
III. Фундаментальні проблеми матеріалознавства

УДК 620.22

В. В.Покропивный*, В. В. Скороход

ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Накреслено тенденції і перспективи розвитку наноматеріалознавства, яке поряд і пересікаючись з нанофізикою, нанохімією, нанобіологією, наноелектронікою, наноприладобудуванням, наномашинобудуванням і нанобіотехнологією складає комплекс фундаментальних і прикладних наук XXI сторіччя, а саме — нанотехнології. Приведена нова класифікація наноструктурних матеріалів, на основі якої сформульована концепція інженерії форми поверхні наноматеріалів. Новою парадигмою науки про наноматеріали є цілеспрямоване проектування і створення нових наноархітектур із заданим комплексом розмірних і резонансних фізико-хімічних ефектів, що формують і забезпечують унікальні властивості наноматеріалів, наноприладів і наномашин. Як ілюстрація цього представлено оригінальні ідеї і дослідження автора в областях: 1) синтезу нових аллотроп вуглецю і поліморф нітриду бора з унікальною комбінацією фізичних властивостей; 2) розробки п'єзо-акусто-електронного нанотрубчастого перетворювача гіперзвуку в екстремально високочастотному терагерцовому діапазоні; 3) розробки теорії кімнатно-температурної надпровідності на основі ґраток нанотрубок; 4) дослідження нового фізичного явища фотоакусто-електронного супер-резонансу в нанотрубчастих кристалах.

Ключові слова: наноматеріалознавство, нанотехнології, класифікація наноструктурних матеріалів, інженерія поверхні наноматеріалів.

Введение

Необходимость создания новых материалов с рекордными характеристиками, сочетающих комплекс оптимальных свойств и работающих в экстремальных условиях, привела к развитию порошковой металлургии ультрадисперсных материалов. Тенденция к миниатюризации в микроэлектронике и машиностроении, открытие фуллеренов и нанотрубок, создание квантовых точек, волокон, слоев и гетероструктур привели к развитию науки о наноструктурных материалах, наноматериаловедения, а их получение, исследование и применение стало основой разработки нанотехнологий XXI века.

*©Покропивний Володимир Васильович, доктор фіз.-мат. наук, зав. відділом теоретичного матеріалознавства, працює в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України з 1977 року. Член міжнародних товариств EMRS, MRS, ACS. Спеціаліст в області нанофізики, матеріалознавства, неуглецевих нанотрубок, наноструктур, поліморфних модифікацій, контактних явищ, високотемпературної надпровідності, комп'ютерного моделювання, нанотрибології та радіаційних пошкоджень.

Скороход Валерій Володимирович, директор Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, академік НАН України, доктор техн. наук — видатний вчений а галузі сучасного матеріалознавства.

Нанотехнологии

Нанотехнологию (НТ) можно определить как комплекс фундаментальных и инженерных наук, интегрирующих химию, физику и биологию наноструктур с материаловедением, электроникой и инженерией технологических процессов, направленных на всестороннее исследование наноструктур, развитие физико-химических процессов самосборки и искусственной сборки атомно-молекулярных структур, наноматериалов и наноизделий с помощью зондовых манипуляторов, и предназначенных для разработки и производства наноприборов, микро- и нано-машин, сверхмалых интегральных схем, микро-опто-электронно-механических систем, нано-биороботов и т.п. [1].

Практически НТ появились в 80-х годах, когда были изобретены сканирующий туннельный микроскоп, атомно-силовой и другие зондовые микроскопы. Они дали возможность реализовать главную концепцию НТ, сформулированную Фейнманом — искусственно осуществить сборку изделий и приборов из отдельных атомов и молекул.

Тенденция к миниатюризации стала реальной движущей силой НТ. Огромное преимущество Pentium-4 над IBM-360 достигнуто за счет миниатюризации интегральных схем и создания микрочипов, содержащих до $\sim 10^9$ элементов/см² размером до ~ 200 нм. И это не предел, размер отдельных элементов может быть уменьшен по крайней мере на порядок.

