчиком. Величина отклонения упругого элемента (пружинки) несет информацию о рельефе поверхности.

Подобно СТМ в АСМ сканирование поверхности может происходить двумя способами: сканирование кантилевером (держатель зонда) и сканирование подложкой. В первом случае вдоль исследуемой поверхности движется кантилевер, во втором относительно неподвижного кантилевера движется сама подложка.

Поскольку АСМ не требует, чтобы образцы были проводящими, он позволяет исследовать свойства проводников и изоляторов, молекул ДНК и других мягких материалов.

Дальнейшее развитие зондовой микроскопии показало, что изложенный принцип может быть реализован практически для любого вида взаимодействия острия зонда с поверхностью. Это привело к созданию целого ряда различных подвидов микроскопов, носящих общее название –

сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ). Сегодня наиболее известны следующие их разновидности:

- туннельные зонды
- атомно-силовые зонды
- оптические зонды ближнего поля
- магнитные силовые зонды
- электростатические силовые зонды и др.

В конструкции каждого сканирующего зондового микроскопа есть свои особенности. Однако общая схема остается более или менее одинаковой. В состав СЗМ обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные и производит на их основе построение СЗМ-изображения. Кроме того, специальное программное обеспечение позволяет исследователю как угодно манипулировать полученным изображением (масштабировать, поворачивать, строить сечения и т.п.), чтобы проанализировать наблюдаемую картину поверхности.

Сегодня СЗМ являются основными инструментами исследований наноматериалов. Благодаря значительным усовершенствованиям, они позволяют изучать не только топологию (геометрические особенности) исследуемых объектов, но и массу других характеристик: магнитные и электрические свойства, твердость, однородность состава и др. и все это с нанометровым разрешением.

Кроме определения различных параметров, современные СЗМ позволяют манипулировать нанообъектами, обеспечивать захват отдельных атомов и перенос их в новую позицию, производить атомарную сборку проводников шириной в один атом, придавая тем самым поверхностям различных предметов новые нужные качества.

В качестве примера на рис.17 показано строительство “квантового загона” (окружности радиуса 7.1 нм, состоящей из 48 атомов железа на поверхности меди) [28]. Квантовый загон действует как двумерная яма цилиндрической формы для электронов поверхности. Круговые волны, видимые на СТМ-изображении внутри загона, - это стоячие электронные волны, существование которых предсказывает решение уравнения Шредингера для таких граничных условий.

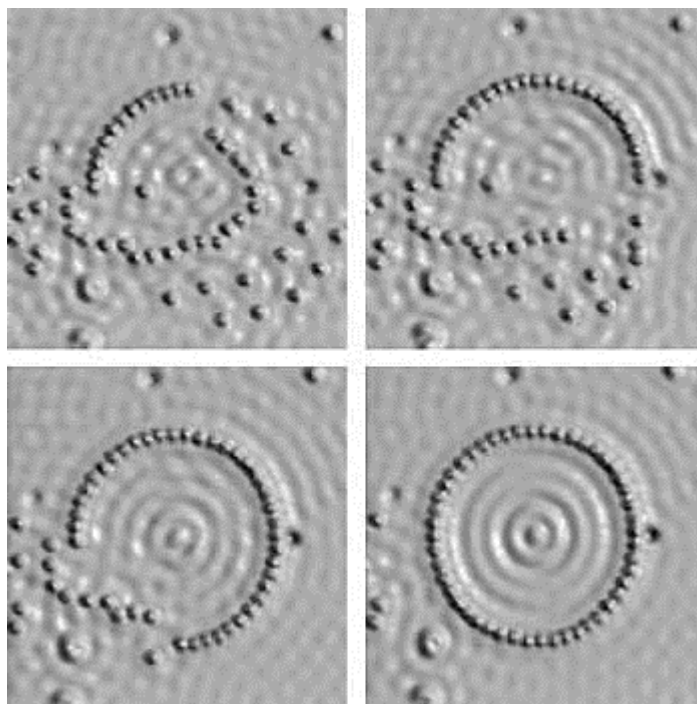


Рис.17. Набор последовательных СТМ-изображений, которые иллюстрируют процесс формирования “квантового загона” из 48 атомов Fe, адсорбированных на поверхности Cu(111) [28].

Хотя приведенный пример достаточно эффектен, но необходимо отметить, что для формирования даже такой относительно простой наноструктуры требуются часы кропотливой работы оператора СТМ, что совершенно не годится для промышленного производства интегральных схем, где число элементов исчисляется миллионами и даже больше.

3. Способы получения наноматериалов.

Существует два принципиально разных подхода к развитию нанотехнологии. Эти подходы условно принято называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Подход сверху-вниз основан на уменьшении размеров физических тел вплоть до получения объектов с наноразмерными параметрами. Технология снизу-вверх заключается в том, что создаваемый нанообъект "собирается" из индивидуальных атомов, молекул, биологических клеток и т.п. На возможность и перспективность такого подхода впервые указал Ричард Фейман [12] в выступлении на ежегодном собрании Американского физического общества в 1959 г. Практическая реализация технологии снизу-вверх стала возможной с развитием техники зондовой микроскопии, позволившей не только наблюдать нанообъекты с атомным разрешением, но и манипулировать единичными атомами и молекулами. Впервые это удалось сделать сотрудникам лаборатории ИВМ, которые сумели выложить на поверхности монокристалла никеля название своей фирмы (IBM) из 35 атомов ксенона. Такая техника открывает много возможностей для манипуляции на уровне отдельных атомов и молекул, однако методы, основанные на использовании сканирующих зондов, вообще говоря, обладают низкой производительностью и высокой стоимостью.

Создание наноструктур размером порядка 10 нм является сложной технологической задачей, имеющей как практическое, так и фундаментальное значение, поскольку такие структуры образуют мост между классическим и квантово-механическим миром.

Все способы получения систем, содержащих наноразмерные частицы, можно разделить на две группы: методы диспергирования и методы агрегации. Уже сами названия этих двух групп методов указывают на принципиальную противоположность их синтетических стратегий и тактик. В первом случае необходимо тем или иным способом раздробить крупные частицы материала до наноразмеров, затратив при этом значительное количество энергии на резкое увеличение поверхности раздела твердое тело – жидкость (или газ). Так, суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в порошке металлического Ni и имеющих средний размер 0,1 мм, увеличивается в 1000 раз при их диспергировании до размера 100 нм, а сам порошок становится пирофорным, то есть воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения соединения-предшественника (прекурсора) с последующей агрегацией молекул или атомов продукта реакции. Например, при восстановлении водных растворов солей палладия газообразным H_2 атомы металлического Pd быстро собираются в крупные кристаллики, которые оседают на дно реакционного сосуда. Здесь главная задача состоит в том, чтобы найти способ, позволяющий частицам продукта расти только до наноразмеров. Однако, как нетрудно видеть, у этих двух различных способов получения ультрадисперсных частиц материала есть

один общий термодинамический враг – большой избыток поверхностной свободной энергии, который и является движущей силой самопроизвольного, если не предпринять соответствующих мер, укрупнения наночастиц с потерей их уникальных свойств, как это наглядно иллюстрирует рис. 18.

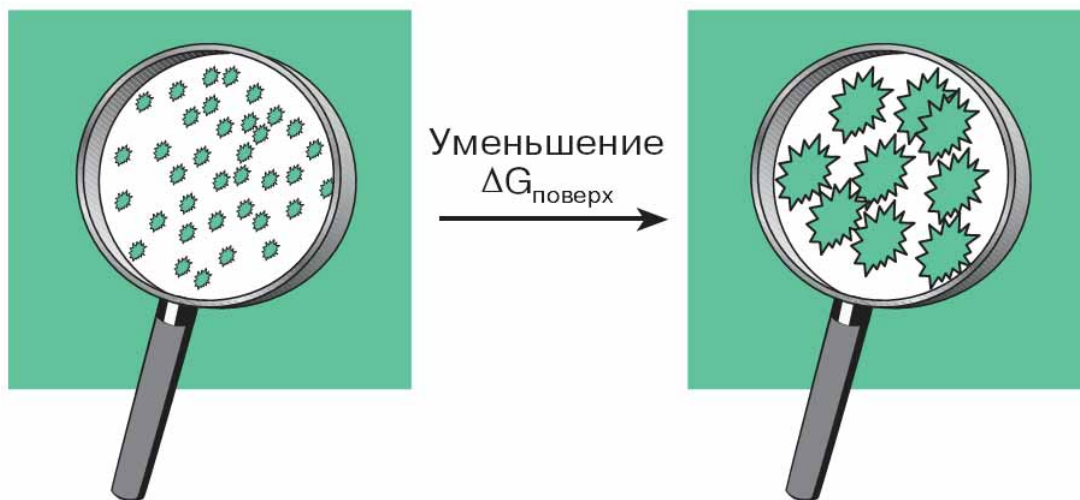


Рис.18. Термодинамическая нестабильность наночастиц. Движущей силой процесса самопроизвольной агрегации этих частиц является огромный избыток поверхностной свободной энергии, который резко снижается при их укрупнении.

Имеется ряд способов, позволяющих полностью или частично предотвратить агрегацию частиц. Например, использование веществ-дисперсантов, которые вводятся в среду, содержащую наночастицы, или применение так называемой матричной изоляции наночастиц в пористых телах и др.

Основой создания или получения многих конструкционных и функциональных наноматериалов являются ультрадисперсные порошки (УДП) [11,20,29-32]. Нанопорошки можно рассматривать как самостоятельные объекты исследования и как сырье для получения консолидированных наноматериалов. Условно все методы получения нанопорошков можно разделить на физические, химические, и различные их комбинации. К физическим способам синтеза наночастиц принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв, механическое диспергирование в его различных вариантах и др. Такое различие методов является относительно условным, но отражает особенности получения наночастиц и наноматериалов: путем укрупнения отдельных атомов (подход «снизу») или различные варианты диспергирования и агрегации (подход «сверху»). Принципиально важно, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых путем диспергирования и построением из атомов, может различаться. При диспергировании компактных материалов до наноразмеров, в получаемых частицах, как правило, сохраняется структура исходного образца. Частицы,

образованные путем агрегации атомов, могут иметь другое пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру. Например, у частиц размером 3-4 нм может наблюдаться уменьшение постоянной решетки.

Кратко рассмотрим некоторые методы получения нанопорошков, которые, с нашей точки зрения, являются наиболее востребованными.

Одним из самых простых на первый взгляд является метод механического помола или диспергирования в твердой фазе, который осуществляется обычно с помощью шаровых или планетарных мельниц [20,31]. Этот способ получения УДП является как бы способом «двойного применения». Как самостоятельный технологический этап он нашел широкое применение в порошковой металлургии, а как промежуточный – является ступенькой к получению других наночастиц иными методами. Так, механохимическим синтезом получают интерметаллические соединения (твердые растворы) многих бинарных систем. Этот способ наиболее перспективен при синтезе нанокompозитов, нанокристаллических порошков сложных оксидов и оксидов рассеянных элементов с размером частиц 30–70 нм, которые, в свою очередь, состоят из блоков, не превышающих 1–3 нм.

Далеко не ординарны методы получения нанопорошков с помощью взрывов. Одним из наиболее производительных и экономичных из них является электрический взрыв проводников с последующей конденсацией продуктов взрыва в инертной атмосфере или в специально созданной газовой среде. Исследование такого способа показало, что с его помощью можно получать УДП Al_2O_3 , где будут преобладать частицы размером меньше 3 нм. Другим, поистине уникальным инструментом для формирования вещества в ультрадисперсном состоянии, являются взрывные методы, позволяющие создавать высокие термодинамические параметры (температуру, давление и т.д.) за короткое время. Его сущность заключается в том, что исходный продукт подвергают ударно-волновому сжатию и нагреву, а затем полученные в результате взрыва частицы разлетаются и, взаимодействуя с окружающей газовой средой, быстро охлаждаясь, образуют УД-порошок заданного состава. Так синтезируют наночастицы Al, Mg, Ti, Zr, Zn с размером зерна от 5 до 10 нм.

Для получения нанокристаллических порошков, в частности металлов, довольно часто используют модифицированные методы осаждения из паровой фазы. При этом преобразование твердого материала в порошкообразное состояние происходит без изменения его химического состава. Для испарения материала используют ионно-плазменные, электронно-лучевые, лазерные потоки энергии, термонагреватели. Осажденный на подложке материал собирается и компактируется под высоким давлением. Конденсация порошков может осуществляться в вакууме или в среде инертного газа. Степень дисперсности порошков зависит от многих параметров и, прежде всего, от температуры подложки. Снижение температуры подложки до азотных и ниже препятствует агломерации порошков, повышает степень их дисперсности. На рис. 19

приведена схема установки, разработанной американской фирмой «Nanophas Technologies Corp.» для синтеза объемных нанокompозиционных материалов.

