Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет

Углерод во всем своем многообразии

Подгорный Д.А.

Учебное пособие

Челябинск

2014

Часть 1. Углерод эпохи МИКРО

1. Немного истории

Углерод является одним из основных элементов, формирующих жизнь на Земле.

Уже за 20000 лет до нашей эры на исходе палеолита человек был знаком с углеродом и применял его в виде древесного угля для рисования.

В конце XVII века флорентийские ученые Аверани и Тарджони пытались сплавить несколько мелких алмазов в один и нагрели их с помощью зажигательного стекла солнечными лучами. Алмазы исчезли, сгорев на воздухе. В 1772 году французский химик Антуан Лавуазье показал, что при сгорании алмаза образуется углекислый газ.

В 1797 году английский химик Смитсон Теннант (1761-1815) установил, что алмаз, графит и древесный уголь имеют одинаковую химическую природу.

В 1874 году датский химик Якоб Вант-Гофф (1852-1911) и независимо французский химик Ле Бель (1847-1930) выдвинули тетраэдрическую модель атома углерода. В 1953-1954 годах Банди, Холл, Стонг и Вентдорф синтезировали алмазную модификацию углерода при давлении 100000 атм и температуре 3000^0C. В 1960 году Либби У. Ф. (США) получил Нобелевскую премию по химии за разработку метода датирования в археологии, геологии и др. при помощи радиоуглерода ^{14}C.

Углерод занимает 17-е место по распространенности в земной коре – 0,048%. Но, несмотря на это, он играет огромную роль в живой и неживой природе. Биосфера состоит из живых организмов, основанных на органических веществах, т.е. производных углерода. Из продуктов разложения органических веществ образовались каменные угли, торф, нефть, природные газы. Свободный углерод встречается в виде алмаза, графита, карбина, угля и других состояниях.

Углерод содержится в составе органических веществ в растительных и животных организмах, он также входит в состав ДНК. Его содержание в мышечной ткани достигает 67%, в костной ткани – 36%. В человеческом организме массой 70 кг в среднем содержится 16 кг связанного углерода.

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов — ^{12}C (98,93 %) и ^{13}C (1,07 %) и одного радиоактивного изотопа ^{14}C (β-излучатель, период полураспада 5700 лет), сосредоточенного в атмосфере и верхней части земной коры. Он постоянно образуется в нижних слоях стратосферы в результате воздействия нейтронов космического излучения на ядра азота по реакции: ^{14}N (n, p) ^{14}C, а также, с середины 1950-х годов, как техногенный продукт работы АЭС и в результате испытания водородных бомб.

На образовании и распаде ^{14}C основан метод радиоуглеродного датирования, широко применяющийся в геологии и археологии.

В 1961 году Международным союзом фундаментальной и прикладной химии изотоп ^{12}C выбран основной единицей измерения атомной массы.

2. Углерод

Углерод (химический символ - C) — химический элемент 4-ой группы главной подгруппы 2-го периода периодической системы Менделеева, порядковый номер 6.

Нейтральный атом углерода содержит 6 электронов. Два из них находятся вблизи ядра и образуют первый K-слой (1s-состояние). Следующие 4 электрона образуют второй электронный L-слой. Два из 4-х электронов находятся в 2s-, а два – в 2p-состоянии.

Нейтральный атом углерода в основном состоянии двухвалентен и имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако в большинстве химических соединений углерод

четырехвалентен. Это состояние получается при переходе одного эленктрона из состояния 2s в 2p; данному возбужденному состоянию соответствует конфигурация $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$.

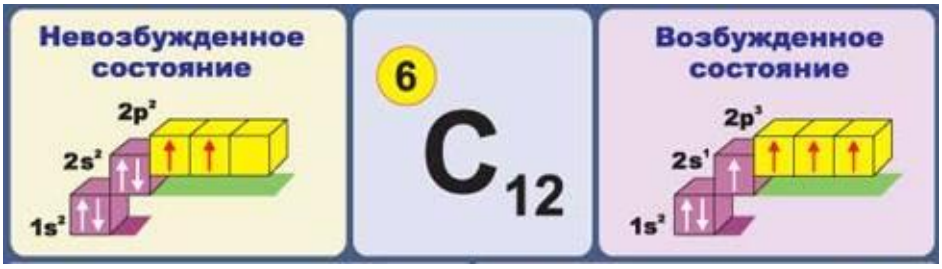


Рис.1. Электронные состояния углерода

Электронные облака, имеющие вид объемных восьмерок, вытянуты вдоль координатных осей. Переход атома углерода из основного состояния $1s^2 2s^2 2p^2$ в возбужденное $1s^2 2s 2p^3$ требует энергии порядка 400кДж/моль, которая затем компенсируется при образовании химических связей.

3. Алмаз и лонсдейлит

Существуют три основные валентные состояния атома углерода, от которых зависит характер химической связи между атомами углерода – за счет перекрывания электронных оболочек. От его степени зависит прочность связей. Вытянутые в виде восьмерок 2p-орбитали образуют направленные связи.

Первое валентное **sp^3-состояние** описывается тетраэдрической моделью. В таком состоянии находится углерод в молекулах метана CH_4, где атом углерода расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого на одинаковых расстояниях от C-атома расположены атомы водорода. Углы меду направлениями C-H-связей одинаковы, и эти четыре эквивалентные связи получаются в результате смешения одного s-электрона и трех p-электронов (sp^3-гибридизация). В этом случае отсутствует четкое подразделение на s- и p-электроны, и атом углерода находится в гибридном состоянии. Данная модель хорошо объясняет конфигурацию связей углеродных атомов в кристалле алмаза и предельных углеводородах.

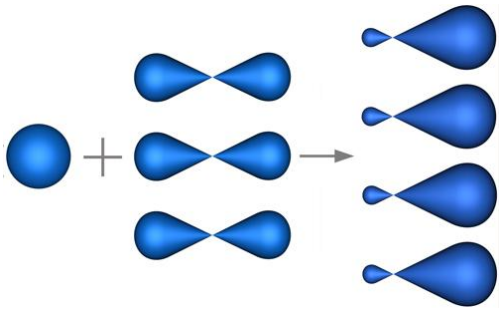


Рис.2. Образование sp^3-гибридных орбиталей, в котором участвуют атомные орбитали одного s- и трех p-электронов.

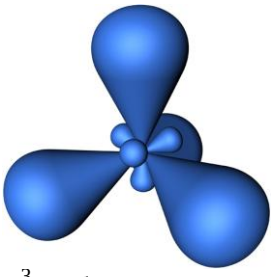


Рис.3. Модель атома с sp^3-гибридными орбиталями. Четыре sp^3-гибридные орбитали симметрично ориентированны в пространстве под углом 109°28'.

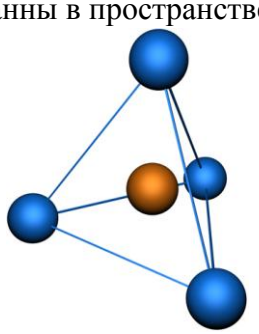


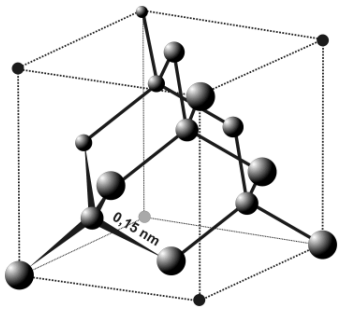
Рис.4. Тетраэдрическая пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой образован sp^3-гибридными орбиталями.

Из атомов в состоянии **sp^3-гибридизации** состоят алмаз и лонсдейлит.

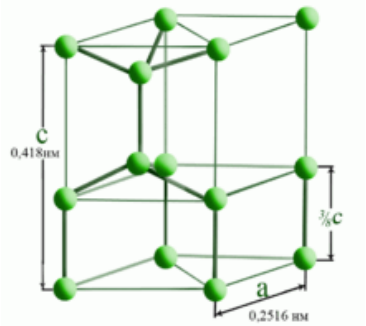
Все атомы в кристаллах **алмаза** образуют четыре эквивалентных σ-связи с соседними атомами. Угол между любой парой C-C связей составляет 109°28'. Структуру алмаза можно рассматривать как совокупность двух совмещенных идентичных гранецентрированных кубических решеток, смещенных одна относительно другой вдоль диагонали куба на расстояние ¼ длины диагонали. В результате образуется гранецентрированная решетка с базисом, содержащих два углеродных атома с координатами (0,0,0) и) (¼, ¼, ¼); постоянная решетка алмаза a = 0.356 нм. На каждую элементарную кубическую ячейку алмаза приходится по 8 атомов.

В 1966 году обнаружен **лонсдейлит** – гексагональный алмаз. Алмаз и лонсдейлит имеют одинаковые валентные углы. Элементарная ячейка алмаза содержит восемь атомов углерода, а лонсдейлита — четыре. Координационное число лонсдейлита равно четырем.

Решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки. Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (…*ABAB*…), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему. Для алмаза — трехслойная типа (…*ABCABC*…), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров.

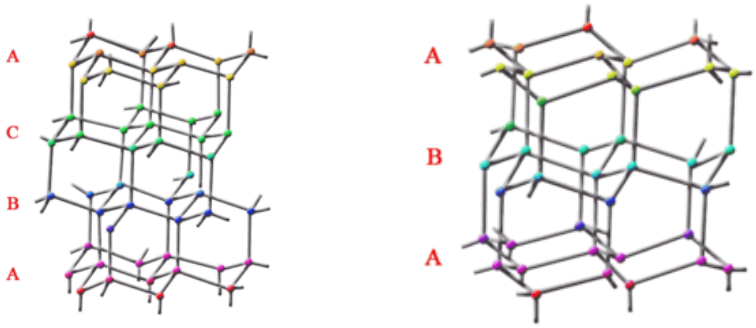


(1)



(2)

Рис.5 Элементарные ячейки (1) алмаза и (2) лонсдейлита.



(1) (2)

Рис.6. Трехслойная упаковка алмаза (1) и двухслойная – лонсдейлита (2).

4. Графит

Второе валентное **sp^2-состояние** описывается тригональной моделью и наблюдается в непредельных органических соединениях с двойной связью. Таково состояние атомов углерода в ароматических состояниях и графите. Атом углерода при этом имеет три равноценные σ-орбитали, расположенные в плоскости под углами 120° друг к другу, которые образуются в результате смешения двух p-электронов и одного s-электрона (sp^2-гибридизация). Четвертый электрон соответствует π-орбитали, его гантелеобразное симметричное облако вытянуто вдоль оси z перпендикулярно плоскости xy. Такая гибридизация наблюдается в этилене, графите и ароматических соединениях (например, бензол).

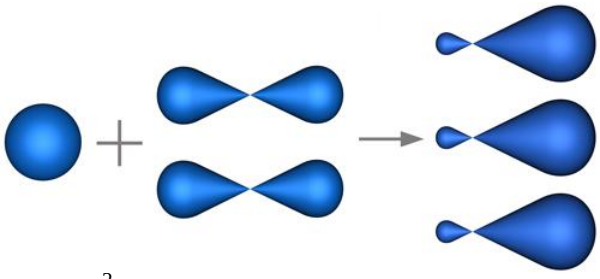


Рис.7. Образование sp^2-гибридных орбиталей, в котором участвуют атомные орбитали одного *s*- и двух *p*-электронов.