При переходе в наномир возникает естественный вопрос, а где его пределы? Формально наномир ограничен субмикронным размером частиц $d < 100$ нм. Физически он определяется размерными эффектами — при уменьшении размера физико-химические свойства частиц и материалов из них существенно, а иногда и кардинально изменяются. Разделяют два вида размерных эффектов — внутренние и внешние, а также классические и квантовые. Внутренние или собственные размерные эффекты — это изменение свойств самих частиц (параметров решетки, температуры плавления, твердости, запрещенной зоны, люминесценции, коэффициентов диффузии, химической активности, сорбции, реакционной способности и другие) безотносительно к внешним воздействиям. Внешние размерные эффекты возникают неизбежно в процессах взаимодействия различных физических полей с веществом при уменьшении размеров строительных блоков ее микроструктуры (частиц, зерен, доменов) до критической величины, при которой он становится соразмерным с длиной физического явления (длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности, длиной экранирования, длиной волны излучения и другие). Классические размерные эффекты проявляются в изменении параметра решетки, температуры плавления, твердости, пластичности, теплопроводности, диффузии, нелинейности проводимости и т.п. Квантовые размерные эффекты проявляются в голубом сдвиге спектров люминесценции, возникновении характерных низкоразмерных квантовых состояний, квантовании электропроводности в магнитном поле, осцилляциях критической температуры сверхпроводимости, магнетосопротивлении и других физических характеристиках, генерации гиперзвуковых акустических колебаний и другие. Поэтому именно при исследовании размерных эффектов в новых наноструктурах и во внешних полях можно надеяться на открытие новых эффектов и явлений и создание на их основе новых наноматериалов и наноизделий.

Нанотехнология — это междисциплинарная наука, включающая в себя:

1. Нанохимию (нанокolloидная, золь-гель и квантовая химия), направленную на самосборку и синтез наночастиц и изучение их внутренних размерных эффектов.

2. Нанозфизику (квантовая физика, спинтроника, фотоника) направленную на искусственную сборку и изготовление квантовых наногетероструктур и нанорхитектур и изучение их внешних размерных эффектов.

3. Наноматериаловедение, направленное на исследование атомистических процессов и разработку нанопорошковых технологий (нано-спекание, нанотрибология, наносварка и другие) для разработки и изготовления нанокерамик, функциональных наноматериалов, нанокомпонент и “умных” (smart) наноизделий.

4. Нанозлектронику, оптоэлектронику, нано-машиностроение, направленных на разработку новых оптоэлектронных наноприборов, наносистем (MEMS, MOEMS), интегральных схем, (ULCI), наномоторов, нанороботов и т.п.

5. Нанобионику — разработку биомашинных комплексов (нанобиочипов, нанобиороботов).

6. Наноприборостроение, нанометрологию и ручное искусство “левши”, направленных на разработку и изготовление наноприборов, инструментов и информационно-вычислительных систем для обеспечения самих НТ.

Объединение этих наук в нанотехнологии отражает смену парадигмы в технологии — наноизделие, наноприбор или наносистема будет создаваться путем искусственной сборки или самосборки из атомов, молекул и кластеров сразу и целиком в одном технологическом процессе, интегрируясь затем в микроприбор, а не собираться из отдельных частей. На смену традиционным технологическим процессам термомеханической обработки (прокатки, резки, сварки, пайки и т.п.), и технологическим процессам микроэлектроники (химическое и физическое осаждение из газовой фазы, литография, штамповка и другие) придут новые технологические атомистические процессы (выращивание, мембранно-шаблонный синтез, золь-гель технологии, самосборка, нанолитография, атомная манипуляция и другие).

Следует подчеркнуть, что нанотехнологии призваны не заменить существующие микротехнологии, а в комплексе с ними дополнить их в углубленном изучении и овладении наномиром.