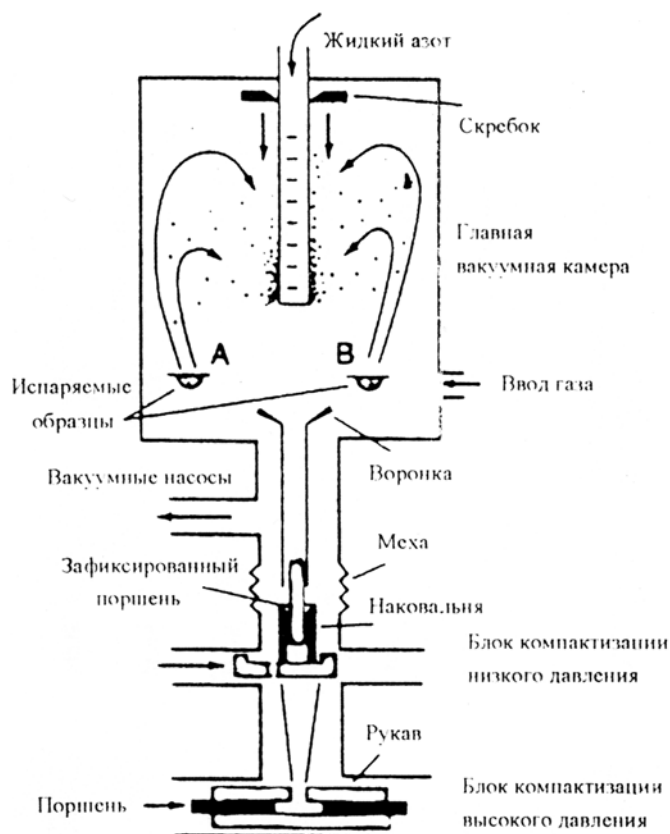


Рис. 19. Схема установки с криоконденсацией для получения нанокompозитов [1].

Металлы (один или несколько) испаряются в вакууме и концентрируются на подложку, охлаждаемую жидким азотом. Конденсат с подложки периодически удаляется специальным устройством и перемещается в блоки для компактизации. Конденсат спрессовывают при низком и высоком давлении и превращают в консолидированный в вакууме нанокompозит

Существует целый ряд получения УДП химическими методами, которыми в результате химических реакций производят материал в порошкообразной форме: осаждение из жидкой и газообразной фаз, термическая диссоциация неустойчивых соединений, восстановление окислов и др.[1,31,33]. В последнее время с целью повышения дисперсности порошков и предотвращения их агломерации химические методы применяются с одновременным использованием высокоэнергетических физических воздействий (СВЧ-нагрев, обработка импульсным магнитным полем (ИМП), воздействие ультразвуком). [20,30,31] Использование СВЧ-нагрева и ИМП совместно с правильным выбором температуры позволяет получить слабоагломерованный порошок диоксида циркония и другие оксиды переходных металлов с размерами частиц 1-30 нм [30,31].

Из группы т.н. комбинированных методов синтеза следует выделить плазмохимический синтез и синтез в дуговом разряде. Плазмохимический синтез осуществляется на дуговых плазмотронах – устройствах, где дуга, нагревающая поток обдуваемого ею газа до нескольких тысяч градусов, горит между анодом и катодом. Причем газ может быть самого разного состава – как инертного, так и любого, наперед заданного. Суть метода заключается в том, что если в этот, нагретый до очень высокой температуры, газ поместить нужный материал, вплоть до самых тугоплавких (вольфрам, тантал и т.д.), то с ним начинают происходить разные, сначала химические, а затем физические превращения, в частности конденсация. Все это происходит за чрезвычайно короткое время – сотые и даже тысячные доли секунды. При этом возникает резкий перепад температур, до 10^5 – 10^7 градусов в секунду. В результате материал очень быстро охлаждается и кристаллизуется. Причем можно создать такие условия, что эта кристаллизация будет происходить в виде наночастиц. Таким способом можно получить широчайший спектр материалов с размером частиц от 10 до 100 нм. Вообще существует более полутора десятков методов получения нанопорошков, но этот способ отличается высокой производительностью, и, кроме того, с его помощью можно получать очень широкий спектр материалов, причем такие, которые по-другому получить просто невозможно, в частности, тугоплавкие металлы и соединения (в том числе твердые сплавы).

Весьма прогрессивным комбинированным методом синтеза является химическая конденсация из пара (CVD), в котором исходные реагенты испаряют и пары смешивают, а уже в паровой фазе происходит химическая реакция, сопровождающаяся конденсацией целевой фазы в высокодисперсном состоянии [20].

Ультрадисперсные порошки – это, прежде всего, исходное сырье для получения консолидированных наноструктурных материалов определенной формы с заданными функциональными свойствами, предназначенных для практического использования. По существующим технологиям нанопорошки (или их различные смеси) прессуют, а затем спекают. Консолидация нанодисперсных порошков может осуществляться различными методами, в которых используются высокие температуры и дополнительные внешние воздействия [4,20]. К наиболее распространенным методам следует отнести горячее прессование, динамическое прессование, экструзию при высоких давлениях, электроразрядное спекание, спекание в ударных волнах и др. Однако традиционные методы консолидации порошков не всегда являются приемлемыми для нанопорошков. В процессах компактирования нанопорошков необходимо обеспечить максимальную плотность, минимальную пористость, и сохранить у конечного материала нанокристаллическую структуру. Эта задача в физическом и материаловедческом отношении является противоречивой. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности,

форма частиц, способ прессования. Для сохранения малого размера наночастиц в наноструктурах, предпочтительнее использовать низкие температуры, высокие давления и скорости деформации. В ряде случаев понижение температуры спекания достигается за счет введения в шихту модифицирующих добавок [31]. Для эффективной консолидации наноструктур успешно применяется магнитно-импульсный метод [20]. В этом случае прессование осуществляется под действием импульсных волн сжатия за счет быстрого выделения энергии при трении наночастиц в процессе упаковки. Магнитно-импульсное прессование позволяет генерировать импульсные волны сжатия с давлением до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд, что приводит к более высокой плотности наноматериалов.

Одним из способов получения наноструктурных материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [34-35]. Метод ИПД позволяет формировать в монолитных металлах и сплавах наноструктурные состояния. Обычные методы деформации – прокатка, волочение, прессование и др. – в конечном счете приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна. Нетрадиционные методы деформации – кручение под гидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, знакопеременный изгиб – позволяют деформировать заготовку без изменения сечения и формы, достигать высоких степеней деформации и измельчения зерна. Обычно ИПД проводят при относительно низких температурах (ниже $0,3 \div 0,4 T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления материала) в условиях высоких приложенных напряжений. Под действием ИПД формируется наноструктура с очень высокой плотностью дислокаций ($\sim 10^{12} \div 10^{14} \text{ см}^{-2}$), которые в основном сосредоточены на границах раздела. Ширина границ может колебаться от 2 до 10 нм. К настоящему времени нано- и субмикроскопическая структура в ходе ИПД получена в Al, Fe, Mg, W, Ni, Ti и в различных сплавах.

Основным недостатком наноструктурных материалов, полученных методом ИПД, является нестабильность их структуры при нагреве. Так, температура их рекристаллизации оказывается существенно ниже температуры рекристаллизации чистых металлов, а скорость роста зерен в процессе кристаллизации может быть аномально высокой.

Наноструктурные материалы могут быть получены из аморфных сплавов или нестехиометрических металлических материалов с высокой плотностью дефектов посредством низкотемпературного отжига [4,33]. На уменьшение размеров нанокристаллитов благоприятно влияет предварительная деформация аморфных сплавов, что позволяет получать наноструктуры с размерами частиц $4 \div 5$ нм [4].

Нанопорошки в основном предназначены для создания объемных материалов с нанокристаллической структурой. В ряду наноматериалов большое место занимают материалы на основе пленок, имеющие нанометровые размеры хотя бы в одном измерении. Тонкопленочные наноразмерные структуры играют значительную роль в создании таких

высокодисперсных систем, как адсорбенты и катализаторы, наполнители композиционных материалов, мембранные системы и др [20]. В последнее время интерес к поверхностным наноструктурам значительно возрос в связи с перспективами использования их в микро-, опто- и акустоэлектронике. Выделилось новое перспективное направление электроники – наноэлектроника, использующая в работе приборов низкоразмерные структуры с квантовыми эффектами [37]. Более подробно об использовании подобных материалов будет сказано в следующих разделах, а здесь мы кратко остановимся на основных методах получения тонкопленочных наноразмерных структур.

В технологиях создания поверхностных наноструктур преобладают эпитаксиальные методы – ориентированное наращивание тонких пленок на монокристаллических подложках. В настоящее время наиболее распространенными способами их получения являются молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ – Molecular Beam Epitaxy) и методика осаждения пленок из металло-органических соединений (MOVPE – Metalorganic Vapor Phase Epitaxy), известная также как МОС-гидридная технология [37-40].

МВЕ – это процесс испарения и конденсации вещества из молекулярных или атомных пучков в сверхвысоком вакууме ($P < 10^{-7}$ Па). Фактически МВЕ представляет собой усовершенствование обычного способа напыления металлических пленок испарением в вакууме.

Физические принципы работы МВЕ схематически представлены на рис. 20 [37].

состав остаточных газов и паровой фазы, так и основные параметры формируемой структуры: структурное совершенство, фазовый состав, толщина и др.

Метод МВЕ характеризуется точностью и управляемостью, позволяет создавать качественные, разнообразные пленочные структуры наноразмерного диапазона. Основным недостатком МВЕ – малая производительность и высокая стоимость.

Методом, альтернативным МВЕ, является метод газовой эпитаксии из металлоорганических соединений (MOVPE). Металлоорганические соединения образуют широкий класс веществ, имеющих химические связи металл-углерод или металл-углерод-кислород, а также координационные соединения металлов и органических молекул. Соединения, представляющие интерес для получения пленочных наноструктур, могут находиться как в твердом, так и в жидком состояниях. Соединения переносятся в зону реакции с помощью газа носителя, например молекулярного водорода, и образующиеся газообразные реагенты пиролизически (под действием высокой температуры) разлагаются у поверхности подложки, выделяя пленкообразующие компоненты. Принципиальная схема одного из типов MOVPE-установки показана на рис. 21 [37].

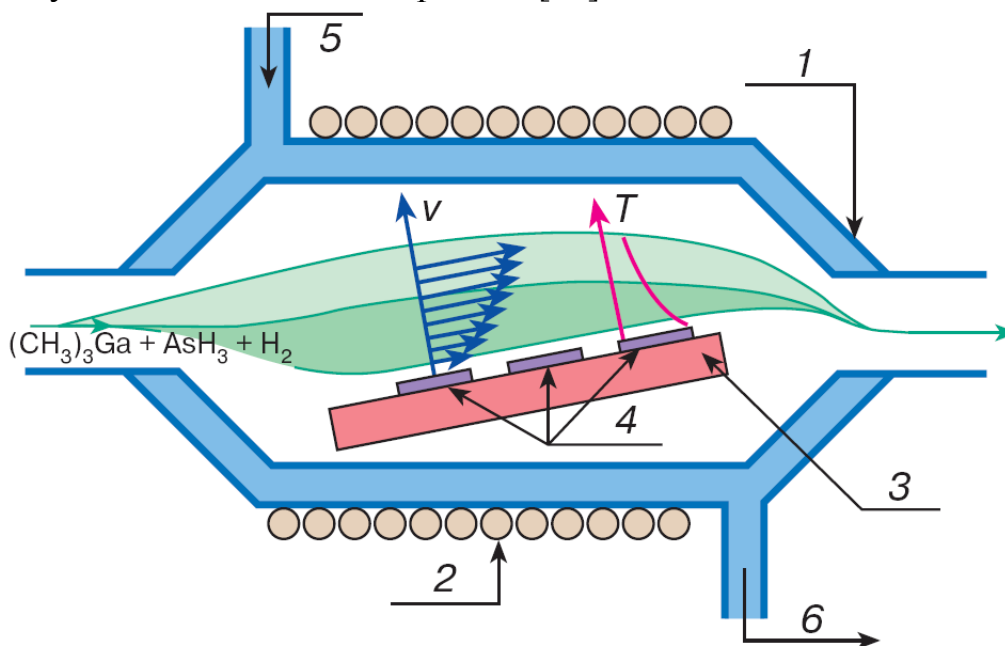


Рис.21. Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для MOVPE: 1 - кварцевый корпус, 2 - катушка ВЧ-генератора для нагревания подложки, 3 - блок нагревания, 4 - подложки, 5 - водяное охлаждение (впуск), 6 - водяное охлаждение (выпуск). Схематически показано распределение скоростей v и температуры T в газовом потоке в диффузионном слое вблизи подложки.

При выращивании тонких слоев методом MOVPE контроль параметров пленок непосредственно в процессе синтеза неприменим, т.к. используются

достаточно агрессивные газовые среды. MOVPE технология успешно конкурирует с MBE технологией вследствие своей простоты и более высокой производительности, но эта технология дает более расплывчатые профили изменения состава и легирования.

Определенной альтернативой выше рассмотренным методам может быть химическая сборка поверхностных структур [41].

Метод химической сборки (ХС) и его разновидности – метод молекулярного наслаивания (МН) и атомно-слоевая эпитаксия (АСЭ) – явились результатом поиска принципиально новых методов синтеза ультратонких слоев. Они основаны на образовании поверхностных химических соединений при хемосорбции компонентов из газовой фазы и являются новыми так называемыми циклично-дискретными процессами. Благодаря возможности реализовать практически монослойную хемосорбцию компонентов формирование кристаллических структур происходит по слоевому механизму, то есть без образования трехмерных зародышей. Это позволяет получать сплошные пленки при толщинах в несколько монослоев вещества (менее 1 нм). Используют этот метод в основном для синтеза наноструктур бинарных соединений.

Основная особенность ХС заключается в том, что процесс формирования слоя контролируется не термодинамикой фазовых переходов, а термодинамикой макрореагентов, участвующих в химических реакциях. Данный метод позволяет синтезировать наноструктуры на поверхности твердых тел путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Благодаря малой энергии активации поверхностных реакций ХС обычно проводят при сравнительно низких температурах (25-400°C), что позволяет получать многослойные структуры с резкими границами по составу. Аппаратурным оформлением метода ХС может быть упрощенный вариант MBE, т.к. не требуется сверхвысокого вакуума. Недостатками ХС являются ограниченный круг реакционноспособных веществ и низкая скорость процесса.