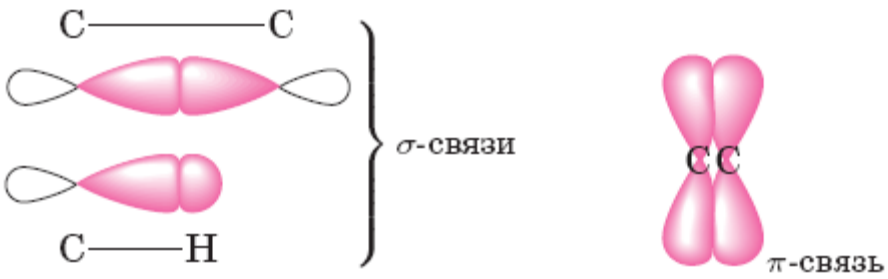


Рис.8. Схематическое изображение σ- и π-связей.

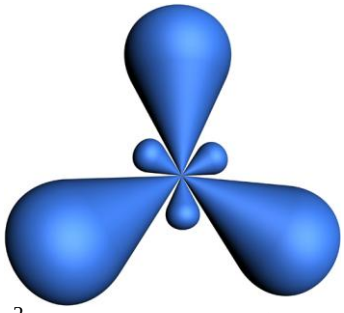


Рис.9. Модель атома с sp^2-гибридными орбиталями. В результате гибридизации образуются три гибридные sp^2 орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

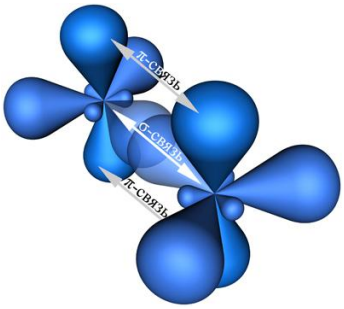
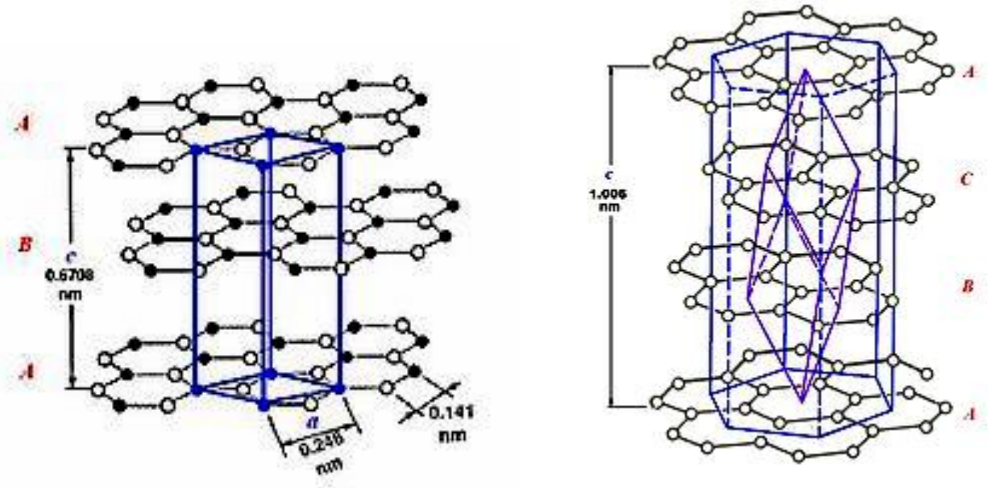


Рис.10. σ- и π-перекрывание орбиталей между атомами с sp^2-гибридными орбиталями.

Из атомов в состоянии **sp^2-гибридизаци** состоит **графит**. Кристаллы графита состоят из графеновых слоев, упорядоченных в стопки. В графеновых слоях sp^2-атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников (гексагонов C_6). Каждый атом углерода в графите соединен прочными ковалентными связями с тремся соседними атомами, образуя три σ-связи. Валентные делокализованные π-електроны каждого атома углерода, перекрываясь, образуют дополнительную π-связь. Делокализация π-електронов в графеновых слоях придает электрическим и оптическим свойствам графита металлический характер. Расстояние между углеродными атомами в графеновых слоях равно стороне шестиугольника 0.142 нм. Элементарная ячейка графенового слоя содержит два атома; углы между векторами элементарных трансляций составляют 120°.

Различают две модификации графита: α-графит (гексагональный) и β-графит (ромбоэдрический). Различаются упаковкой слоёв. У α-графита половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника (укладка …ABABABA…), а у β-графита каждый четвёртый слой повторяет первый.



(1) (2)

Рис.11. Гексагональный α-графит (1) и ромбоэдрический β-графит (2).

β-графит в чистом виде не наблюдается, так как является метастабильной фазой. Однако в природных графитах содержание ромбоэдрической фазы может достигать 30 %.

В основе строения **аморфного углерода** лежит разупорядоченная структура монокристаллического (всегда содержит примеси) графита. Это кокс, бурые и каменные угли, техуглерод, сажа, активный уголь.

5. Карбин

Третье валентное **sp-состояние** атомов углерода отмечается в некоторых веществах с тройными связями между углеродными атомами. Оно описывается диагональное моделью и характерно для ацетилена ($\acute{I}\tilde{N} \equiv \tilde{N}\acute{I}$), синильной кислоты ($\acute{I}\tilde{N} \equiv N$) и др. Тройная углеродная связь соответствует одной σ-связи и двум π-связям. Это валентное состояние (sp-гибридизация) возникает при смешивании одного s-электрона с одним p-электроном., после чего они образуют две гибридные орбитали, имеющие вид асимметричных гантелей. Эти орбитали участвуют в образовании σ-связей, угол между которыми 180°. Два других электрона образуют π-связи.

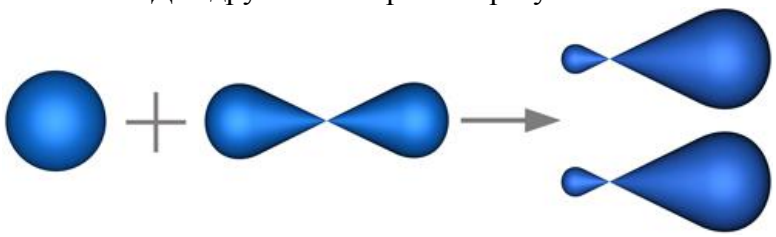


Рис.12. Образование *sp*-гибридных орбиталей, в котором участвуют атомные орбитали одного *s*- и одного *p*-электронов.

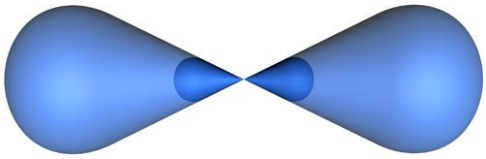


Рис.13. Модель атома с *sp*-гибридными орбиталями. В процессе гибридизации образуются 2 гибридные орбитали, которые ориентируются друг к другу под углом 180°.

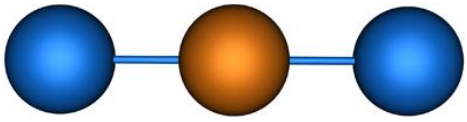


Рис.14. Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает *sp*-гибридные орбитали.

Из атомов в состоянии **sp-гибридизаци** состоит карбин. Карбин получен в искусственных условиях из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу. Карбин — линейный полимер углерода. В молекуле карбина атомы углерода соединены в цепочки поочередно либо тройными и одинарными связями –C≡C–C≡C– (полииновое строение), либо постоянно двойными связями =C=C=C=C= (поликумуленовое строение).

Это вещество впервые получено советскими химиками В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и Ю. П. Кудрявцевым в начале 60-х гг. в Институте элементоорганических соединений Академии наук СССР (ИНЭОС). Позднее карбин был найден в природе в виде вкраплений в природном графите, содержащемся в минерале чаоит, а также в метеоритном веществе.

Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причём под воздействием света его проводимость сильно увеличивается. На этом свойстве основано его

практическое применение — в фотоэлементах. За счет существования различных типов связи и разных способов укладки цепей из углеродных атомов в кристаллической решетке, физические свойства карбина могут менятся в широких пределах.

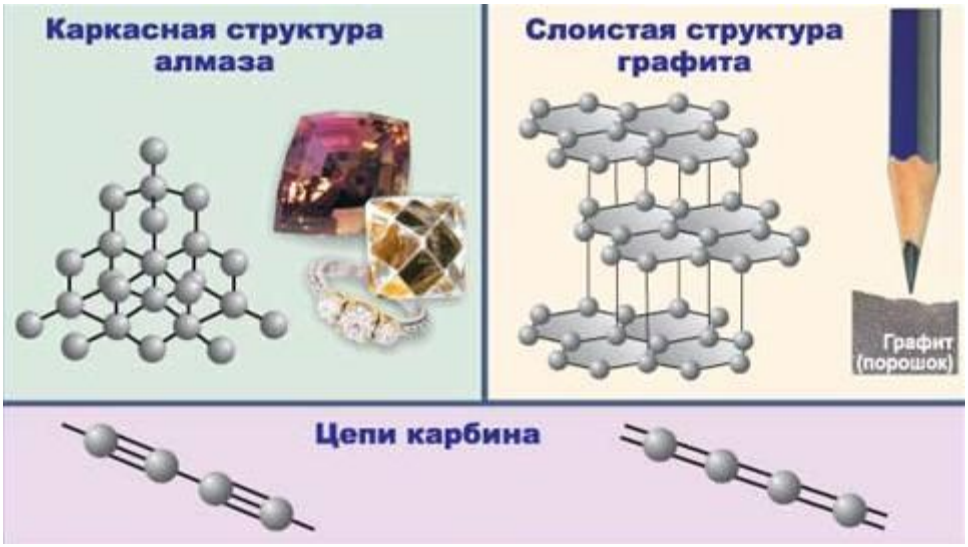


Рис. 15. Наглядное изображение трех аллотропных форм углерода

Часть 2. Углерод эпохи НАНО

6. Фуллерены и онионы

В 1985 году группа исследователей — Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам C_{60} и C_{70}. Эти кластеры углерода получили название **фуллеренов,** по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов.

Возможность существования фуллеренов была предсказана ещё в 1971 году в Японии и теоретически обоснована в 1973 году в СССР. За открытие фуллеренов Крото, Смолли и Керлу в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии.

Фуллерены – молекулярные формы ***sp*^{2}-углерода**, составляют один из наиболее исследованных классов наноаллотропов углерода. Эти полые **квази нульмерные (0 D)** системы представляют собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных sp^2-атомов углерода. Иными словами, структурными блоками углеродных фуллеренов выступают пяти- и шестичленные кольца – пентагоны C_5 и гексагоны C_6.

Для существования таких замкнутых многогранников, построенных из *n* вершин, и имеющих только пяти- и шестиугольные грани, согласно **теореме Эйлера для многогранников**, необходимо наличие **12** пятиугольных граней и (**n/2 – 10)** шестиугольных граней.

Теорема Эйлера: $|n| - |e| + |f| = 2$,

где | n | - количество вершин;
| e | - количество ребер;
| f | - количество граней.

Наиболее известный стабильный фуллерен C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра, напоминающую футбольный мяч. Углеродные атомы образуют многогранник, состоящий из 20 гексагонов C_6 и 12 пентагонов C_5. Поскольку каждый атом углерода фуллерена C_{60} принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику, то все атомы углерода в C_{60} эквивалентны. При этом двойные связи C = C, общие для двух гексагонов, имеют длины 1.39 Å, тогда как длины одинарных связей C – c, общие для пентагона и гексагона, равны 1 Å.

Следующим по распространённости является фуллерен C_{70}, отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60}, в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби.

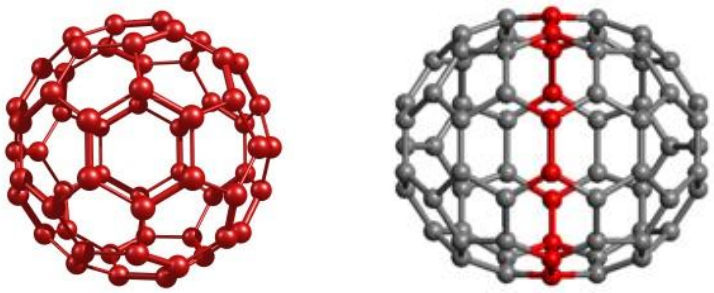


Рис.16 Фуллерены C_{60} и C_{70}.

Рис.17. Биосфера Фуллера (Павильон США на Экспо-67, ныне музей «Биосфера» в Монреале, Канада).

Все многообразие фуллеренов C_n принято делить принято делить на два семейства (по отношению к фуллерену C_{60}) – высших ($C_{n>60}$) и низших ($C_{n<60}$) фуллеренов. Высшие фуллерены, содержащие большое число атомов углерода, могут иметь сферическую или эллипсоидальную морфологию, а также получать полигональную огранку.

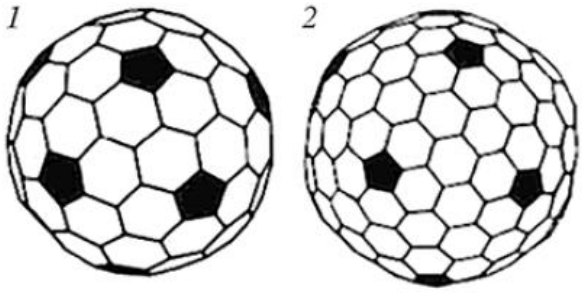


Рис.18. Атомные модели высших фуллеренов икосаэдрической симметрии (1) – C_{140}, (2) – C_{260}.

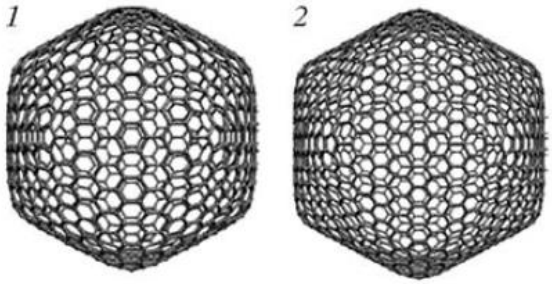


Рис.19. Атомные модели высших (т.н. «гигантских») фуллеренов икосаэдрической симметрии с полигональной огранкой (1) – C_{960}, (2) – C_{1500}.

Фуллерены могут иметь как одну, так и несколько углеродных оболочек, «вложенных» друг в друга. Пример многооболочечного фуллерена (т.н. **ониона**) представлен на рисунке 20.

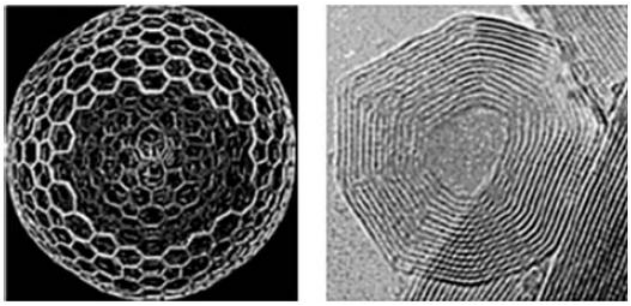


Рис.20. Атомная модель и микрофотография многооболочечного фуллерена – ониона.

Фуллерены могут взаимодействовать с различными атомами, молекулами и комплексами как «снаружи» своей оболочки (образуя **экзофуллерены**), так и включать атомы и молекулы внутрь своего углеродного каркаса. Такие системы получили название **эндофуллеренов.**

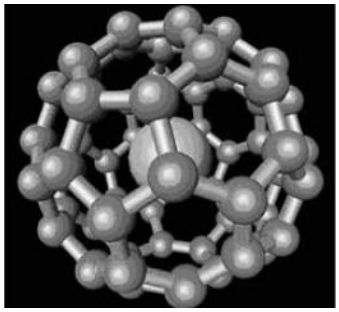


Рис.21. Атомная модель эндофуллерена: атом – «гость» внутри оболочки фуллерена C_{60}.

Как «чистые» фуллерены, так и различные эндо- и экзопроизводные фуллеренов могут формировать кристаллические решетки - **фуллериты**, обладающие интересными физико-химическими свойствами.

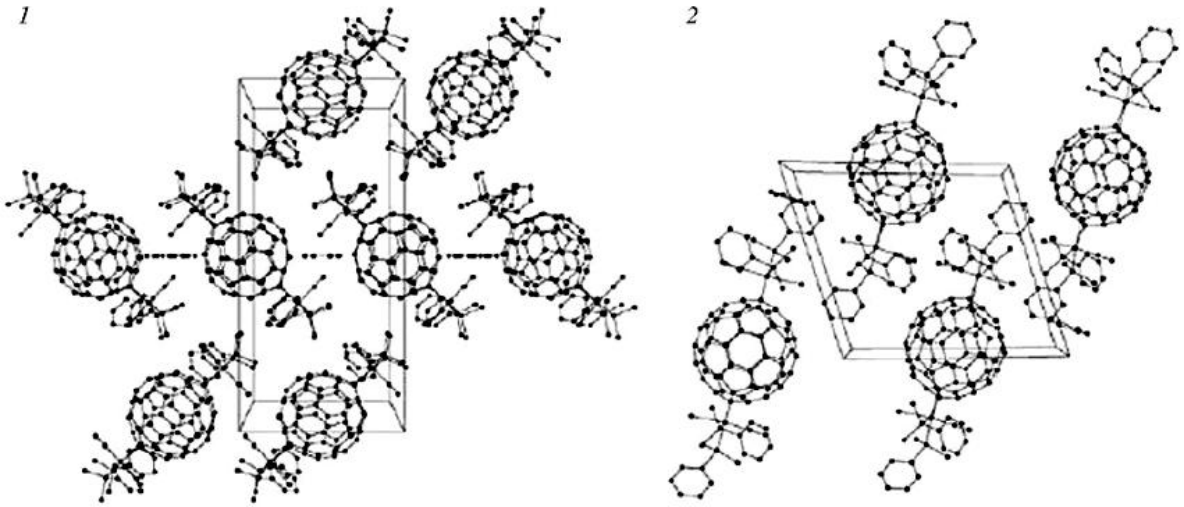


Рис.22. Фрагменты кристаллической упаковки в кристаллах
(1) – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2]C_6H_6$; (2) - $C_{60}[Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2]2C_6H_6$.

Рис.23. Сферы применения фуллеренов

В настоящее время известно много способов синтеза фуллеренов. Первые фуллерены выделили из конденсированных паров графита, полученных лазерным облучением графитовых образцов. Фуллерены синтезируют также в процессе сжигания графитовых электродов в электрической дуге в инертной атмосфере; при сжигании углеводородов предложен ряд химических методов их получения.

Кроме синтетических фуллеренов, есть свидетельства об обнаружении фуллеренов в метеоритных веществах, а также в ряде геологических пород.

7. Графен

- двумерная аллотропная модификация углерода **(2D)**, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла.

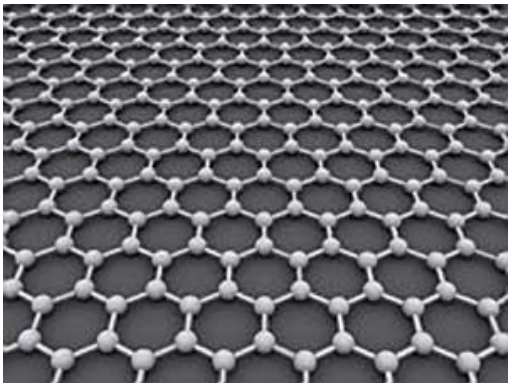


Рис.24. Идеальная кристаллическая структура графена представляет собой гексагональную кристаллическую решётку

Графен обладает большой механической жёсткостью (~1 ТПа) и хорошей теплопроводностью (~5×10^3 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$). Это тончайший эластичный материал, известный когда-либо. Хотя растворение графита в смеси концентрированных кислот придумали еще в 19 веке, а с появлением микроскопов узнали, что он расщепляется на отдельные слои, как материал графен был создан в 2004м году. С этого момента, благодаря своим уникальным механическим и электрическим свойствам, он привлекает внимание исследователей. Электроны становятся в нем релятивистскими, то есть двигаются со скоростями, близкими к скорости света. Благодаря этому свойству в будущем графен, возможно, заменит кремний как базовый материал, используемый в микроэлектронике.

Графен был получен с помощью обычного липкого скотча, который по ошибке не попал в мусорную корзину... Гейм и Новоселов обратили внимание на скотч, с помощью которого готовят образцы графита для работы на сканирующем туннельном микроскопе. Скотч отрывает графитные слои, оставляя абсолютно гладкую поверхность. Обычно ленту выбрасывают вместе с тем, что к ней прилипло. Новоселов же, склеивая и разлепляя скотч с хлопьями графита несколько раз, получил то, что считалось ранее невозможным - слой графита толщиной в один атом.

Графен, будучи высоко проводящим материалом, идеален для микроэлектроники. Однако у него есть проблема: будучи выключенными, микросхемы не должны потреблять электрический ток. Но приборы, сделанные на графене, продолжают проводить ток даже когда они абсолютно отключены от источника электричества.

Чтобы исключить этот нежелательный эффект, исследователи предлагали ряд решений, использующих наноленты и химическую модификацию графена, но все они приводили к такому изменению свойств графена, что электроны теряли в нем свою уникальную подвижность.

Команда исследователей из Манчестерского Университета, под руководством Андрея Гейма, предложила использовать свойство графена становиться полупроводником при деформации. Получить нужные деформации можно, натянув графен на треугольное отверстие и растянув его в трех направлениях. Исследователи говорят, что деформации графена индуцируют сильные поля, действующие как однородное магнитное поле напряженностью 10 Тесла. Деформированный материал становится «топологическим диэлектриком» - материалом со свойствами полупроводника в объеме и проводника по краям.

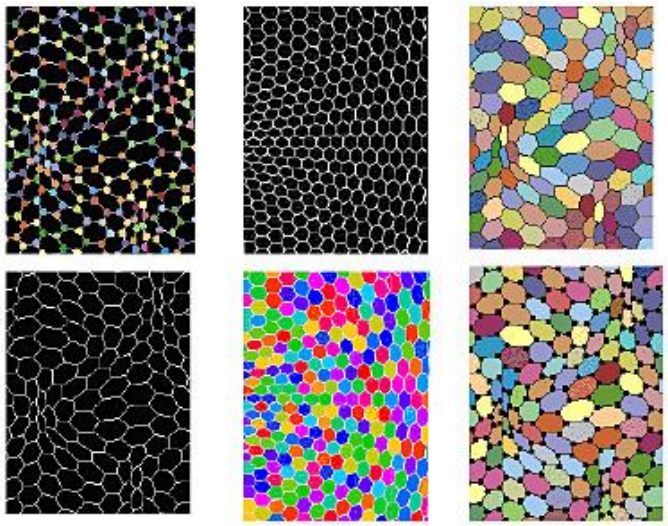


Рис.25. Схематическое изображение деформаций графенового слоя.