4. Виды наноматериалов, их свойства и применение

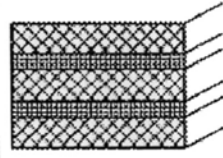
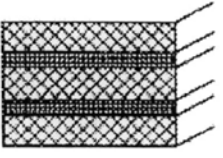
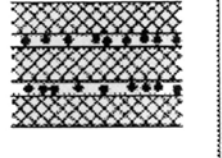
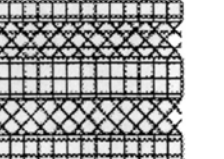


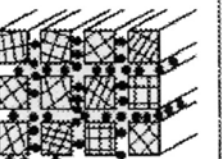
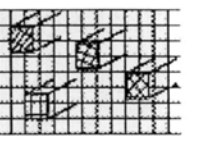
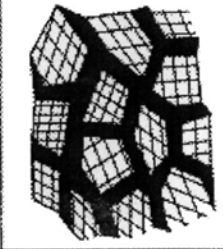

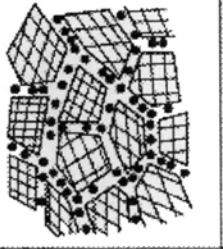
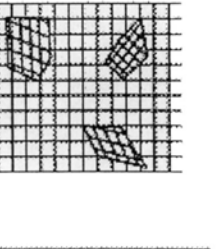
Как отмечалось ранее, можно выделить в основном четыре группы технологических методов получения консолидированных НМ: порошковая металлургия, интенсивная пластическая деформация, кристаллизация из аморфного состояния и пленочная технология. Классификация эта довольно условная и резкой границы между этими методами не всегда можно провести.

НМ можно классифицировать по химическому составу, форме кристаллитов и расположению границ раздела. Один из вариантов подобной классификации был предложен Глейтером и показан в табл. 2.

Таблица 2.

Классификация НМ по составу, распределению и форме структурных составляющих [13]

Классификация наноматериалов по структуре

Форма кристаллитов	Химический состав кристаллитов			
	Состав кристаллитов и границ раздела одинаковый	Состав кристаллитов различен	Состав границ и кристаллитов различен	Кристаллиты диспергированы в матрице различного состава
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Как видно, предлагаются четыре разновидности НМ по химическому составу и распределению структурных особенностей (однофазные, многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные композиции) и три категории форм структуры (слоистая, столбчатая и равноосная). В действительности, разнообразие структурных типов может быть больше за счет смешанных вариантов. Наиболее простой вариант – это, когда химический состав нанокристаллитов и границ зерен одинаков. Например, чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой. Вторая группа представляет НМ с нанокристаллитами

различного химического состава, в частности, многослойные структуры. Для материалов третьей группы химический состав зерен и границ различен. НМ, в которых наноразмерные компоненты диспергированы в матрице сплава другого химического состава, составляют четвертую группу. В зависимости от структурного и химического состава НМ будут иметь различные свойства и различные области применения.

4.1 Наноматериалы конструкционного и функционального класса.

Наноматериалы конструкционного и функционального назначения на сегодняшний день является одной из наиболее востребованной областью нанотехнологий для решения различных проблем техники [33,42,43]. Основные материалы данного класса – это металлические, керамические, полимерные и композиционные. Для получения наноматериалов в консолидированном виде в основном используется четыре метода: порошковая металлургия (компактирование нанопорошков), кристаллизация из аморфного состояния, интенсивная пластическая деформация и различные методы нанесения наноструктурных покрытий. Исследования по созданию конструкционных наноматериалов, пригодных для широкого практического применения, находятся на начальной стадии развития и требуют использования разнообразных нанотехнологий.

Применимость того или иного материала определяется комплексом свойств, включающим соотношение между прочностью, пластичностью, а также вязкостью. Значительный интерес к объемным наноматериалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства существенно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. В этом плане перспективными являются исследования по усовершенствованию существующих и разработке новых сталей и сплавов с нанокристаллической структурой.

Прирост прочностных свойств сталей и сплавов за последние десятилетия достигался главным образом за счет легирования и изменения фазового состава. В последние годы для улучшения механических характеристик сталей и сплавов стали использоваться и другие подходы, основанные на формировании у материалов микро- и нанокристаллической структуры.

Прочность нанокристаллических материалов при растяжении существенно превышает прочность крупнокристаллических аналогов и при этом сохраняется лучшее соотношение между прочностью и пластичностью (рис.22).

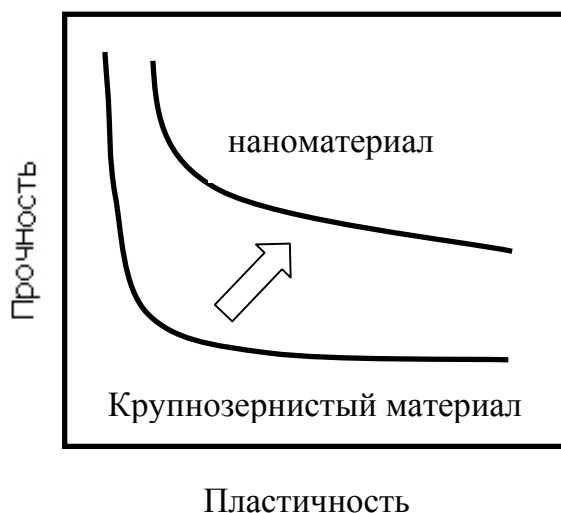


Рис.22. Соотношение между прочностью и пластичностью для крупнокристаллических и нанокристаллических материалов [33].

Для получения в сталях и сплавах нанокристаллической структуры в основном используются методы интенсивной пластической деформации. Например, широко известная нержавеющая аустенитная сталь 12X18H10T после равноканального углового прессования при комнатной температуре с размером зерна 100 нм имеет предел текучести 1340 МПа практически в 6 раз превышающей предел текучести этой стали после термообработки. При этом пластичность сохраняется на достаточно высоком уровне ($\delta=27\%$). Прочность низкоуглеродистых малолегированных сталей с субмикроструктурной структурой при комнатной температуре в 2-2,5 раза выше, чем серийно выпускаемых, при сохранении пластичности и высокой вязкости [33].

В последнее время большое внимание уделяется разработкам т.н. ДУО-сталям, к которым относят стали дисперсионно упрочненные нанокислотными частицами. Такие стали характеризуются повышенными значениями длительной прочности и радиационной стойкости при высоких температурах, что позволяет использовать их в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов нового поколения.

При переходе к наноструктурному состоянию наблюдается улучшение механических характеристик и у различных сплавов. Наноструктурный чистый титан, полученный интенсивной пластической деформацией, имеет более высокие прочностные свойства ($\sigma_B = 1100$ МПа) и близкие значения пластичности по сравнению с широко используемым сплавом Ti-6Al-4V. Титановые сплав типа BT1, BT8 и др. в наноструктурном состоянии (размер зерна ≤ 100 нм) имеют прочностные характеристики в 1,5 ÷ 2 раза выше при сохранении пластичности по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Такая же картина наблюдается и для известного жаропрочного сплава RSR Rene 80 при переходе к субмикроскопической структуре.

Уменьшение размера зерна способствует проявлению сверхпластичности. Например, относительное удлинение до разрушения никеля с размером зерна 35 нм при температуре 420 °С составило около 1000%, а в субмикроструктурном сплаве Al-3%Mg-0,2%Se при температуре 400 °С получено удлинение 2280%. У алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно повышается износостойкость.

В последнее время все более широкое применение находят керамические материалы в наноструктурном состоянии. В широком смысле к керамическим материалам относят класс материалов, получаемых спеканием дисперсных порошков достаточно тугоплавких и хрупких в обычных условиях веществ различной физико-химической природы: оксиды, нитриды, карбиды, бориды, силициды и др. керамические материалы иногда делят на две группы: конструкционную и функциональную. К первой группе относят материалы, используемые для создания механически стойких конструкций и изделий. Ко второй – керамику со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и др. свойствами. Важнейшими компонентами современной керамики являются: оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния; нитриды кремния, бора, алюминия; карбиды тугоплавких металлов, кремния, бора и др.

Применение конструкционной керамики обусловлено такими характеристиками как высокая температура эксплуатации, твердость, прочность, коррозионная стойкость и др. Слабое место керамики – низкая трещиностойкость и пластичность. Для нанокерамики обнаружено повышение пластичности при низких температурах, а при повышенных температурах нанокристаллические материалы могут проявлять свойства сверхпластичности.

Среди конструкционной керамики следует выделить карбиды и нитриды тугоплавких металлов (W, Ti, V, Ta и др.) и сплавов на их основе. Основные области их применения – это износостойкие инструменты и различные детали (сверла, фрезы, прокатные валки, штампы и др.). Объем их производства постоянно возрастает. Так только в 2000 г. было произведено более 12000 тонн субмикроструктурных и нанокристаллических твердых сплавов [33].

Многие материалы конструкционного назначения базируются на основе оксидной нанокерамики, в частности на основе ZrO₂, Al₂O₃, V₂O₃, TiO₂ и др. Среди оксидной нанокерамики особое место занимает диоксид циркония. Нанокерамика на основе ZrO₂ обеспечивает высокую стойкость изделия в агрессивных средах, имеет повышенную жаропрочность, износостойкость, термостойкость, стойкость к радиационному воздействию. Так, срок службы плунжеров шахтных насосов из ZrO₂ в десять раз превышает время эксплуатации плунжеров из легированной стали [31].

Нанокерамика из диоксида циркония может способствовать созданию новых альтернативных источников энергии. Уже сейчас создаются топливные элементы с керамическим оксидным электродом (SOFC) из диоксида циркония. Эти элементы позволяют непосредственно превращать

химическую энергию топлива в электрическую с коэффициентом эффективности 50-60 %.

К конструкционным и функциональным наноматериалам можно отнести и многослойные композиты с наноразмерными величинами отдельных слоев. Подобные нанокompозиты получают различными физико-химическими методами осаждения, толщина слоев в которых изменяется от нескольких до десятков нанометров. Многослойный нанокompозит Mo-W толщиной 50 мкм, состоящий из слоев молибдена и вольфрама толщиной 4 нм, имеет твердость и прочность в 15 раз выше по сравнению аналогичными характеристиками соответствующих сплавов. Более высокие значения прочности и характеристики проводимости имеют многослойные нанокompозиты на основе Fe-Al, Fe-Cu с толщиной слоев ~20 нм.

Одно из новых направлений использования наноматериалов – это водородная энергетика, в частности, получение, накопление и хранение водорода. С этой целью разрабатывается ряд новых наноматериалов для решения задачи каталитического преобразования углеводородов в водородосодержащее топливо. Использование материалов с нанокристаллической структурой в качестве катализаторов гетерогенных химических процессов приводит к увеличению каталитической активности 2,5 – 4 раза, что позволяет повысить степень конверсии углеводородного сырья в водородное топливо. Например, на основе системы Ni-Al могут быть изготовлены каталитические покрытия с образованием интерметаллидов Ni₃Al с нанокристаллической структурой и высокой удельной поверхностью (до 10 м²/г), обеспечивающей высокую каталитическую активность катализатора. Испытания показали, что степень конверсии водородного топлива увеличивается до 75%, что 10-15% выше, чем у известных аналогов [42].

Нанокompозиты являются также эффективным материалом для создания конструкций накопителей и хранения водорода. Одним из эффективных материалов-геттеров являются интерметаллиды системы Ti-Al. Дополнительное введение ниобия в систему Ti-Al приводит к повышению адсорбции водорода за счет образования наноразмерных фаз типа Ti₂AlNb с орторомбической решеткой, в результате чего происходит увеличение в пять раз водородопоглощение [43].

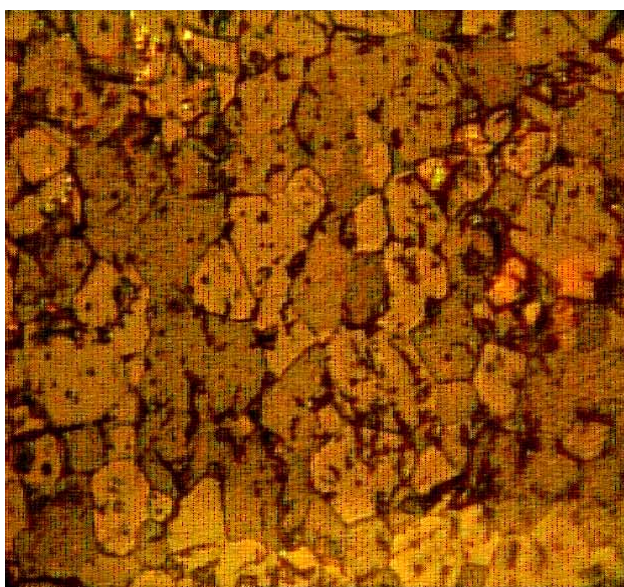
Следует отметить, что в магнитных материалах (например, сплав типа Finemet), с нанокристаллической структурой достигаются наивысшие значения магнитной проницаемости и индукции насыщения. Одно из объяснений возникновения высоких магнитных свойств в нанокристаллических материалах вкратце сводится к следующему. Если размер зерна магнитных включений в материале меньше критического (≤ 100 нм), то их можно считать однодоменными. В этом случае происходит когерентное вращение векторов намагниченности, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Однако при дальнейшем уменьшении размера зерна магнитных частиц происходит уменьшение коэрцитивной силы. Зерно такого размера называют супермагнитным. Наноматериалы подобного магнитного

класса находят применение для создания магнитных экранов, обеспечивающих эффективную защиту от постоянных и переменных внешних магнитных полей [33,42].