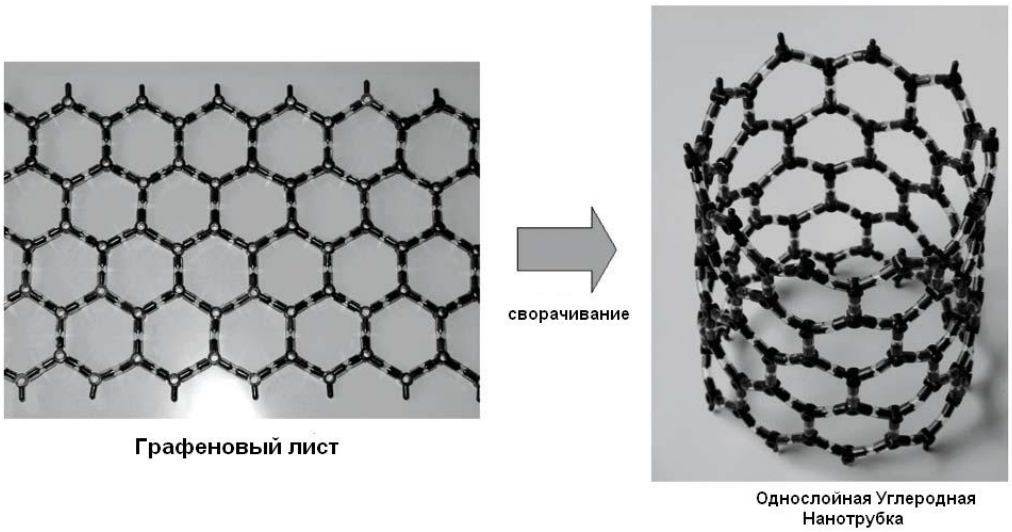
Рис.26. Области применения графена

За «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

8. Углеродные нанотрубки (УНТ)

Одной из самых интересных групп sp^2-наноаллотропов углерода являются **углеродные нанотрубки – квази-одномерные структуры (1D)**.

Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графеновую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками (гексагонами C_6), в вершинах которых расположены атомы углерода. Диаметр однослойных УНТ варьирует в пределах 0.7-3 нм.



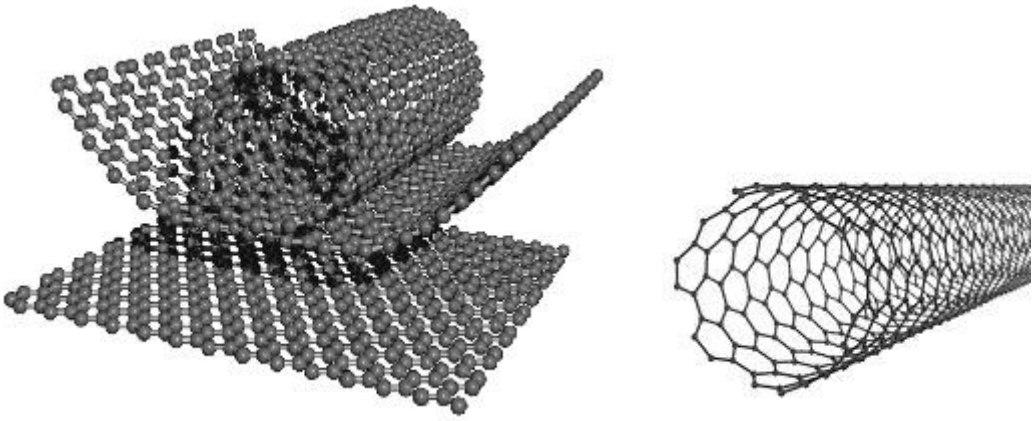


Рис.27. Схематическое изображение углеродной нанотрубки, полученной при сворачивании графенового листа.

Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n), указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать её диаметр. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют её диаметр D.

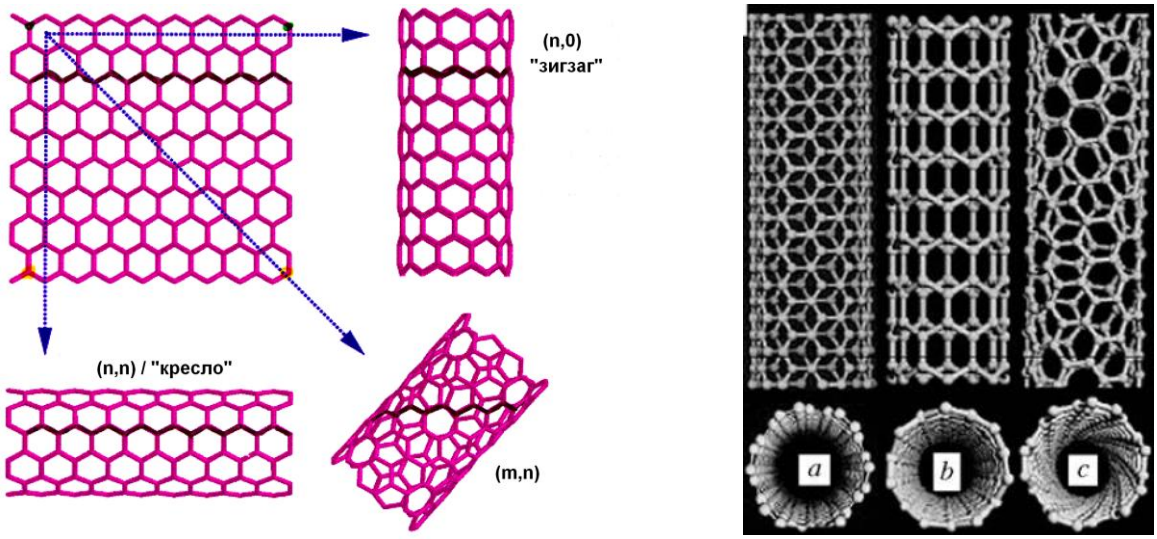
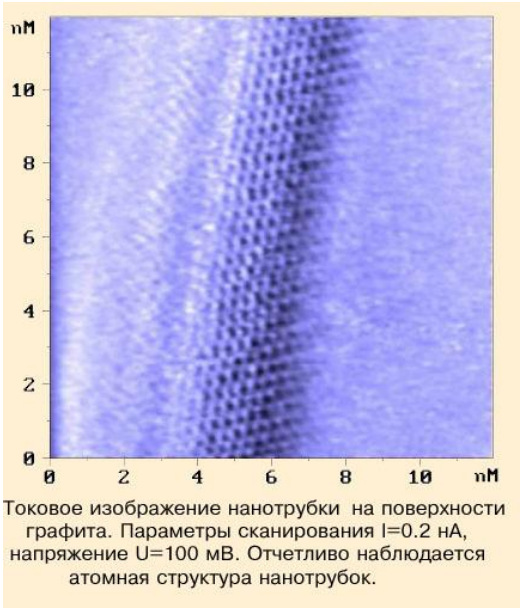
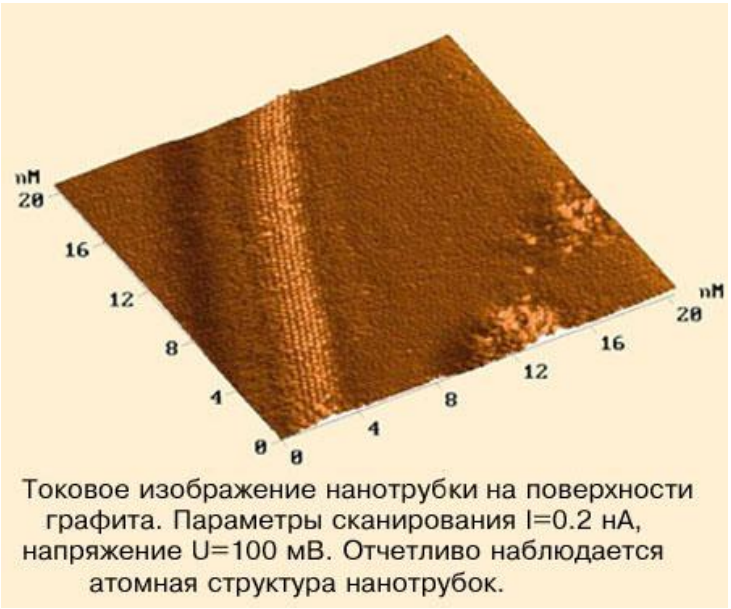


Рис.28. Иллюстрация хиральности нанотрубок: (a) – armchair (кресло), (b) – zigzag, (c) – хиральная нанотрубка.

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения его структуры. В зависимости от хиральности углеродная нанотрубка обладает металлической либо полупроводниковой проводимостью. УНТ, у которых C-C связи перпендикулярны оси трубки (нанотрубки типа armchair - “кресло”, индексы хиральности $n=m$), являются металлическими. Нанотрубки, у которых C-C связи параллельны оси трубки (нанотрубки типа “зигзаг”, индексы хиральности (n, 0)), являются прямозонными полупроводниками с малой шириной запрещенной зоны. Остальные комбинации формируют трубки хирального типа, являющиеся полупроводниками с большой шириной запрещенной зоны.



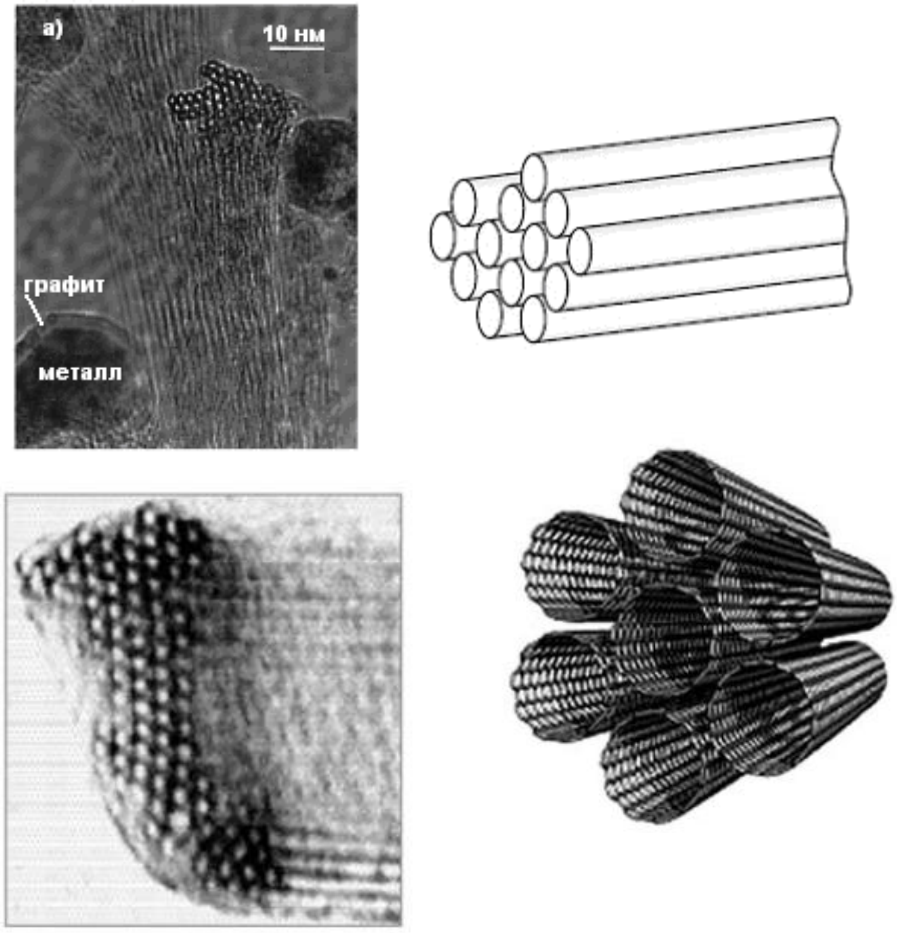
Токовое изображение нанотрубки на поверхности графита. Параметры сканирования I=0.2 нА, напряжение U=100 мВ. Отчетливо наблюдается атомная структура нанотрубок.