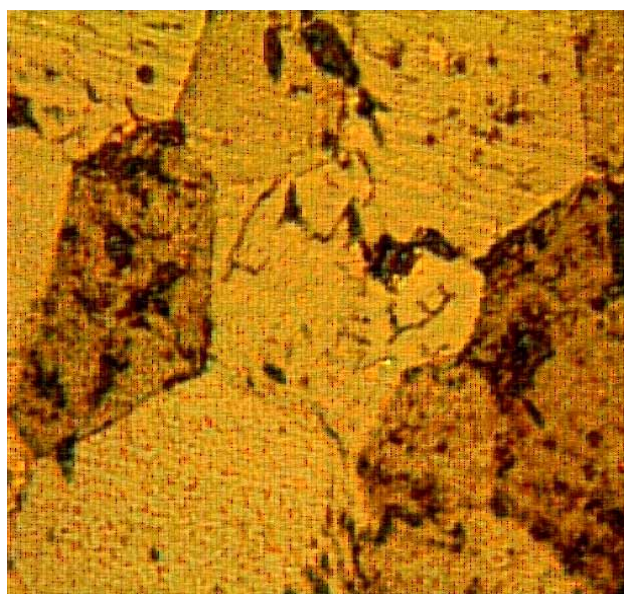
4.2. Нанотехнологии в атомной энергетике

Нанотехнологии для атомной отрасли начали применяться в бывшем СССР уже в 70-80 годы XX столетия [44]. Ученые в то время еще не использовали приставку «нано», хотя разработанные материалы были основаны на качественном изменении свойств при переходе к нанометровому размеру. Можно выделить ряд наиболее важных достижений в этом направлении.

Высокоплотное ядерное топливо с нанодобавками. Одним из условий повышения эффективности работы АЭС является увеличение глубины выгорания ядерного топлива. Опыт показывает, что одним из условий обеспечения глубоких выгораний топлива является создание крупнокристаллических структур ядерного топлива с контролируемой пористостью. Крупнокристаллические структуры ядерного топлива удерживают газообразные и летучие продукты деления, препятствуют транспорту осколков деления по границам зерен, в результате чего существенно снижается повреждаемость оболочки тепловыделяющего элемента. Для достижения крупнокристаллического состояния при прессовании топливной керамики (UO_2 , $(U, Pu)O_2$, $(U, Pu)N$) в нее добавляют ультрадисперсный порошок UO_2 с размерами нанокристаллитов ~ 40 нм [44]. В результате снижается температура спекания топливной керамики, повышается плотность и увеличивается размер зерна (рис. 23)



а)



б)

Рис. 23. Стандартная микроструктура (а) и микроструктура ядерного топлива, полученная с использованием нанодобавок (б) [44].

Активация процессов спекания за счет нанодобавок может явиться одним из направлений создания технологии новых видов уран-плутониевых оксидов и нитридов ядерного топлива для инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

Нанодисперсные ДУО-стали. Увеличение эффективности работы и срока службы перспективных реакторов на быстрых нейтронах требует, прежде всего, повышения степени выгорания топлива до 18-20% без снижения параметров теплоносителя. Это в свою очередь предъявляет повышенные требования к материалам оболочек тепловыделяющих элементов, которые должны удовлетворять следующим характеристикам [44,47]:

- иметь высокий предел прочности и низкую ползучесть при температурах до 700°C;
- обладать высоким сопротивлением коррозии по отношению к теплоносителям при повышенных температурах и химическую совместимость с топливом;
- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению.

Один из путей решения данной проблемы – это упрочнение нового класса ферритно-мартенситных сталей частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали). Данное направление интенсивно развивается в странах, имеющих развитую инфраструктуру атомной энергетики (Россия, США, Япония, Китай, Франция и др.).

В России разработан ряд ДУО ферритно-мартенситных сталей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, в том числе и на основе стали ЭП-450 (Fe-13Cr-2Mo-Nb-V-B-O,12C), которая используется в качестве штатного материала тепловыделяющих сборок реактора БН-600 [44-46]. Некоторые результаты высокотемпературных испытаний сталей ЭП-450 и ЭП-450 ДУО представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний сталей ЭП-450 и ЭП-450 ДУО

T, °C	σ , МПа	Тип материала	Время до разрушения, ч
650	140	Стали по ТУ	392
		ДУО-сталь	нет разрушений образцов, испытания остановлены после 3000 ч
700	120	Сталь по ТУ	2.3
		ДУО-сталь	187

Сталь ЭП-450 ДУО содержит до 0,5% мас. оксида иттрия, расположенного внутри зерен в виде частиц с размерами 5-10 нм. Термическая ползучесть стали ЭП-450 ДУО при температурах 650-700°C значительно ниже по сравнению с обычной сталью (рис. 2) [45,46]. Наилучшие характеристики по сопротивлению ползучести достигаются при

образовании максимального количества равномерно распределенных нанокластеров размером 1-2 нм. Опытные трубные заготовки из стали ЭП-450 ДУО показали увеличение до 10 раз временных характеристик жаропрочности и высокую радиационную стойкость.

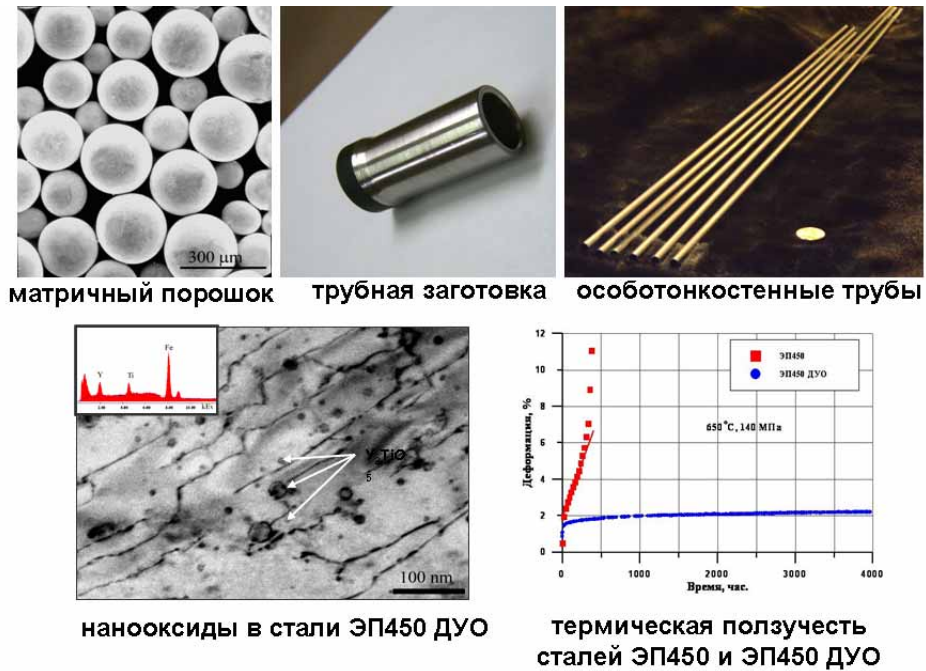


Рис. 24. Наноструктурированные дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали [46].

В Японии проведены предварительные исследования жаропрочных свойств и радиационной стойкости высокохромистых ДУО-сталей с содержанием 0,37% мас. нанооксидных частиц V_2O_5 с размерами ~ 5 нм [47]. Некоторые результаты исследований показаны на рис. 25.

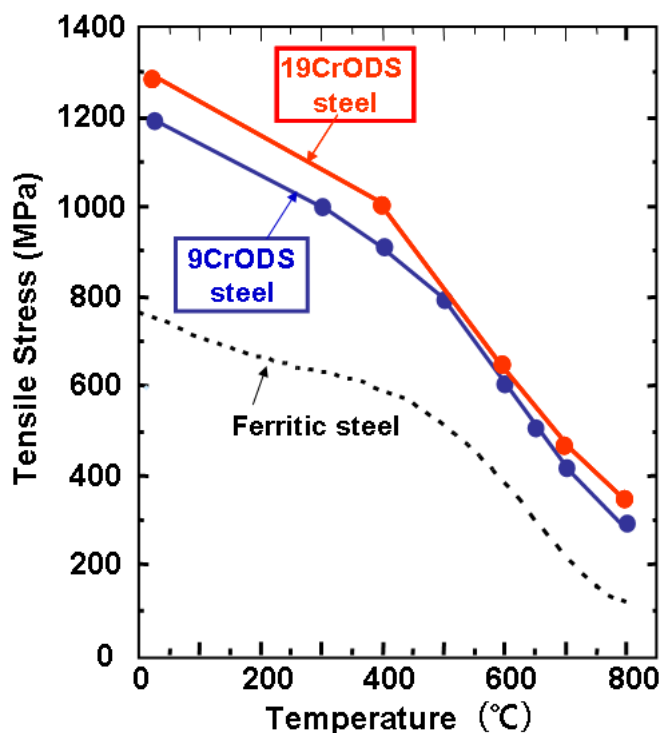


Рис. 25. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры ДУО-сталей и обычной стали [47].

Видно, что предел прочности ДУО-сталей при 700°C более чем в два раза выше стали с обычной структурой, а предел длительной прочности при 700°C за 10000 часов составляет 120 МПа. Исследования радиационного воздействия не показали проявления охрупчивания у ДУО-сталей после облучения (рис. 26).

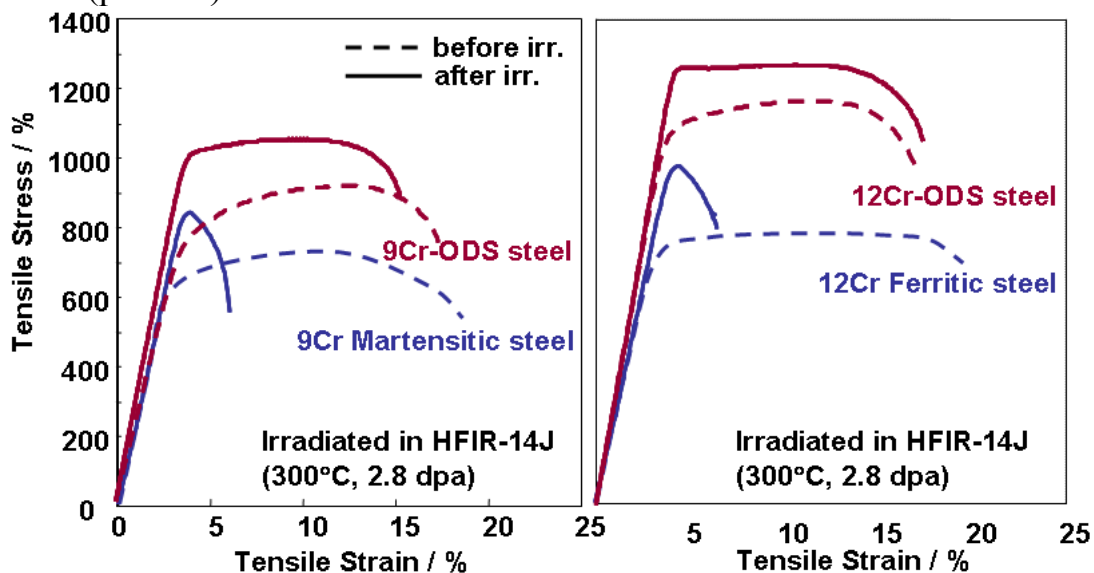


Рис. 26. Влияние радиационного облучения на кривые растяжения ДУО-сталей и обычных сталей [47].

Впечатляющие характеристики ДУО-сталей как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости, заставляют исследователей задумываться об использовании подобных сталей в термоядерной энергетике

в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора [48]. Микроструктурные исследования [45] ДУО-сталей после радиационного воздействия показали, что облучение приводит к гетерогенному распределению дислокационных петель и повышению их плотности. С увеличением дозы облучения уменьшаются плотность и размер оксидных включений, увеличивается их растворимость в матрице.

Предполагается, что основные механизмы влияния нанооксидных частиц на свойства ДУО-сталей проявляются в следующем:

- нанооксидные частицы способствуют более однородному формированию и равномерному распределению Cr_2O_3 в сталях, что увеличивает их коррозионную стойкость;

- подавляют фазовый распад, что тормозит эффекты охрупчивания в результате старения;

- затормаживают движение дислокаций, что приводит к упрочнению ДУО-сталей.

В результате увеличивается сопротивление коррозии, повышаются высокотемпературная прочность и радиационная стойкость сталей.

У некоторых материалов реакторного назначения обнаружен новый эффект – формирование после облучения упорядоченной наноструктуры из новых фаз с периодом в несколько нанометров [44]. В результате, в отличие от обычной деградации свойств конструкционных материалов, связанной с появлением хрупкости при радиационном воздействии, облучение этих сплавов приводит к увеличению характеристик прочности при сохранении вязкости при высокодозном облучении. Сплавы подобного класса уже используются для особо ответственных элементов ядерных реакторов.

Обнаруженное явление может явиться началом развития нового направления радиационного материаловедения – создание конструкционных материалов, «положительно» реагирующих на фактор радиационного воздействия.

Наномембраны, нанофильтры. Металлические объемные нанофильтры перспективны для использования в системах водоподготовки и очистки теплоносителя реакторов АЭС. Наномембраны, нанофильтры, нанокатализаторы используются в технологиях обращения с ОЯТ и РАО, в системах водоподготовки и очистки теплоносителей, дожигания радиолитического водорода и др. целей. Опытные-промышленные установки с использованием нанофильтрации используются в России для дожигания водорода в системах водородной безопасности АЭС, для переработки жидких радиоактивных отходов, очистки газов от радиоактивных аэрозолей, тонкой очистки воздуха и технологических газов [44-46].