Токовое изображение нанотрубки на поверхности графита. Параметры сканирования I=0.2 нА, напряжение U=100 мВ. Отчетливо наблюдается атомная структура нанотрубок.

Рис.29. Изображение однослойной УНТ, полученной методом сканирующей туннельной микроскопии.

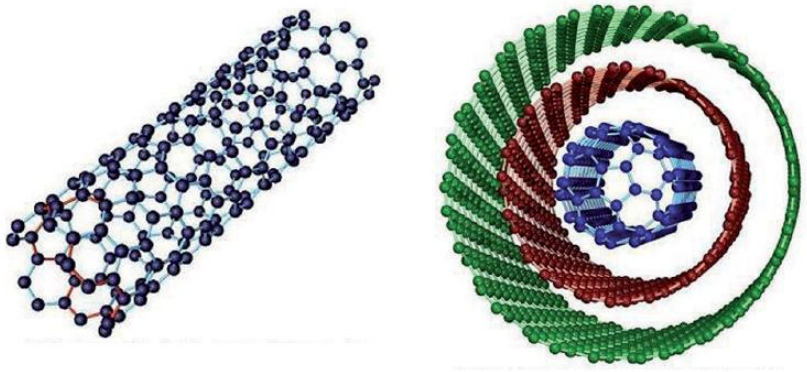
Для однослойных УНТ характерно образование сравнительно прочных агрегатов (их называют также жгутами, сростками, связками, пучками, “канатами”), в которых оси индивидуальных однослойных УНТ располагаются параллельно друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет ~0.34 нм. Предполагается, что жгуты возникают за счет Ван-дер-Ваальсовых сил.



(1) (2)

Рис.30. Микрофотография (1) и атомная модель (2) жгута из однослойных углеродных нанотрубок.

Кроме однослойных УНТ, синтезировано семейство многослойных углеродных нанотрубок. Многослойные УНТ представляют собой систему коаксиальных (вложенных друг в друга) однослойных нанотрубок и отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций.



(1) (2)

Рис.31. Модели углеродных нанотрубок: (1) –однослойная, (2) – многослойная.

Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. По виду поперечного сечения различают многослойные нанотрубки типа русской матрешки, свитка и папье-маше. Для всех приведенных структур характерно расстояние между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между плоскостями кристаллического графита. Диаметр многослойных УНТ изменяется в широких пределах: от 2 нм до 300 нм.

Реализация той или иной структуры многослойных УНТ в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многослойных нанотрубок является «русская матрешка», в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера.

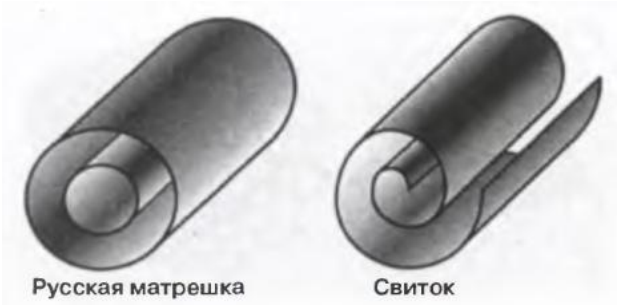


Рис 32. Возможные модели многослойных углеродных нанотрубок.

Трубки могут быть открытыми с концов или замкнутыми. В качестве концевых структур нанотрубок могут выступать половинки фуллеренов, углеродные конусы или «шапочки» иной морфологии.

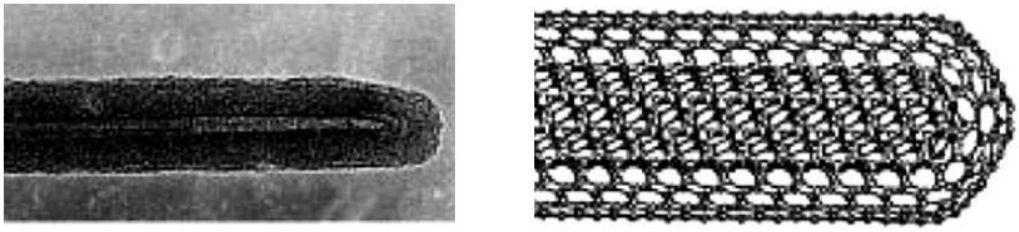


Рис.33. Микрофотография и атомная модель замкнутых углеродных нанотрубок.

Так же, как и однослойные, многослойные нанотрубки могут быть как изолированными, так и в виде связок (или «жгутов»), объединяющих сотни отдельных трубок, которые взаимодействуют также за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Многослойные УНТ могут формировать интересные «смешанные» наноструктуры с другими наноаллотропами углерода – фуллеренами. Эти структуры – нанотрубки (1D), в полости которых инкапсулирован упорядоченный одномерный ансамбль фуллеренов (0D) – в литературе часто называют пиподами – структурами типа стручковый горох (от англ. peapods- «горошины в стручках»).

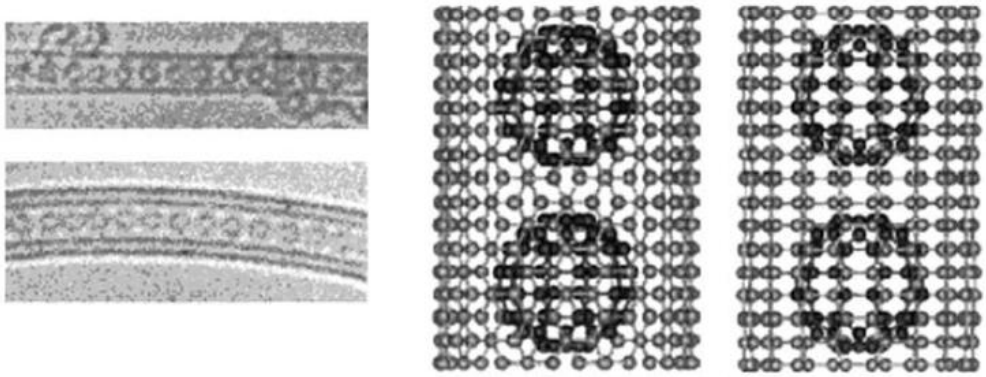


Рис.34. Микрофотографии пиподов: фуллерены C_{60} внутри одно- и двуслойных нанотрубок и модели атомного строения пиподов C_{60}@(10,10)УНТ и C_{60}@(9,9)УНТ

Сложно назвать точную дату открытия углеродных нанотрубок. Хотя общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок Иидзимой в 1991 г., существуют более ранние свидетельства открытия углеродных нанотрубок. В 1952, в статье советских учёных Радушкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. Эти исследования не были продолжены. В 1977 году группа ученых Института катализа СО АН СССР в при изучении зауглероживания железохромовых катализаторов под микроскопом зарегистрировали образование "пустотелых углеродных дендритов", при этом был предложен механизм образования и описано строение стенок. Эти исследования также не были продолжены. В 1986 г М. Ю. Корнилов не только предсказал существования однослойных углеродных нанотруб, но и высказал предположение об их большой упругости.

Вследствие особенностей строения, химия углеродных нанотрубок отличается от химии фуллеренов и графитов. Фуллерены способны образовывать молекулярные кристаллы, графит представляет собой сложный полимерный кристалл. Нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества (между молекулярным и конденсированным).

Фуллерены имеют небольшой объем внутренней полости, в котором может поместиться лишь несколько атомов других элементов, а углеродные нанотрубки обладают большим внутренним объемом.

УНТ обладают рядом уникальных свойств, демонстрируя, несмотря на свою кажущуюся хрупкость и ажурность, высокую прочность на растяжение и изгиб, способность перестраиваться под действием механических напряжений, высокую проводимость, необычные магнитные и оптические свойства. Но поистине удивительная особенность таких структур заключается в зависимости их свойств от структуры самой нанотрубки. Вектор свертки графитовой плоскости определяет электронную структуру нанотрубки: будет ли она металлом или полупроводником.

Таблица 1 – Свойства однослойных УНТ в сравнении со свойствами известных веществ.

Свойство	**Однослойные УНТ**	**Сравнение с известными данными**
Характерный размер	Диаметр 0.7-1.8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
Плотность	1.33 – 1.4 г/см^3	Плотность алюминия 2.7 г/см^3
Прочность на разрыв	45 ГПа	2 ГПа (сталь)
Упругость	Упруго изгибается под любым углом	Металлы и волокна из углерода ломаются по границам зерен
Плотность тока	Оценочное значение 1ГА/см^2	Медные провода 1 МА/см^2
Теплопроводность	Оценочное значение 6000 Вт/м·К	Алмаз 3320 Вт/м·К
Автоэмиссия	Пороговое напряжение 1-3 В при расстоянии 1 мкм	Пороговое напряжение молибденовых игл 50 – 100 В
Стабильность по температуре	До 2800°С в вакууме	Металлизация в схемах плавится при 600 - 1000°С

Нанотрубки могут использоваться в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Около 20 лет назад вышел в свет роман известного американского писателя-фантаста Артура Кларка «Фонтаны рая», где был описан «**космический лифт**» - устройство, которое связывает прочным кабелем космический корабль, находящийся на геостационарной орбите, с поверхностью Земли и помогает доставлять на орбиту грузы. Материалом фантастического подъемника служило не существовавшее до сих пор алмазоподобное волокно. В настоящее время ясно, что наиболее возможный кандидат на роль материала для такого сверхдлинного и сверхпрочного кабеля – это бездефектные однослойные углеродные нанотрубки. «Нанокабель» от Земли до Луны из одиночной нанотрубки можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко. По своей прочности нанотрубки превосходят сталь при том, что имеют меньшую плотность. Модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 45 ГПа, что на порядок выше, чем у стали. УНТ не только прочные, но и гибкие, напоминая по своему поведению резиновые трубки. Нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы.

Нанотрубка удлиняется подобно телескопической антенне или удочке, приобретая коническую со ступеньками форму. Трубку укрепляют с одного конца и снимают с нее несколько слоев вблизи вершины, чтобы открыть кончик, за который можно «ухватиться». Затем к заостренному концу подводят манипулятор, двигая которым, можно удлинять или укорачивать трубку, вытягивая внутренние слои из внешней оболочки. Если удалить манипулятор, вытянутая часть возвращается под действием сил притяжения Ван-

дер-Ваальса, как пружина. Измеряя время возвращения внутренних слоев после удаления манипулятора, определили силы статического ($2.3x10^{-14}$ Н/атом) и динамического ($1.5x10^{-14}$ Н/атом) трения одного слоя о другой. Коэффициент трения получился 10^{-5} — на два порядка меньше, чем у лучших пар трения в макроскопических твердых телах. Это указывает на уникальные трибологические свойства нанотрубок.

Таким образом, многослойная углеродная нанотрубка является великолепным цилиндрическим **наноподшипником** с пренебрежимо малыми силами трения. Если внутреннюю часть оставить неподвижной, а внешнюю заставить вращаться, можно получить почти идеальный подшипник скольжения, в котором поверхность скольжения атомно-гладкая, а силы взаимодействия между поверхностями (силы Ван-дер-Ваальса) очень слабые.