Наноструктурные сверхпроводники. Разработка сверхпроводящих материалов является, по-видимому, единственным примером разработки, изначальной целью которой явилось получение объемных наноструктурированных материалов. В результате перехода к нанометрическим структурам удалось в несколько раз увеличить

токонесущую способность сверхпроводников, что позволило создать мощные магнитные системы и экономить при этом до 30% электроэнергии. Мощные магнитные поля, удерживающие плазму в термоядерных реакторах, создаются сверхпроводящими системами. Примеры структур сверхпроводящих наноконкомпозитов показаны на рис. 27. Ставится задача по разработке сверхпроводящего наноструктурированного кабеля нового поколения, работающего в области азотных температур.

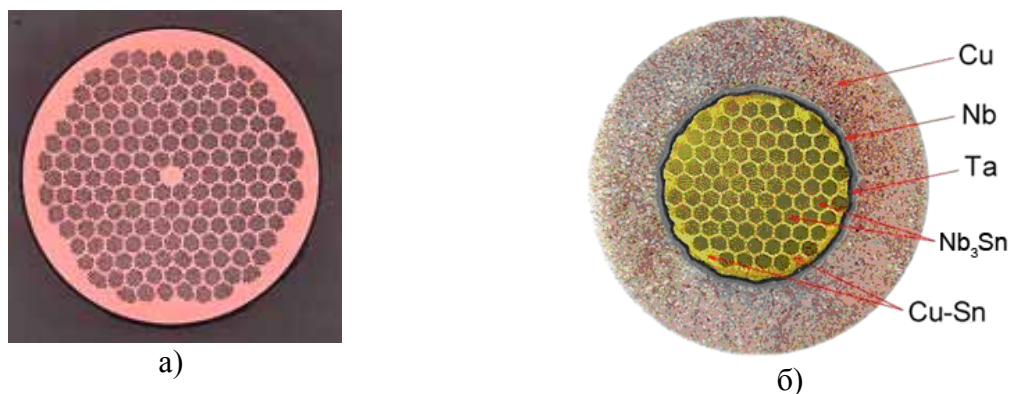


Рис. 27. Сверхпроводящие наноструктурированные материалы для термоядерной энергетики [44].

а) Nb-Ti сверхпроводник. Диаметр провода 0,85 мм, размер выделений титана в волокнах 10-50 нм; б) Nb₃Sn сверхпроводник. Комплекс свойств достигается при размере кристаллитов 20-30 нм.

Следует отметить, что переход к наноструктурному состоянию позволяет получить сверхпрочные и высокопроводящие материалы, способные работать в экстремальных условиях (сильные импульсные магнитные поля, высокие механические нагрузки и пр.). Так, наноконпозиционные проводники на основе сплавов Cr-Nb имеют прочность стали при электропроводности, близкой к меди.

4.3. Наноразмерные гетероструктуры

Полупроводниковые гетероструктуры являются основой многочисленных исследований фундаментальных физических свойств, а также разнообразных приборных приложений [1,7,11].

Гетероструктура – полупроводниковая структура, образуемая в результате контакта двух полупроводников разных по химическому составу и физическим свойствам. Основным элементом гетероструктуры – гетеропереход, представляющий собой контакт двух химически различных материалов, при котором кристаллическая решетка одного материала без нарушения периодичности переходит в решетку другого материала. На гетеропереходе происходит скачкообразное изменение свойств материала: эффективной массы, ширины запрещенной зоны, положение краев валентной

зоны и зоны проводимости, упругих и фононных характеристик и т.д. Практически с каждым из перечисленных свойств связаны конкретные приборные применения гетероструктур.

При переходе к наноразмерной шкале скачки зон на гетеропереходах можно использовать для ограничения движения носителей заряда и в этом случае определяющую роль будут играть размерные квантовые эффекты, т.е. будет иметь место размерное квантование. При уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба на гетеропереходах возникают композиции из объектов с квантовыми ямами, нитями (проволоками), точками. *Квантовая яма* – это объект, в котором движение носителей заряда ограничено в одном направлении и носители заряда являются двумерными. Основные физические явления в квантовых ямах: размерное квантование электронного спектра, квантовый эффект Холла (целочисленный и дробный). *Квантовая нить* – объект, в котором движение носителей заряда ограничено уже в двух направлениях и носители заряда считаются одномерными. Основные физические явления в квантовых нитях: квантование проводимости, сильно коррелированный электронный транспорт. *Квантовая точка* является квазиульмерной структурой, в которой движение носителей заряда ограничено во всех трех направлениях. Квантовая точка обладает полностью дискретным энергетическим спектром (рис. 28).

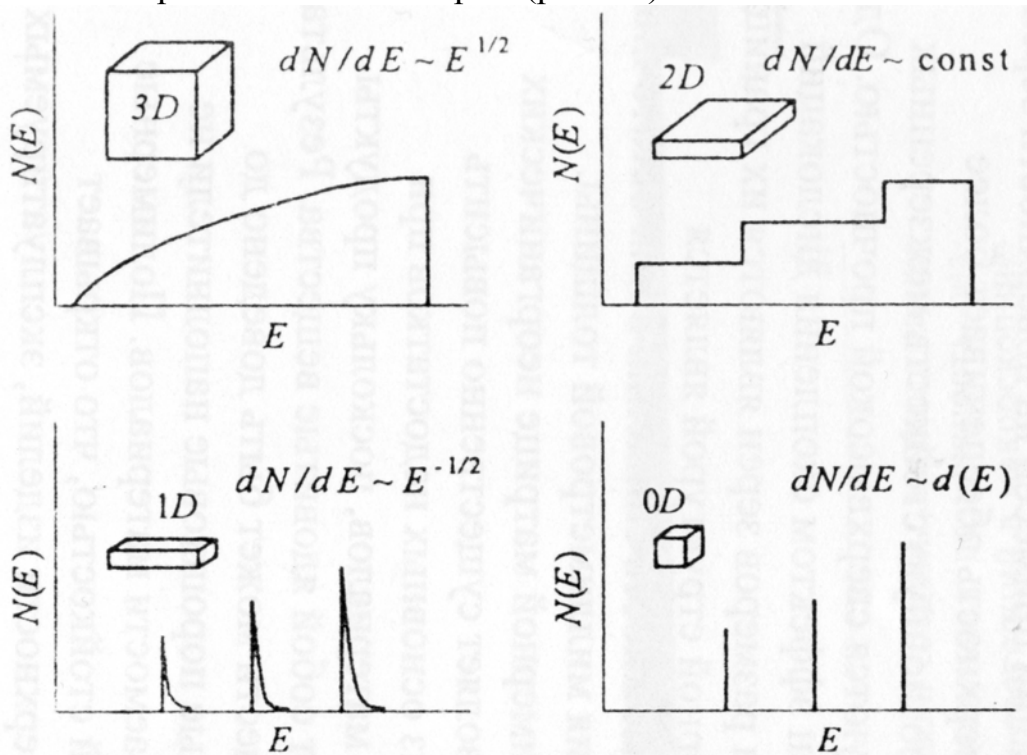


Рис. 28. Плотность состояний $N(E)$ для носителей заряда как функция размерности полупроводника: (3D) трехмерный полупроводник, (2D) квантовая яма, (1D) квантовая проволока, (0D) квантовая точка.

Квантовую точку иногда называют «искусственным» атомом или «сверхатомом». Размеры квантовых точек имеют порядок нескольких

нанометров. Подобно настоящему атому, квантовая точка может содержать один или несколько свободных электронов. Квантовые точки реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материалов наиболее выражена.

Одно из интересных свойств квантовых точек – то, что значение ширины их запрещенного энергетического слоя намного больше, чем то же в макроскопическом материале. Причем, чем меньше квантовая точка, тем больше ширина запрещенной зоны (E). Например, для массивного арсенида галлия $E=1,52$ эВ, для квантовой точки из 933 молекул арсенида галлия $E=2,8$ эВ, а у такой же квантовой точки, состоящей из 465 молекул, $E=3,2$ эВ [49,51]. Схематическая модель квантовой точки показана на рис. 29.

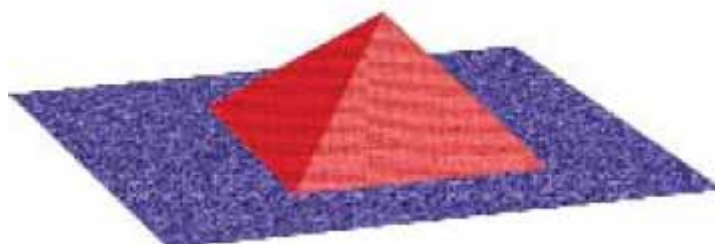


Рис. 29. Модель квантовой точки

Гетероструктуры, полученные чередованием слоев нанометровой толщины, можно рассматривать как новые, не существующие в природе полупроводники с необычными свойствами. Их фундаментальные физические свойства могут существенным образом отличаться от свойств трехмерных систем. Как уже указывалось, в двумерном электронном газе были открыты целочисленный и дробный эффекты Холла. В одномерных проводниках проводимость квантуется уже в отсутствие магнитного поля и без учета межэлектронных взаимодействий. Квантовые точки позволяют исследовать явления, протекающие в обычных системах на атомном уровне. Полностью дискретный энергетический спектр квантовых точек открывает возможность создания на их основе элементов квантовых компьютеров. Основными способами получения гетерофазных наноструктур являются молекулярно-лучевая эпитаксия, химическая сборка, МОС-гидридная технология.

Свойства и возможности применения наноструктур целесообразно рассмотреть вместе с условиями их самоорганизации, т.е. когда большое количество нанообъектов выстраивается в стабильные и упорядоченные структуры. Выделяют четыре основные группы упорядоченных наноструктур, представленных на рис. 30 [50]:

- а) наноструктуры с периодической модуляцией твердых растворов полупроводников;
- б) периодически фасетированные поверхности;
- в) периодические структуры плоских поверхностных доменов;
- г) упорядоченные структуры трехмерных островков на подложке.

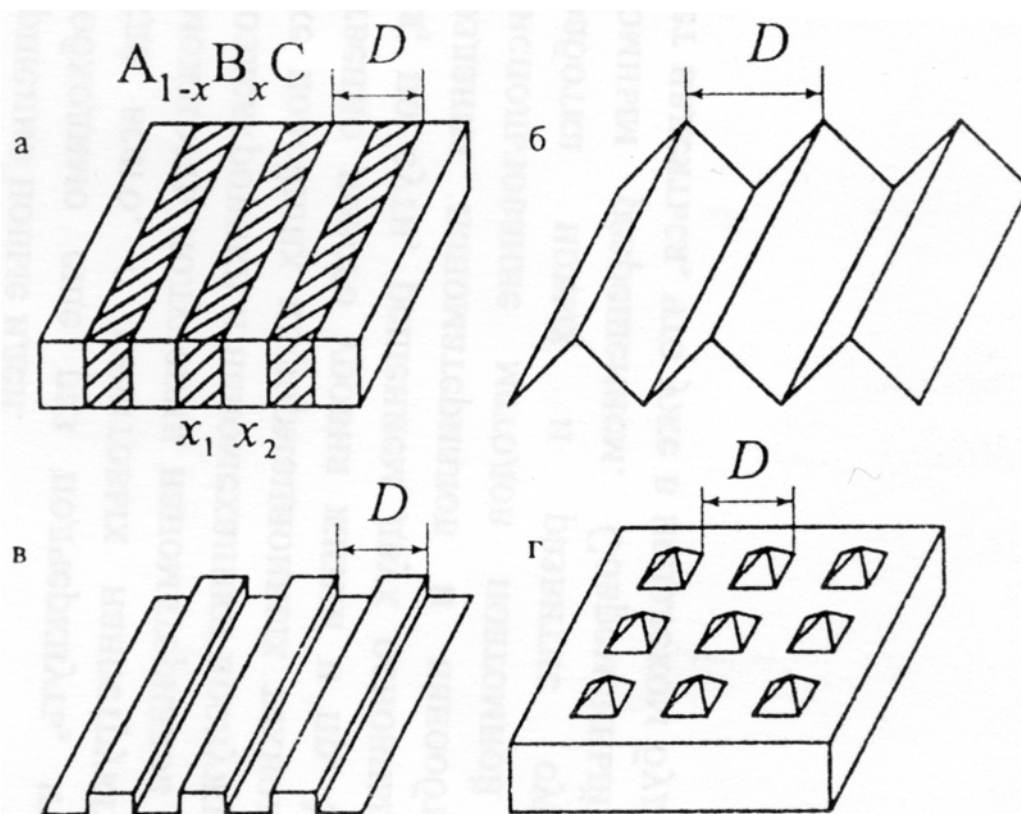


Рис 30. Спонтанно упорядоченные наноструктуры с периодом D .

Процессы самоорганизации имеют различную физическую природу и обусловлены разными механизмами. Для первой группы спонтанное возникновение упорядоченных наноструктур связано с неустойчивостью однородного твердого раствора относительно спинодального распада, т.к. свободная энергия твердого раствора с неоднородным составом меньше свободной энергии однородного твердого раствора. Конечным состоянием распадающегося твердого раствора является одномерная слоистая структура концентрационных упругих доменов (рис. 30, а), для второй группы наноструктур (рис. 30, б) причиной спонтанного фасетирования плоской поверхности кристалла является ориентационная зависимость поверхностной свободной энергии. Плоская поверхность имеет тенденцию самопроизвольно трансформироваться в систему впадин и гребней. Несмотря на увеличение поверхности, при определенном значении периода D достигается минимум поверхностной энергии. Периодически фасетированные поверхности позволяют получать упорядоченные массивы квантовых нитей.