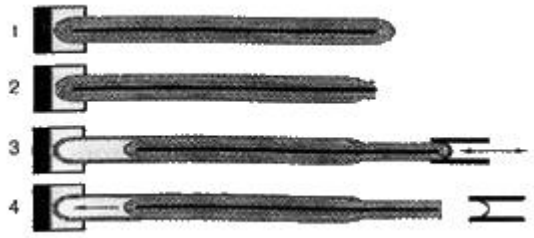


Рис. 35. Исследование трибологических свойств нанотрубок:
1 - опытная нанотрубка;
2 - нанотрубка после удаления внешних слоев на вершине
3 - нанотрубка с внутренними слоями, вытянутыми при помощи специального наноманипулятора;
4 - релаксация (возврат) внутренних слоев нанотрубки в исходное положение после снятия нагрузки

На основе нанотрубки возможно создание **микроскопических весов**. Для этого требуется **преобразование электрических колебаний в механические**. Для возбуждения колебаний нанотрубки под действием электрического поля ее закрепляют на одном из двух электродов, под углом ко второму электроду. При подаче на электроды электрического напряжения трубка заряжается и за счет электростатического притяжения отклоняется ко второму электроду. Если на электроды подать переменное напряжение, частота которого совпадает с частотой собственных колебаний нанотрубки, зависящих от ее толщины и длины, возникнут механические колебания нанотрубки. Определив (спектроскопическими методами) частоту её собственных колебаний и прикрепив к ней исследуемый образец, можно определить частоту колебаний нагруженной нанотрубки. Эта частота будет меньше частоты колебаний свободной нанотрубки: ведь масса системы увеличилась, а жесткость осталась прежней. Например, в ходе одного из экспериментов было обнаружено, что груз, уменьшающий частоту колебаний с 3.28 МГц до 968 кГц, имеет массу 22.8 фг (фемтограмм, т.е. 10^{-15} грамм).

Возможна и обратная ситуация – **преобразования механических воздействий в электрический сигнал**. Электрические характеристики углеродных нанотрубок (проводимость, ширина запрещенной зоны и т.п.) проявляют зависимость от угла изгиба, что делает возможным создание нанометровых **электромеханических осцилляторов.** Осциллятор на основе УНТ может быть использован в качестве основы для создания **сверхчувствительного миниатюрного датчика механических напряжений.**

Другой пример, когда нанотрубка является частью физического прибора - это "насаживание" ее на **острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа**. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. Прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

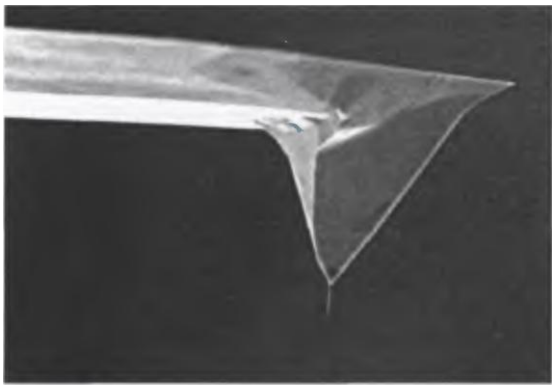


Рис.36. Острие атомного силового микроскопа с прикрепленной к нему нанотрубкой.

Нанотрубки – идеальный **материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях**. В первую очередь это относится к водороду, который давно стали бы использовать как топливо для автомобилей, если бы громоздкие, толстостенные, тяжелые и небезопасные баллоны для хранения водорода не лишали водород его главного преимущества – большого количества энергии, выделяемой на единицу массы (на 500 км пробега автомобиля требуется всего около 3 кг H_2). Заполнять бензобак нанотрубками можно было бы стационарно под давлением, а извлекать топливо – небольшим подогреванием бензобака. Ввиду того, что запасы нефти на нашей планете не бесконечны, автомобиль на водородном топливе был бы эффективным решением многих экологических проблем.

В нанотрубки можно не только «загонять» атомы и молекулы поодиночке, но и буквально «вливать» вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, то есть, как бы втягивает вещество в себя. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры **для перевозки и хранения химически или биологически активных веществ**: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надежно “запаяны”, а углеродное кольцо слишком узко для того, чтобы большинство атомов «пролезло» через него. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца и выпускают свое содержимое в строго определенных дозах. Это не фантастика, эксперименты такого рода уже сейчас проводятся во многих лабораториях, а операции “запаивания” и “распаивания” концов нанотрубок вполне под силу современной технологии.

Другое уникальное свойство наноструктур — **квантовые эффекты.**

С позиций 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.

Волна, соответствующая свободному электрону в твердом теле, может беспрепятственно распространяться в любом направлении. Ситуация кардинально меняется, когда электрон попадает в твердотельную структуру, размер которой, по крайней мере в одном направлении, ограничен и сравним с длиной электронной волны. В данных направлениях возможно распространение только волн с длиной, кратной геометрическим размерам структуры. Это значит, что соответствующие им электроны могут иметь только определенные фиксированные значения энергии, вызывая дополнительное квантование энергетических уровней. Это явление получило название квантового ограничения.

Так, с одной стороны, есть трубки с хорошей электронной проводимостью (выше, чем проводимость у признанных электрических проводников, например меди и серебра), а с другой стороны, большинство трубок — это полупроводники с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 2 эВ. Управляя их зонной структурой, можно создать различные электронные приборы. В частности, появляется реальная перспектива **разработки запоминающих устройств с плотностью записи до 1014 бит/см^2.**

Взаимодействие электронных волн в наноразмерных структурах может сопровождаться интерференцией. Отличительная особенность такой интерференции состоит в том, что наличие заряда у электрона дает возможность управления им с помощью локального электростатического или электромагнитного поля, влияя на распространение электронных волн. Активные поисковые исследования в этом направлении продолжаются.

Из нанотрубок можно делать уникальные **провода и проводящие дорожки** для наноприборов. Уникальность их заключается в том, что ток протекает по ним практически без выделения джоулевого тепла и достигает громадного значения – 10^9 А/см^2. Классический проводник при таких значениях мгновенно бы испарился.

В настоящее время при создании сверхбольших (гигабитных) интегральных схем (СБИС) существует проблема межсоединений. Необходимость искать альтернативу сегодняшней меди вызвана тем, что при нанометровых размерах медных межсоединений, в них значительно усиливаются процессы электромиграции (в данном случае - перенос заряда не только электронами, но и атомами меди). Кроме того, возрастает сопротивление из-за рассеяния на границах зерен и шероховатостях поверхности. Расчеты показывают, что углеродные нанотрубки вполне могут заменить медь по своим электрофизическим параметрам. Многостенные нанотрубки обладают малым удельным сопротивлением и при этом не проявляют электромиграции. Малость удельного сопротивления таких нанотрубок обусловливается именно наличием нескольких стенок, благодаря чему увеличивается эффективная площадь сечения проводника.

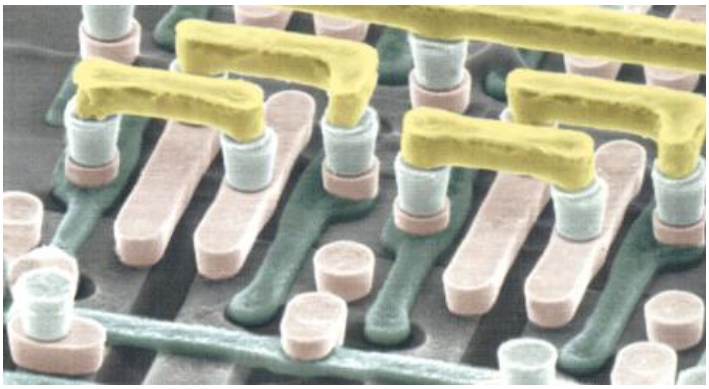


Рис.37. Схематичное изображение СБИС с межсоединениями на основе УНТ.

Разработкой технологии создания **внутричиповых соединений на основе УНТ** в настоящее время занимаются NASA и Fujitsu.

Одно из самых замечательных свойств УНТ - связь между геометрической структурой нанотрубки и ее электронными характеристиками. Налицо возможность создания новых электронных приборов с рекордно малыми размерами. Существует такое применение в электронике - создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. В процессе роста нанотрубки создаётся в ней структурный дефект (заменяется один из углеродных шестиугольников пятиугольником и семиугольником (см. рис. 38). Тогда одна часть нанотрубки будет металлической, а другая – полупроводником.

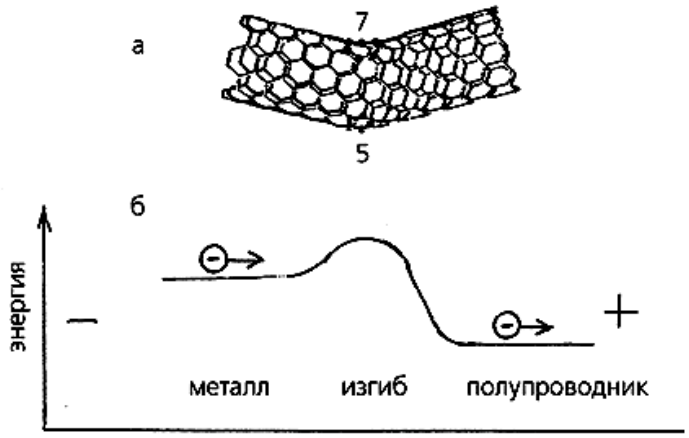


Рис.38. Влияние дефекта семиугольник-пятиугольник на геометрию нанотрубки (а) и энергию подвижных электронов (б)

На основе одинарной нанотрубки созданы опытные образцы **полевых транзисторов**: прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, возможно изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков**.**

На кремниевой подложке, покрытой изолирующим оксидным слоем толщиной 300 нм, формировали параллельные платиновые полоски шириной по 200 нм, разнесенные на расстояние около 600 нм между их осями. Нанотрубку диаметром 1.4 нм и длиной около 1 мкм укладывали поверх полос так, чтобы она перемыкала две или три Pt-полоски, образуя с ними туннельные контакты. Это позволяло носителям заряда (дырки - в углеродной нанотрубке) участвовать в создании тока между соседними Pt-электродами, служащими истоком и стоком в полученном таким способом полевом транзисторе с изолированным затвором, роль которого играла Si-подложка.

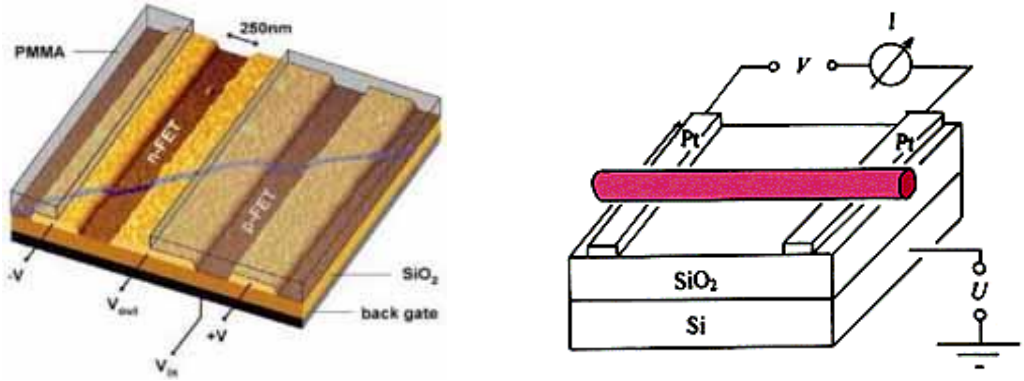
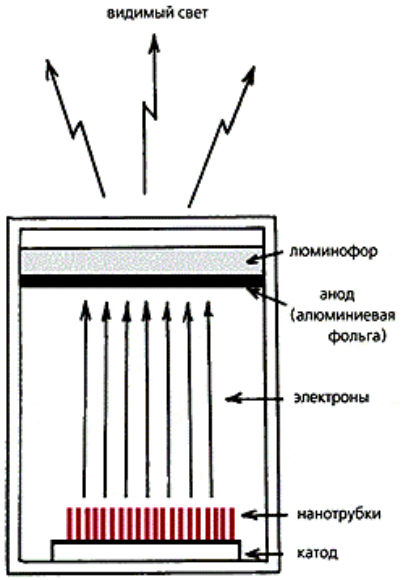


Рис.39. Первый полевой транзистор на основе углеродной нанотрубки. . Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами, в качестве третьего электрода (затвора) используется кремниевый слой.