Третья группа наноструктур (рис. 30, в) возникает, когда на поверхности могут сосуществовать различные фазы, островки монослойной высоты и т.д. В этом случае на границах доменов возникают силы, создающие поле упругих деформаций, и полная энергия плоских доменов всегда имеет минимум при некотором периоде D . Такой способ синтеза также приводит к созданию квантовых нитей.

Четвертую группу спонтанно упорядоченных наноструктур (рис. 30, г) представляют массивы трехмерных когерентно напряженных островков.

Равновесное состояние в системе островков достигается благодаря обмену веществом между островками по поверхности. Анализ взаимодействия между островками показал, что если изменение поверхностной энергии при образовании одного острова отрицательно, то в системе отсутствует тенденция к коалесценции и в этом случае возможно существование равновесного массива островков с оптимальным периодом D , т.е. возникает композиция с квантовыми точками.

Применение квантовых точек как активной среды в различных электронных приборах обеспечивает лучшие свойства по сравнению с аналогичными приборами на квантовых ямах.

Кратко рассмотрим основные электронные приборы, работающие на квантово-механических принципах. При разработке подобных приборов используются такие квантовые явления, как резонансное туннелирование, интерференция электронных волн, квантование проводимости, спиновые явления и др. Одним из первых практических применений наноразмерных гетероструктур было создание лазерных устройств на квантовых ямах [51]. Лазеры на квантовых ямах обладают преимуществом по сравнению с обычными полупроводниковыми лазерами. Эти приборы можно перестраивать, управляя параметрами энергетического спектра. Подбирая толщину квантовой ямы, можно добиться минимального затухания волны в оптической линии связи. Кроме того, в двумерном электронном газе легче создать инверсную населенность. В результате стало возможным создание компактных полупроводниковых лазеров, работающих при комнатной температуре и очень малых токах инжекции. Перспективными являются лазеры с использованием вместо квантовых ям квантовых точек, плотность состояний в которых существенно выше, чем в квантовых ямах.

Квантово размерные структуры были использованы для создания резонансного туннельного диода [7, 51]. В нем используется квантовое явление – «туннельный эффект». Энергетическая схема прибора состоит из двух барьеров, разделенных областью с малой потенциальной энергией (рис. 31).

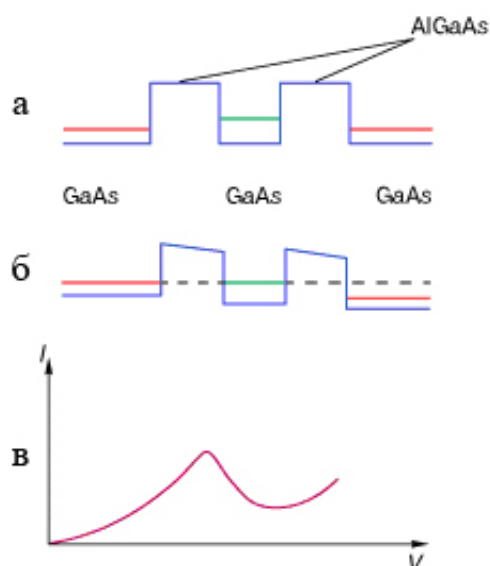


Рис. 31. Схема работы и вольт-амперная характеристика резонансного туннельного диода [51].

а- разность потенциалов равна нулю; б- на приборе резонансное напряжение; в- вольт-амперная характеристика. Зеленый цвет – энергетический уровень между барьерами; красный – уровни электронов в области контактов.

Область между барьерами – это потенциальная яма, в которой есть один или несколько энергетических уровней. Характерная ширина барьеров и расстояние между ними составляет несколько нанометров. «Туннельная прозрачность» барьеров имеет ярко выраженный резонансный характер. В том случае, когда энергия электронов, налетающих на барьеры, равна энергии дискретного уровня, туннельная прозрачность резко возрастает. Ток, протекающий через двойной барьер, зависит от величины приложенного напряжения и достигают максимального значения при напряжениях, когда энергия электронов равна энергии дискретного уровня (рис.31, б) Резонансный диод может использоваться не только как выпрямитель, но и выполнять самые разнообразные функции. В частности, на его основе созданы основные элементы современной наноэлектроники – сверхбыстродействующие биполярные транзисторы с базами толщиной в несколько нанометров.

Диоды и транзисторы, строительные блоки любой интегральной схемы, являются основой создания нового поколения суперкомпьютеров.

Разумеется, в одном пособии трудно подробно изложить все области применения наноразмерных гетероструктур. Кроме вышеупомянутых (резонансные туннельные диоды, транзисторы, лазеры) квантовые полупроводниковые гетероструктуры нашли применение для создания светодиодов, фотоприемников, однофотонных приемников и генераторов, устройств сверхплотной записи информации, наномеханики и др. [51-53].

В последнее время начались разработки нового класса наноструктур (нанооболочек, нанотрубок, наноколец и т.п.) из монокристаллических

гетероструктур на основе полупроводников типа A^3B^5 , Si/GeSi и др. [53,54]. В основе метода формирования нанобъектов лежит процесс изгиба и сворачивания освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых наноразмерных гетеропленок, представляющих собой готовые элементы для создания приборов нанoeлектроники, наномеханики.

По существу предложенная технология является молекулярной технологией, позволяющей манипулировать со слоями с минимальной толщиной в два монослоя. На рис. 32 демонстрируется схема формирования нанотрубок на примере гетеропленок Si/GeSi, GaAs/InAs с толщиной слоев в два монослоя. Для освобождения от связи с подложкой пленок Si/GeSi и GaAs/InAs используется селективное травление для удаления слоев Si и AlAs, дополнительно выращенных между пленками и подложкой (рис. 32 а).

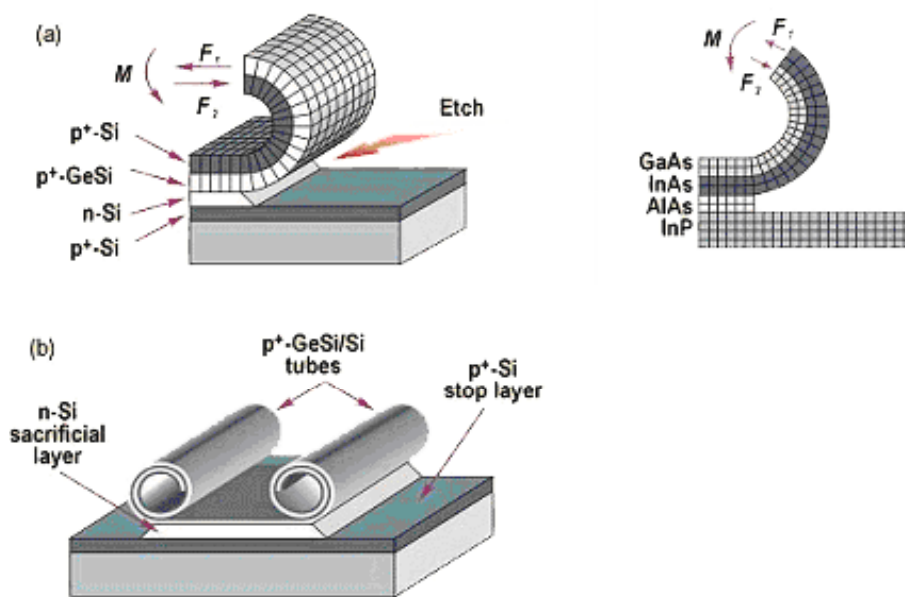


Рис. 32 . Схематичная иллюстрация метода формирования нанотрубок. а)изгиб пленок Si/GeSi и GaAs/InAs (каждый слой содержит два молекулярных монослоя) после селективного удаления слоев Si и AlAs; б) самосворачивание пленки Si/GeSi в трубку-свиток

Предложенная технология дает принципиальную возможность получать самые разнообразные трехмерные наноболочки и создавать на их основе сложные наноприборы различного функционального назначения.

Многообещающими являются наноструктуры, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы. Это приводит к дальнейшей миниатюризации электронных устройств, повышению их быстродействия и информационной емкости. Вполне вероятно, что чипы интегральных схем по размерной шкале переместятся до отдельных молекул и на первое место через несколько лет выйдет молекулярная нанoeлектроника.

4.4 Фуллерены

Открытие новой формы углерода – гигантских молекул, получивших название фуллерены, произвело наибольший бум в течение последних лет). Огромный интерес к фуллеренам обусловлен не только получением новых фундаментальных знаний о веществе, но и открывающимися возможностями их практического применения [1,10, 55,56].

В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода с общей формулой C_n (n – четное), имеющих форму замкнутого полого многогранника. Фуллерены являются четвертой аллотропной формой углерода (первые три – алмаз, графит и карбин). Наиболее известные фуллерены – C_{60} и C_{70} . По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены и другие молекулы фуллеренов, содержащих различное число атомов углерода – от 36 до 540 и более. Молекула C_{60} – самая симметричная из всех известных до сих пор. Она состоит из шестидесяти атомов углерода, расположенных на сферической поверхности с диаметром ~ 1 нм (рис. 33).

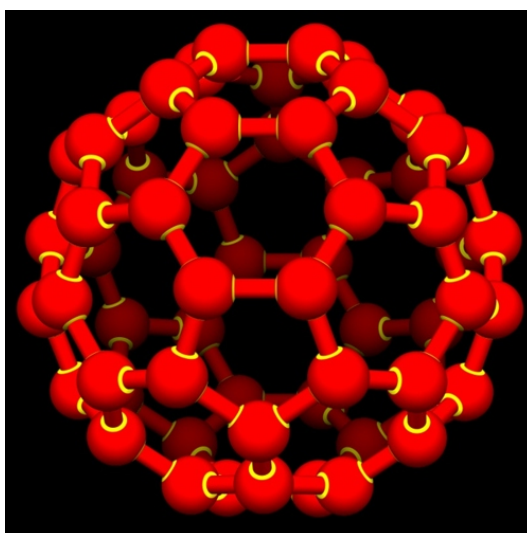


Рис. 33. Молекула фуллерена C_{60}

Как видно из рис. 33, атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Эта молекула напоминает футбольный мяч, имеющий 12 черных пентагонов и 20 белых гексагонов. В молекуле C_{60} атомы углерода связаны между собой ковалентной связью. Такая связь осуществляется обобществлением валентных (внешних) электронов атомов. Из рис. 33 видно, что каждый атом углерода в молекуле C_{60} связан с тремя другими атомами, образуя при этом правильные пятиугольники (их 12) и неправильные шестиугольники (их 20). Как мы уже отмечали, молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены природой для неорганических молекул. Фактически молекула фуллерена

является органической молекулой, а сам фуллерен представляет собой молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органической и неорганической материей.

Хотя возможность существования высокосимметричных молекул углерода предсказывалась давно, но только в 1985 г. ученым (Р. Керл, Р. Смолли, Г. Крото) удалось синтезировать молекулу C_{60} . В 1996 г. первооткрывателям фуллеренов была присуждена Нобелевская премия. Свое название молекула фуллерена получила по фамилии Бакминстера Фуллера, использовавшего в архитектуре полусферы из пентагонов и гексагонов. Следующий шаг в направлении развития исследований фуллеренов был сделан в 1990 г., когда группе ученых под руководством В. Кретчмера и Д. Хоффмана удалось синтезировать твердый фуллерен в виде монокристаллов.

Процесс синтеза кристаллического фуллерена оказался довольно простым. В дуговом разряде с применением графитовых электродов в атмосфере гелия формируется сажа, которую затем растворяют в бензоле или толуоле. Из полученного раствора выделяют в чистом виде граммовые количества молекулы C_{60} и C_{70} в соотношении 3:1 и ~2% более тяжелых фуллеренов. Фуллерены C_{60} в настоящее время являются вполне доступным материалом.

При определенных условиях молекулы C_{60} упорядочиваются в пространстве, располагаясь в узлах кристаллической решетки. Твердофазные структуры, образованные на основе молекул фуллерена, называют *фуллеритами*. Кристалл фуллерита C_{60} обладает кубической структурой с ГЦК-решеткой, имеющей постоянную решетки 1,42 нм и плотность $1,65 \pm 0,03$ г/см³. Вещество устойчиво на воздухе, не плавится и не разлагается до 360°C, после чего начинает сублимировать.

Кристаллическая решетка C_{60} показана на рис. 34. Молекулы C_{60} в кристалле связаны между собой в основном Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием.

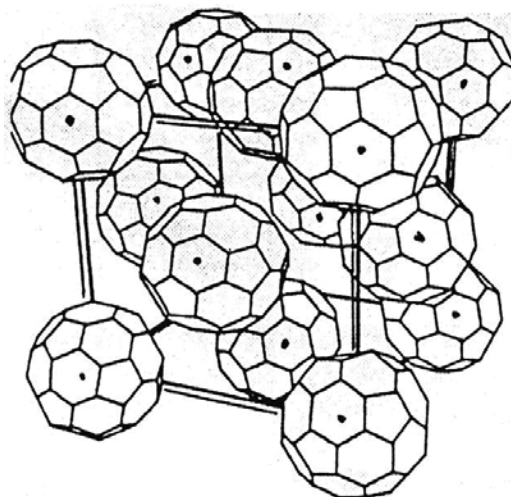


Рис. 34. Кристаллическая решетка C_{60}

При комнатной температуре центры молекул образуют регулярную гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, но сами молекулы при этом свободно вращаются вокруг своих центров. При понижении температуры до 250-260 К происходит фазовый переход первого рода: свободное вращение молекул прекращается, они определенным образом ориентируются друг относительно друга и их центры несколько смещаются из положений, соответствующих идеальному кубическому расположению. Происходит изменение кристаллической структуры фуллерита. Низкотемпературная фаза ($T < 260$ К) имеет примитивную кубическую решетку.

Элементарная ячейка ГЦК-решетки фуллерита содержит 8 тетраэдрических и 4 октаэдрических пустот (межузлия). В ГЦК-структуре фуллерита на межузлия приходится 26% объема элементарной ячейки, так что атомы металлов, прежде всего щелочных и щелочноземельных с малым атомным радиусом, могут легко разместиться в межузлиях между сферическими молекулами вещества. В процессе взаимодействия металлов с фуллеритами атомы металлов занимают октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Октаэдрические межузлия больше по объему тетраэдрических и поэтому атомы металла прежде всего занимают их.

Если заполнены только октаэдрические пустоты, то образуется новый полимерный материал состава M_1C_{60} (M – атом металла). Если же заполняются все пустоты, включая тетраэдрические, то состав должен соответствовать формуле M_3C_{60} . Дальнейшее увеличение атомов металла приводит к перестройке кристаллической структуры и устойчивым соединениям при этом является M_6C_{60} [55, 56]. Фуллериты с внедренными атомами металлов (соединения M_1C_{60} , M_3C_{60} , M_6C_{60}) называют *фуллеридами*. В частности, фуллериды фиксируются как устойчивые комплексы MC_{60} (M = Na, K, Cs, Sr, Ba, La, Li и др.). Атом металла при этом может находиться внутри фуллерена и вне его, а также может быть встроен в структуру углеродного каркаса.

Вследствие легирования фуллериты C_{60} могут обладать либо полупроводниковыми (как n-, так и p-типа), либо металлическими свойствами. Чистый фуллерен при комнатной температуре является изолятором с величиной запрещенной зоны более 2 eV или собственным полупроводником с очень низкой проводимостью.

Фуллериды щелочных металлов, имеющих состав M_3C_{60} (M = K, Rb, Cs) обладают не только металлическими, но и сверхпроводящими свойствами, уникальными для трехмерных органических соединений.

Максимальная температура сверхпроводящего перехода T_C для фуллеридов щелочных металлов немного выше 30 К, но для сложного состава Rb-Tl- C_{60} она превышает 40 К, и есть основание предполагать, что пока неидентифицированный по составу фуллерид меди имеет значение T_C , равное 120 К. Таким образом, металлофуллерены являются высокотемпературными сверхпроводниками. В отличие от сложных оксидов

меди это изотропные сверхпроводники, то есть параметры сверхпроводящего состояния оказываются одинаковыми по всем кристаллографическим направлениям, что является следствием высокой симметрии кубической кристаллической решетки фуллерена.

Другим интересным свойством легированных фуллеренов является их ферромагнетизм. Впервые это явление было обнаружено при легировании фуллерена C_{60} тетрадиметиламиноэтиленом (ТДАЭ). Фуллерид C_{60} -ТДАЭ оказался мягким ферромагнетиком с температурой Кюри, равной 16 К [56].

Ферромагнетизм обнаружен и в другом фуллериде, который получается при легировании фуллерена C_{60} смесью бора и йода в равных пропорциях. Следует, однако, заметить, что проблема магнетизма, как и другие свойства, ждут своего решения.

4.5 Углеродные нанотрубки

Вслед за открытием фуллеренов экспериментальным путем был обнаружен новый класс углеродных образований, т.н. углеродные нанотрубки [57-60]. Углеродные нанотрубки (УНТ) – это протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. Диаметр УНТ колеблется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина измеряется десятками микрон и постоянно увеличивается по мере усовершенствования технологии их получения. Из-за малых поперечных размеров подобные образования получили название нанотрубок. Концы нанотрубок часто имеют сужения в виде полусферической головки, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. УНТ по своей структуре занимают промежуточное положение между графитом и фуллеренами, но многие их свойства не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

УНТ были открыты в 1991 г. японским ученым С. Иджимой при изучении осадка сажи, образующейся при распылении графита в электрической дуге. УНТ образуются в результате химических превращений углерода при высоких температурах. Можно выделить три основных способа получения УНТ:

- электродуговое распыление графита;
- абляция графита с помощью лазерного облучения;
- каталитическое разложение углеводородов.

Способ получения УНТ электродуговым распылением графита является сравнительно простым и поэтому наиболее распространенным.

Схема установки электродугового распыления графита для получения УНТ показана на рис. 35. При горении плазмы между графитовыми электродами (1, 2) происходит испарение анода (1). При этом на торцевой

поверхности катода (2) образуется осадок, в котором формируются УНТ. Содержание УНТ в углеродном осадке достигает 60%. Получение УНТ различных форм достигается путем подбора специальной геометрии катодов, легировании их элементами-катализаторами и др. операциями. Однако механизм роста нанотрубок до сих пор не вполне ясен.

По своей структуре нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Идеальная однослойная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность. Результат сворачивания зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки.

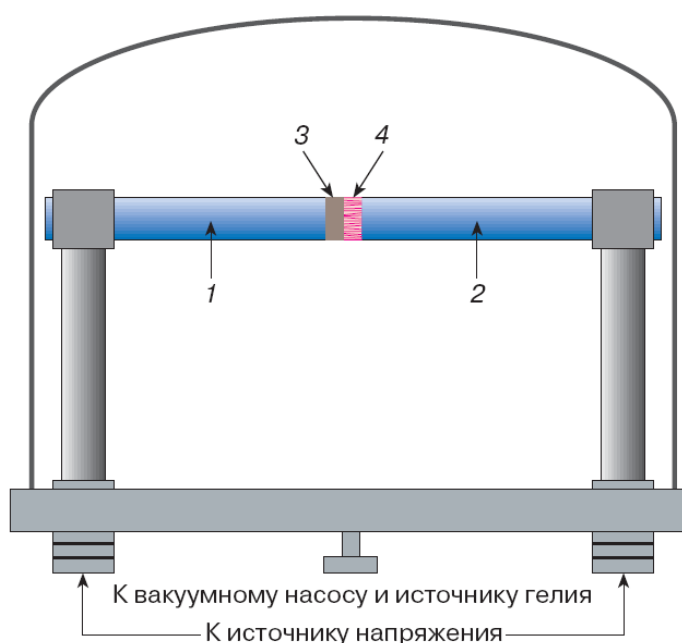


Рис. 35. Принципиальная схема установки для получения углеродных нанотрубок электродуговым распылением графита. [4].

1 – катод; 2 – анод; 3 - слой осадка, содержащего нанотрубки;
4 - плазма дуги

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m, n) , которые определяют взаимное местонахождение шестиугольных сеток.

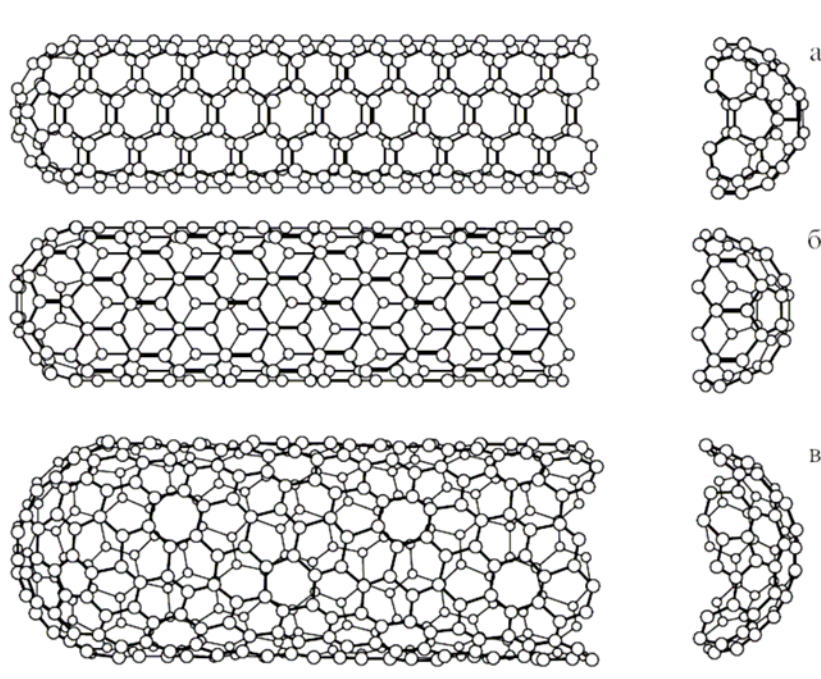


Рис. 36. Примеры возможных структур нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа: а – кресельная структура; б – зигзагообразная структура; в – хиральная структура [59].

На рис. 36 показано несколько возможных структур нанотрубок, образованных сворачиванием графитового листа вокруг разных осей. Особое место среди однослойных нанотрубок занимают т.н. кресельные (armchair) нанотрубки с хиральностью (10, 10). Как следует из расчетов, нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической связью.

Многослойные нанотрубки обладают большим разнообразием форм как в поперечном, так и в продольном направлениях. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок показаны на рис. 37.

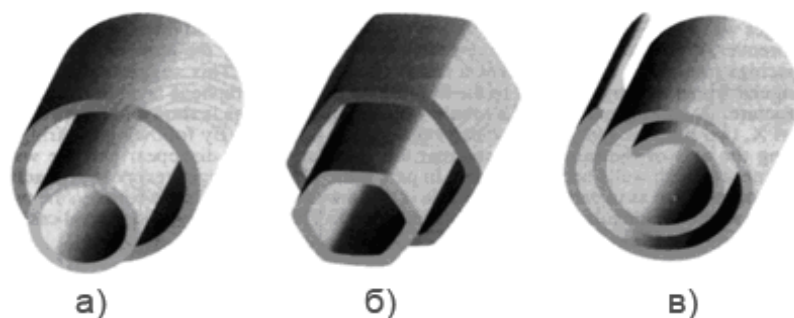


Рис 37. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок (а) - «русская матрешка»; (б) – шестигранная призма; (в) – свиток [8].

Та или иная структура может быть получена в разных условиях синтеза. Наиболее распространена многослойная структура типа «русская матрешка» (рис. 37а).

Многослойные нанотрубки могут иметь от нескольких до десятков однослойных нанотрубок. Расстояние между стенками приближается до межслойного расстояния в графите (0,34 нм). По этой причине минимальный диаметр однослойной нанотрубки составляет 0,7 нм, а последующие диаметры (d_2 , d_3 и т.д.) задаются величиной минимального диаметра. В результате внутренний и внешний диаметры многослойной нанотрубки имеют соответственно величины 0,7-4 нм и 5-40 нм.

В последнее время наблюдается подлинный бум исследований, направленных на выяснение физико-химических характеристик нанотрубок. [57-60]. Можно указать на два основных стимула, мотивирующих развитие таких исследований. С одной стороны, это фундаментальный аспект, обусловленный миниатюрными размерами и уникальными физико-химическими характеристиками нанотрубок. С другой стороны – возможности значительного прикладного потенциала нанотрубок. Расширение подобных исследований связано еще и с тем, что многие свойства нанотрубок зависят от их геометрии. На сегодняшний день наиболее впечатляющими и изученными свойствами нанотрубок являются их проводящие, эмиссионные и механические свойства.

Для УНТ установлена однозначная связь между структурой и проводящими свойствами. Это является следствием зависимости электронной структуры нанотрубки от ее хиральности, которая представляет собой структуру заполненных электронных состояний. В зависимости от диаметра и хиральности УНТ могут быть металлическими или полупроводящими. При этом, такие важные характеристики электронных свойств полупроводящей нанотрубки, как ширина запрещенной зоны, электросопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда, определяются ее геометрическими параметрами – диаметром и хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой поверхности относительно оси трубки. В металлическом состоянии проводимость нанотрубки очень высока. По оценкам они могут пропускать плотность тока $\sim 10^9$ А/см², в то время, как медный провод выходит из строя уже при плотности тока $\sim 10^6$ А/см². Одной из причин высоко проводимости УНТ является очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, что и обеспечивает их низкое электросопротивление. Этому способствует также высокая теплопроводность нанотрубок. На электропроводность нанотрубок могут влиять механические воздействия. В результате деформации изменяются ширина запрещенной зоны, концентрация носителей, фононный спектр и т.д. Это, в свою очередь, отражается на проводимости нанотрубки. Так, изгиб нанотрубки на угол 105° приводит к уменьшению ее проводимости в 100 раз. Это свойство нанотрубки может быть положено в основу наноустройства – преобразователя механического сигнала в электрический и обратно. По оценкам сопротивление УНТ ~ на 2-3 порядка меньше, чем у Cu.

Электрическое поле вблизи нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объему значение, создаваемого внешним источником. В результате автоэмиссия для нанотрубок проявляется при более низких напряжениях по

сравнению с катодами на основе макроскопического металлического острия. Это, в свою очередь, приводит к аномально высокому значению тока эмиссии при сравнительно низком напряжении, приложенном к УНТ.

Одно из наиболее интересных свойств УНТ связано с их аномально высокими механическими характеристиками. Так, многочисленные расчетные и экспериментальные исследования показывают, что величина модуля Юнга однослойной УНТ составляет порядка одного терапаскаля (1 ТПа), что является рекордно высоким значением. Для сравнения отметим, что модуль Юнга высокопрочных сталей в 5÷10 раз меньше.

Наряду с модулем Юнга на растяжение, важной характеристикой нанотрубок является предельная прочность на разрыв. Жгуты из однослойных нанотрубок показали значение прочности на разрыв 45 ± 7 ГПа, что примерно в 20 раз превышает соответствующие значения для высокопрочных сталей. При испытаниях на растяжение в области высоких температур (~ 2000 К) УНТ показали аномально высокую пластичность (до 280%).

В несколько раз ниже значения модуля Юнга и прочности на разрыв имеют многослойные трубки, что, по-видимому, связано с большей их дефектностью.