Помимо этого, созданы и апробированы **прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок.**

Рассмотрим углеродную нанотрубку, закрепленную на катоде и ориентированную в направлении анода. Если на электроды подать напряжение соответствующей полярности, нанотрубка заряжается отрицательно, линии электрического поля вблизи заряженной нанотрубки искривляются и в окрестности острия нанотрубки напряженность поля становится огромной, причем тем больше, чем тоньше нанотрубка. Такое локальное поле может вырывать электроны из нанотрубки. Под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок. Этот эффект, называемый автоэлектронной эмиссией, кроме дисплеев, используется для создания выпрямителей.

В обоих случаях берут два плоских электрода, один из которых покрывают слоем, состоящим из углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно ко второму. Если на электроды подается такое напряжение, что нанотрубка заряжается отрицательно, из нанотрубки на второй электрод излучается пучок электронов: ток в системе идет. При другой полярности нанотрубка заряжается положительно, электронная эмиссия из нее



невозможна и ток в системе не идет.

Рис.40. Схема дисплея, в котором используется автоэлектронная эмиссия из нанотрубок.

Чтобы с помощью автоэлектронной эмиссии получить изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем переходят в основное состояние, излучая фотоны. Например, при использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зеленое свечение, а при добавлении серебра - синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

Получающееся при этом зерно изображения будет очень малым: порядка микрона.

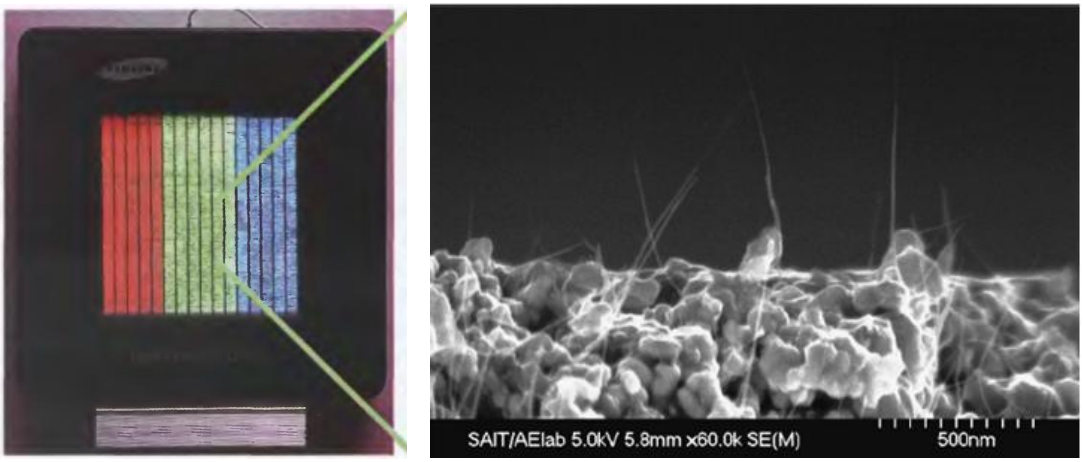


Рис. 41. Прототип плоского дисплея с катодом с полевой эмиссией на основе углеродных нанотрубок (Samsung) и микрофотография покрытия используемого в качестве холодного катода

Холодные катоды на основе УНТ применяются не только при производстве полевых эмиссионных дисплеев, но также и **в качестве источника электронов для рентгеновских трубок.**

В обычных рентгеновских трубках для получения электронов используется резистивно нагретый до температур выше 1000°C вольфрамовый термоэлектронный катод. Использование высоких температур уменьшает время жизни рентгеновских трубок из-за повреждений металлического катода.

По сравнению с термоэлектронной эмиссией автоэлектронная эмиссия является более эффективным механизмом получения электронов, поскольку эмиссия происходит при комнатной температуре и эмиссионный ток контролируется прикладываемым напряжением. Электроны, полученные при полевой эмиссии, изначально обладают малым расхождением, и в принципе легче фокусируются, что приводит к более высокому пространственному разрешению.

Наиболее информативный метод исследования объемных предметов с помощью рентгеновского излучения основан на **компьютерной томографии**. Для реализации этого метода необходимо использовать либо один движущийся источник рентгеновского излучения, направляя его на исследуемый объект под различными углами, либо несколько таких источников, закрепленных в различных точках пространства. Это делает установки для рентгеновской томографии весьма громоздкими и дорогими, что препятствует их широкому распространению в медицине и технологии. Проблему можно решить использованием полевых эмиссионных катодов на основе углеродных нанотрубок, которые отличаются миниатюрными размерами и высоким пространственным разрешением.

Основываясь на свойстве углеродных нанотрубок, согласно которому, можно заполнять нанотрубки различными веществами, возможно их **использование в медицине**. В «запаянном» виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца (а операции «запаивания» и «распаивания» концов нанотрубок уже вполне под силу современной технологии) и выпускают свое содержимое в строго определенных дозах. Так, больному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с очень активными ферментами, эти нанотрубки собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и «вскрываются» в определенный момент времени.

Существует ещё одно применение нанотрубок в медицине: их можно использовать **для создания искусственных мускулов**, которые при одинаковом объеме могут быть втрое сильнее биологических, не боятся высоких температур, вакуума и многих химических реагентов.

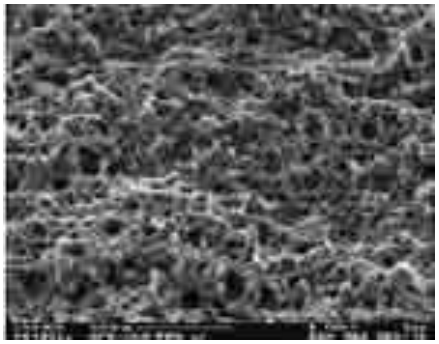


Рис.42. Мышца на нанотрубках

В 1999 году исследовательская группа во главе с Рэем Баухманом выступила с докладом о применении нанотрубок для создания искусственных мышц. Углеродные нанотрубки можно получать в виде листочков нанобумаги, в которых трубки перепутаны, переплетены друг с другом. Такую нанобумагу можно брать в руки, разрезать на полосы. Первые эксперименты были на удивление просты.

Исследователи приклеили две полоски нанобумаги к противоположным сторонам липкой ленты, присоединили к концам электроды и опустили в солевой раствор, обеспечивающий электропроводность. При включении электрической батареи, дающей напряжение в несколько вольт, обе полоски нанобумаги слегка удлинились, но связанная с отрицательным полюсом батареи удлинилась больше, и они изогнулись. Искусственный мускул (актюатор) действовал. Конечно, такое устройство слишком примитивно, чтобы уже сегодня использовать его вместо бицепсов и трицепсов. Но уже ясно, что эта конструкция гораздо более перспективна, чем любая другая. Вместо солевого раствора предполагается применять проводящий полимер, создав легкий и прочный композитный материал.

Уже показано, что искусственные мускулы будут, по меньшей мере, втрое «сильнее» обычных, то есть смогут выдерживать гораздо большие нагрузки при тех же размерах. А используемые для их работы напряжение и сила тока невелики.

Искусственные мускулы со временем можно будет использовать для **протезирования органов и отдельных мышц** (скажем, сердечной). На их основе легко удастся сконструировать «руки» и «пальцы» роботов, работающих в космическом холоде или в 1000-градусную жару, в вакууме и в среде агрессивных газов.

9. **Наноалмазы**

К наноалмазам относят достаточно разнородные по атомной структуре и физико-химическим свойствам углеродные наноматериалы, которые образованы атомами углерода, имеющими свойственные алмазу координационное число 4 и электронные конфигурации, близкие к sp^3. морфология этих структур может быть чрезвычайно разнообразна. Например, sp^3- атомы могут входить в состав т.н. нано: игл, нитей, волокон, усов, проволок, прутков, жгутов, канатов, кабелей, конусов, рогов, мостов, цветов, кораллов, дендритов и наноструктур многих других морфологических типов, синтезированных в последние годы.

Применение искусственных наноалмазов во многих отраслях промышленности, энергетики, электроники, биофармацевтики быстро развивается. В частности, предложено использовать наноалмазы в качестве антифрикционных или абразивных материалов, прекурсоров для роста алмазных пленок, для получения поликристаллических алмазов, упрочняющих покрытий, добавок к маслам без использования стабилизаторов, для использования в различных биологических и медицинских целях.

Наноалмазы можно приближенно разделить на четыре большие группы:
- алмазоподобные нанокристаллиты (нульмерные – 0 D);
- алмазоподобные монолитные нановолокна (одномерные - 1 D);
- полые алмазоподобные нанотрубки (одномерные – 1 D);
- композитные углерод - углеродные материалы.

Алмазоподобные нанокристаллиты

Наименьшие алмазоподобные углеводородные кластеры размером ~ 1 нм впервые были выделены из нефти, затем были разработаны условия их синтеза. Эти «молекулы алмаза» (даймоноиды) представляют собой каркасы из нескольких десятков атомов углерода, замкнутых на концах атомами водорода. Их делят на высшие (с размерами до 1-2 нм) и низшие (с размером < 1 нм) даймоноиды. Низшие даймоноиды имеют общую структурную молекулярную формулу $C_{4n+6}H_{4n+12}$, где n = 1,2,3…

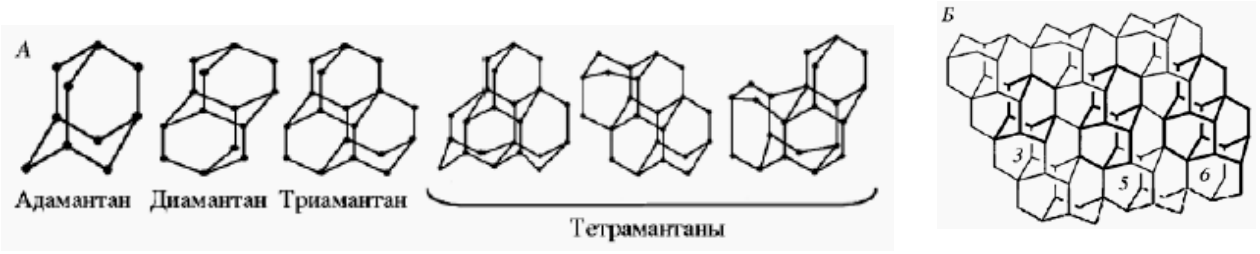


Рис. 43. Низшие даймоноиды $C_{4n+6}H_{4n+12}$ (n = 1-4). (А) – углеродный каркас молекул; (Б) – фрагмент алмазоподобной решетки, собранной из даймоноидов.