Следует отметить, что деформация УНТ приводит к изменению ее электронной структуры, что способствует появлению новых свойств и новых физических эффектов. В частности, под влиянием механических напряжений проявляются электромеханические свойства, т.е. способность к преобразованию механической энергии в электромагнитный сигнал и обратно. Высокие механические свойства УНТ в сочетании с относительно низким удельным весом заставляют относиться к данному объекту как к основе будущих материалов с уникальными механическими свойствами.

Еще одно важное свойство УНТ обусловлено уникальными сорбционными способностями. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Значение удельной поверхности нанотрубок достигает рекордной величины $2600 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Благодаря этому, а также в силу наличия внутри УНТ естественной полости, нанотрубка способна поглощать газообразные и жидкие вещества. Поскольку диаметр внутреннего канала УНТ лишь в 2-3 раза превышает характерные размеры молекулы, капиллярные свойства нанотрубки проявляются на нанометровом масштабе.

Заключение

В заключении необходимо подчеркнуть, что развитие науки о нанотехнологиях может уже в недалекой перспективе привести к заметному развитию базовых отраслей экономики: машиностроения, электроники и оптоэлектроники, информатики, средств связи, энергетики (в том числе атомной), сельского хозяйства, здравоохранения, экологии и др. Успех в развитии этих направлений будет определяться, по сути, решением двух основных проблем: разработка надежных способов создания наноматериалов и нанообъектов с требуемыми свойствами и разработка новых и развитие существующих методов диагностики с атомным разрешением. На очереди создание эффективных технологических процессов, обеспечивающих получение материалов с нанокристаллической структурой в промышленных масштабах. Безусловно, эти проблемы не могут быть полностью решены без обучения и привлечения высококвалифицированных кадров.

Словарь терминов

Стремительное развитие нанотехнологий вносит ряд новых терминов и определений. К настоящему времени нет единой, установившейся терминологии, многие нанообъекты и нанопроцессы определяются по-разному. Нами сделана попытка дать краткие определения некоторым, наиболее распространенным терминам нанотехнологий, широко употребляемым в литературе.

Нано – 10^{-9} м (от греческого nanos - карлик), приставка для обозначения порядка величины.

Нанотехнология – совокупность методов и приемов манипулирования веществом на уровне атомов и молекул с целью получения материалов с качественно новыми свойствами.

Наноматериалы – материалы, содержащие структурные элементы, размеры которых хотя бы в одном измерении менее 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Структурный элемент – составная часть наноматериала, размеры которой совпадают с корреляционным размером того или иного физического явления или параметра, имеющего размерность длины (длина свободного пробега электрона и фонона, длина когерентности в сверхпроводниках, размер магнитных доменов, критический радиус дислокационной петли и др.).

Нанонаука – система знаний, основанная на описании, объяснении и предсказании свойств материальных объектов с нанометрическими характеристическими размерами.

Нанокластер – образование из небольшого числа атомов размером $0,1 \div 1$ нм.

Наночастицы – промежуточные образования из атомов (молекул) между малыми молекулярными кластерами и макроскопическими твердыми телами. Наночастицы состоят из атомов одного и нескольких элементов и имеют характеристические размеры <100 нм.

Нанокристалл – аналог наночастицы, имеющей кристаллографическое строение.

Нанокристаллические материалы – компактные и дисперсные материалы, состоящие из нанокристаллов.

Нанообъекты – многочастичные системы, состоящие из индивидуальных, изолированных наночастиц.

Наносистема – объект в виде упорядоченных и связанных между собой элементов с нанометрическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта качественно новых свойств, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Наноструктура – совокупность наночастиц определенного размера и состава с наличием функциональных связей.

Нанокompозиты – объекты, полученные введением наночастиц в какие-либо матрицы, в которых межчастичные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства изолированных частиц.

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

Наноиндустрия – вид деятельности по созданию продукции на основе нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники.

Нанодиагностика – совокупность методов исследования структурных, физико-химических, механических и др. характеристик наноматериалов, анализ состава и метрических параметров нановеществ.

Наноэлектроника – область физики полупроводников, оперирующая искусственными устройствами, размеры которых, или период их сверхструктуры, равны или меньше 100 нм.

Квантовая яма – объект, в котором имеется размерное квантование движения носителей заряда в одном направлении.

Квантовая проволока – объект, в котором имеется размерное квантование движения носителей заряда в двух направлениях.

Квантовая точка – нанообъект, в котором движение носителей заряда квантовано во всех трех направлениях (“искусственный” атом приблизительно сферической или кубической формы с размерами 2-10 нм).

Фуллерен – многоатомная молекула углерода с общей формулой C_n (n - четное), имеющая форму замкнутого полого многогранника, и относящаяся к четвертой аллотропической форме углерода (первые три алмаз, графит, карбин).

Фуллерит – твердофазная кристаллическая структура, образования на основе молекул фуллерена. Кристалл фуллерита C_{60} обладает кубической структурой с ГЦК – решеткой.

Фуллериды – химические соединения на основе молекул фуллерена. Атом металла может находиться внутри фуллерена, вне его или может быть встроен в структуру углеродного каркаса.

Углеродные нанотрубки – новый класс углеродных образований: протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов.

Литература

1. И.П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
2. Г.Б. Сергеев. Нанохимия. Учеб. пос. М.: КДУ, 2006, 336 с.
3. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. Наноструктурные материалы. Киев: Академия, 2005, 185 с.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития. Пер. с англ. / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. М: Мир, 2002, 292 с.
5. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. / Зб. наук. пр., редкол.: А.П. Шпак (відп. ред.) та ін. Київ, НАН України, 2003, 2004, 2005, 2006 рр.
6. Наноматериалы, нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 г. / Сб. трудов под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006, 152 с.
7. Нанотехнологии в электронике. / Сб. трудов под ред. Ю.А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005, 448 с.
8. І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. Основи матеріалознавства наноелектроніки. Навч. посіб., Суми: СумДУ, 2004, 107 с.
9. Нанослойные композиционные материалы и покрытия. / А.П. Шпак, В.П. Майборода, Ю.А. Куницкий, С.Л. Рево. Киев: Академперіодика, 2004, 163 с.
10. Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. Нанатехнологии. /Пер. с англ. Под ред. Ю. И. Головина. М.: Техносфера, 2006, 336 с
11. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005, 416 с.
12. Р.Ф. Фейнман. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Рос. хим. ж-л, 2002, т. XLVI, №5, с. 4-6.
13. Н. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. //Acta Mater., 2000, v 48, p. 1-29.
14. А.А. Малыгин. Физика поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы. // Соросовский образовательный журнал, 2004, т. 8, № 1, с. 32-37.
15. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // ФММ, 1999, т. 88, № 1, с. 50-73.
16. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства. // ФММ, 2000, т. 89, № 1, с. 91-112.
17. Г.Б. Сергеев. Размерные эффекты в нанохимии. // Российский химический журнал., 2002, т.46, с.22-99.
18. В.В. Скороход, А.В. Рагуля. Наноструктурная керамика и наноккомпозиты: достижения и перспективы. // Прогресивні матеріали і технології. Київ: Академперіодика, 2003, т. 2, с.7-34.

19. Ph. Buffat, J.-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. // *Phys. Rev.*, 1976, v.13, p. 2287-2298/
20. В.В. Скороход, А.В. Рагуля. Наноструктурная керамика и нанокомпозиты: достижения и перспективы. // *Прогресивні матеріали і технології*. Київ: Академперіодика, 2003, Т. 2, с. 7-34.
21. С.А. Фирстов. Особенности деформации и разрушения микро- и нанокристаллических материалов. / *Збірник наук. праць*, Т. 2. Київ: Академперіодика, 2003, с. 610-630.
22. В.И. Трофимов, Ю.В. Мильшан, С.А. Фирстов. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: «Наукова думка», 1975, с. 315.
23. Н.П. Лякишев. Нанокристаллические структуры - новое направление развития конструкционных материалов // *Вестник РАН*, 2003, Т. 73, № 5, с. 422-428.
24. V.G. Gryaznov, J.A. Polonsky, A.E. Romanov, L.J. Trusov. Size effect of dislocation stability in nanocrystals // *Phys. Rev.*, 1991, V. B44, p. 42-46.
25. Р.Р. Мулюков. Развитие принципов получения и исследования объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН. // *Российские нанотехнологии*, 2007, Т. 2, № 7-8, с.38-53.
26. В.Б. Молодкин, А.И. Низкова, А.П. Шпак и др. Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов. // Киев: Академперіодика, 2005, 362 с.
27. Г. Бинниг, Г. Рорер. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности (Нобелевские лекции по физике – 1986) // *УФН*, 1988, Т. 154, вып. 2, с. 261-278.
28. А.В. Зотов, А.А. Саранин. Магические кластеры и другие атомные конструкции. // *Природа*, 2006, № 4, с 23-27.
29. А.П. Шпак, В.В. Погосов, Ю.А. Куницкий. Введение в физику ультрадисперсных сред. Киев: Академперіодика, 2006, 420 с.
30. Константинова Т. Е., Даниленко И. А., Токий В. В. и др. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение / *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*. 2004, т. 2, вып. 2, Київ: Академперіодика, с. 609–632.
31. Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации // *Наука та інновації*, 2005, т. 1, № 3, с. 76–87.
32. Б.В. Романовский, Е. В. Макшина. Нанокомпозиты как функциональные материалы // *Соросовский образовательный журнал*, 2004, т. 8, №2, с. 50-55.
33. Н.П. Лякишев, М.И. Алымов. Наноматериалы конструкционного назначения. // *Российские нанотехнологии*, 2006, № 1-2, с. 71-81.
34. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Лагос, 2000, 272 с.
35. И.М. Макаров, А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев. Рекристаллизация в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. Серия: Физика твердого тела, 2001, вып. 1, с. 136-151.

36. П.А. Хаймович. Наноструктурирование металлов пластическим деформированием в условиях низких (криогенных) температур и всестороннего сжатия // Вісник ХНУ, серія «Фізика», 2006, № 739, вип.. 9, с. 130-137.
37. В.И. Белявский. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии. // Соросовский образовательный журнал, 1998, №10, с. 92-98.
38. Ю.К. Ежовский. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Сор. образ. ж-л, 2000, Т. 6, №1, с. 56-63.
39. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. М.: Мир, 1989, 582 с.
40. О.В. Пчеляков. Молекулярно-лучевая эпитаксия: оборудование, приборы, технологии // УФН, 2000, Т. 170, вып. 9, с. 993-95.
41. А.А. Малыгин. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // Сор. образ. ж-л, 1998, №7, с. 58-64.
42. В.В. Рыбин, П.А. Кузнецов, И.В. Улин, Б.В. Фармаковский, В.Е. Бахарева. Наноматериалы конструкционного и функционального класса. //Вопросы материаловедения, 2006, № 1(46), с. 169-177.
43. И.В. Горынин. Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов. // Российские нанотехнологии, 2007, Т. 2, № 3 - 4, с. 36-57
- 44 А.В. Путилов. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли. // Российские нанотехнологии, 2007 Т.2, № 9-10, с. 6-11.
45. В.С. Агеев, М.В. Леонтьева-Смирнова, А.А. Никитина и др. развитие работ по ферритно-мартенситным сталям для инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах / Тр. 18-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 8-13 сентября 2008, Алушта. Харьков, Из-во «Талант-Трейдінг», 2008, с. 234.
46. М.В. Леонтьева-Смирнова, В.С. Агеев, Ю.П. Буданов, Н.М. Митрофанова, А.В. Целищев. Конструкционные материалы активных зон российских быстрых реакторов. Состояние и перспективы / Тр. 18-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 8-13 сентября 2008, Алушта. Харьков, Из-во «Талант-Трейдінг», 2008, с. 6.
47. A. Kimura, H.S. Cho, N. Toda and others. Nano-sized Oxide Dispersion Strengthening Steels for High-Fuel Cladding / The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing. November 5-9, 2007, ICC Jeju Island, Korea.
48. А.И. Кондрик, Г.П. Ковтун, О.А. Даценко, А.П. Щербань. Современные материалы для термоядерной энергетики. / Препринт. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008, 88 с.
49. A New Model of Quantum Dots: Rethinking the Electronics. 2005. <<http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/Quantum-Dot-Electronics.html>>

50. Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. // ФТП, 1998, Т. 32, №4, с. 385-410.
51. В.Я. Демиховский. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? Соросовский образовательный журнал, 1997, № 5, с. 80-86.
52. Ж.И. Алферов, П.С. Копьев, Р.А. Сурис и др. Наноматериалы и нанотехнологии. <<http://www.microsystems.ru/files/publ/601.htm>>
53. Инф. Бюлл. «Перспективные технологии (ПерсТ)», 2004, т. 11, вып. 22, с. 6-14; <<http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst/2004/>>
54. В.Я. Принц. Самоформирующиеся прецизионные 3D наноструктуры для будущих приборов нанoeлектроники и наномеханики. <<http://www.sibai.ru/content/view/310/420/1/0/>>
55. Ю.А. Осипья, В.В.Кведер. Фуллерены – новые вещества для современной техники. // Металловедение, 1997, №1, с. 2-6
56. В.Ф. Мастеров. Физические свойства фуллеренов. // Соросовский образовательный ж-л, 1997, №1, с. 92-99
57. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. // УФН, 2002, т. 172, №4, с. 401-438
58. И.В. Золотухин. Углеродные нанотрубки. // Соросовский образовательный ж-л, 1999, №3, с. 111-115
59. А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. //УФН, 2007, т. 177, №3, с. 233-273
60. П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003, 336 с.]