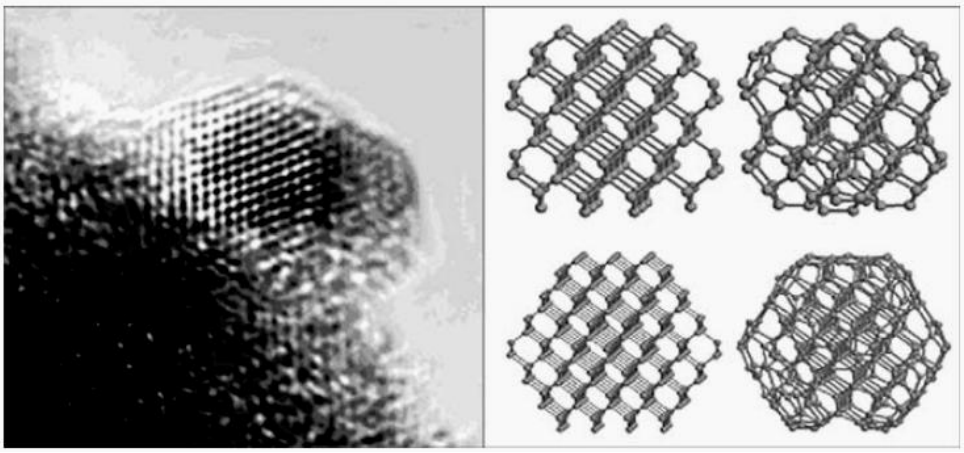


Рис. 44. Микрофотография и атомные модели алмазоподобных нанокристаллитов.

Алмазоподобные нановолокна

Большую группу 1 D sp^3- наноструктур составляют протяженные монолитные алмазоподобные волокна. В зависимости от метода и режима синтеза могут быть получены как единичные волокна, так и их упорядоченные ансамбли. Нановолокна могут иметь различную морфологию, а их диаметры колебаться от десятков нм до нескольких десятков мкм.

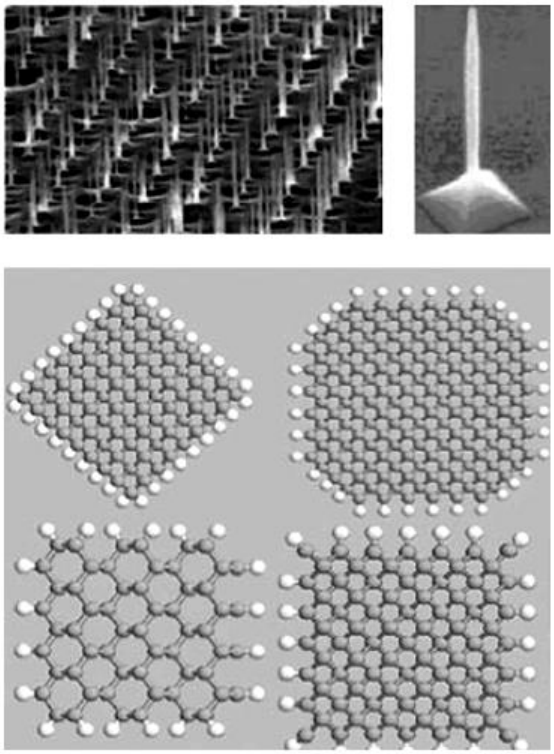


Рис.45. Микрофотографии упорядоченного ансамбля алмазоподобных волокон и атомные модели поперечных сечений волокон различной морфологии.

Исследование свойств нановолокон показало, что в области малых диаметров углеродные нанотрубки оказываются прочнее волокон; с ростом их диаметров ситуация меняется на противоположную: нановолокна становятся прочнее соразмерных однослойных нанотрубок придиаметре > 1.3 - 3.0 нм.

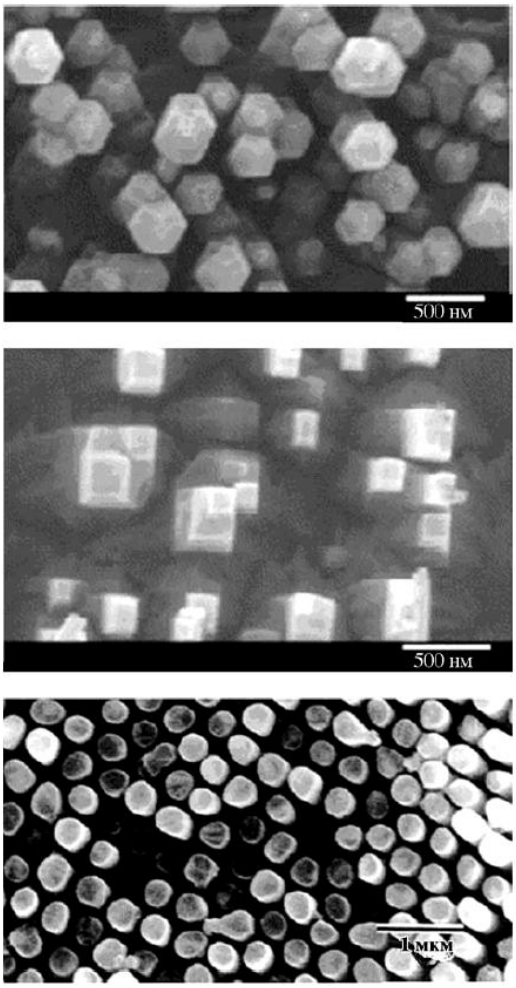


Рис.46. Поперечные сечения синтезированных алмазоподобных нановолокон с различными морфологическими типами.

Алмазоподобные нанотрубки

Недавно получены необычные протяженные полые наноструктуры – алмазоподобные нанотрубки призматической морфологии, стенки которых, в отличие от графитоподобных углеродных нанотрубок, образованных свернутыми в цилиндр графеновыми листами, имеют алмазоподобную sp^3- атомную структуру.

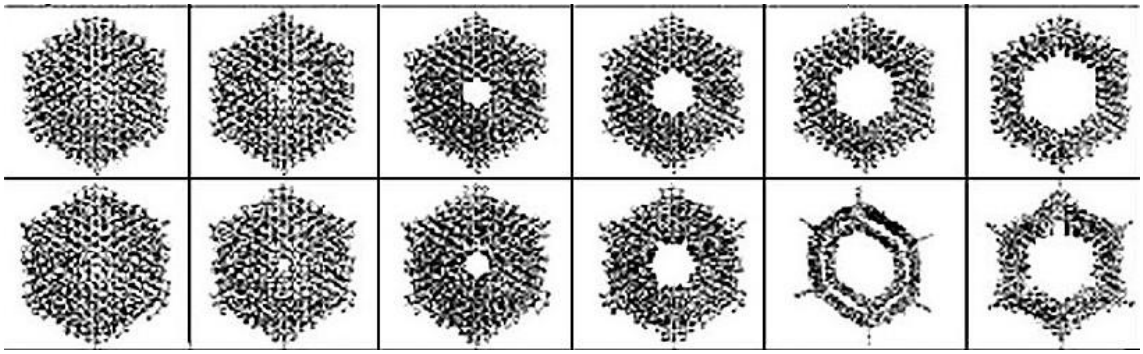


Рис.47. Атомные структуры поперечных сечений алмазоподобных нанотрубок с различной структурой внутренних полостей.

Композитные углерод - углеродные материалы

Рассмотренные ранее наноалмазные кристаллиты и волокна могут выступать как важные составляющие различных композиционных материалов. В настоящее время большое внимание уделяется композиционным наноструктурам с участием с участием алмазоподобных нульмерных кристаллитов и одномерных углеродных нанотрубок, т.н. (0D+1D) - композитов. Общей целью таких работ является создание новых углерод – углеродных композитов с нестандартной комбинацией свойств, возникающих в результате сочетания характеристик sp^3- алмазоподобных кристаллитов и sp^2- нанотрубок. Эти системы рассматривают как возможные прототипы полевых эмиттеров и нанодиодов. На рисунке 48 примеры таких структур представлены в форме «наногрибов».

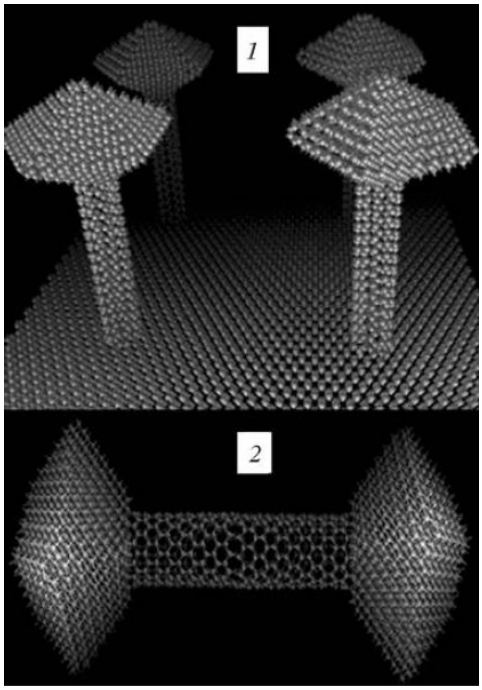


Рис.48. Атомные модели углеродных (0D+1D) композитов (нанотрубка + наноалмазные зерна) как прототипы: (1) – полевых эмиттеров и (2) – нанодиодов.

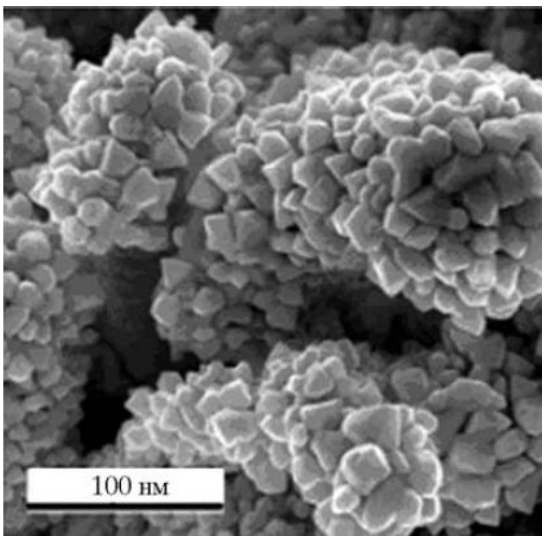


Рис.49. Микрофотография (0D+1D) композита: «связки» однослойных графитоподобных sp^2- нанотрубок, декорированных зернами sp^3- наноалмазов.

Рекомендуемая литература:

1. В.И. Балабанов. НАНОТЕХНОЛОГИИ НАУКА БУДУЩЕГО. Серия: Открытия, которые потрясли мир. Издательство: Эксмо, 2009 г.

2. Введение в нанотехнологии. Модуль «Химия». Элективный курс: учебное пособие для 10-11 классов средней общеобразовательной школы / Под ред. Каменек Л. К. – Ульяновск: УлГУ, 2008

3. Введение в нанотехнологии. Модуль "Физика". Элективный курс: учебное пособие для 10-11 классов средней общеобразовательной школы / авт. кол. В.В. Светухин и др.; под ред. В.М. Костишко, В.Н. Голованова. - Ульяновск: УлГУ, 2008

4. Ю.Д. Третьяков. Микро- и наномир современных материалов. М.: МГУ, 2006

5. Нанотехнологии. Азбука для всех. Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Физматлит, 2008

6. Рыбалкина М. М. Нанотехнологии для всех. Nanotechnology News Network, 2005.

7. Н. Кобаяси Введение в нанотехнологию Название: Введение в нанотехнологию. Бином. Лаборатория знаний. 2008