Человек живет в макром мире и вступает в контролируемый и управляемый контакт с наномиром в основном при помощи острия зондового микроскопа, так что контакт “острие—поверхность” является в сущности контактом “макромир—наномир”. Поэтому ключевой проблемой современных НТ является изучение наноконтактных явлений (адгезии, схватывания, индентирования, износа, разрыва и другие) в зависимости от типа межатомных, межмолекулярных связей, типа и конфигурации контакта, размеров острия и наноструктур, величины нагрузки, ширины зазора, атмосферы и влажности, температуры, величины электрического и магнитного поля, частоты и интенсивности электромагнитных полей и т.п. Эти исследования должны вылиться в разработку управляемых нанотехнологий манипуляции, характеристики, контроля, позиционирования и сборки наноструктур, в частности, схватывания, захвата, перемещения, разрыва, и адгезии молекулярных строительных единиц в заданном месте.

Объектами НТ являются отдельные атомы, молекулы, кластеры, фуллерены, супрамолекулярные структуры, кристаллы из них, нанотрубки, нановолокна, нанопрутки и их упорядоченные колонии, такие как фотонные кристаллы.

Фуллерены и атомные кластеры являются предельно малыми нульмерными (0D) наноструктурами, квантовыми точками, обладающими свойствами, присущими наноматериалу, а не отдельному атому. При этом под фуллеренами следует понимать не только бакибол C_{60} , а все огромное множество других углеродных C_n и неуглеродных кластеров X_n и меткарбов $Me\&C_n$. Уже сейчас на основе фуллеренов разработаны транзисторы, туннельные диоды, молеку-

лярные переключатели, наноусилители, а на основе фуллеритов — оптические фильтры, сенсоры, солнечные элементы, магнито-оптические рекордеры, фотозлектронные и другие наноприборы.

Нанотрубки, нановискерсы и нанопрутки обладают более богатыми потенциальными возможностями. В отличие от 0D фуллеренов, это 1D объекты, квантовые нити, наноскопические по диаметру и макроскопические по длине. Их уникальность состоит в том, что в них могут распространяться кольцевые и цилиндрические колебания, как акустические так и электромагнитные. Отдельная нанотрубка — идеальная лаборатория для исследования квантовых явлений. Все сказанное относится не только к углеродным, но и к неуглеродным фуллеренам и нанотрубкам (нитрид-борные, оксидные, халькогенидные, галогенидные и некоторые другие III-V и II-VI соединения), которые обладают более разнообразными свойствами.

Двумерные (2D) гетерослои и нанодиски, квантовые стенки и ямы, переходят из микро- в нано-электронику. Перспективными выглядят квази-2D-скопления параллельных нанотрубок и нанопроволок, упорядоченных в виде леса, и кристаллы из них. Их свойства определяются новыми принципами распространения и управления электромагнитных волн, основанными на законе брэгговской дифракции, а не полного внутреннего отражения. Это квантовые и в то же время макроскопические 2D кристаллы. Резонансные состояния в них фактически представляют собой новые уникальные структурные состояния вещества, исследование которых становится сейчас новым направлением в нанофизике. На этой основе уже созданы волноводы, лазерные диоды, инфракрасные датчики, и т.п.

Проектирование таких эффектов и искусственных сред, создание сложных каркасных структур на макро-микро-мезо-нано-уровнях, поиск в них новых эффектов и явлений и создание новых наноприборов представляется сейчас самым перспективным направлением НТ ближайшего будущего. Примером служат необычные “левые” вещества, в которых открыт обратный закон отражения, и предсказаны обратный эффект Допплера и обратный эффект Черенкова. В наноматериаловедении на первый план выступает не примесная инженерия, а инженерия структуры и формы. Материал уже не является сырьем или заготовкой, а сразу формируется как наноизделие. Преимущества наноматериалов скажутся не на макро-уровне, а именно при разработке микро-нано-приборов, например, электронного комара.

Новыми характерными признаками нанотехнологий, отличающих их от уже существующей атомно-молекулярной физики, химии и микроэлектроники, являются:

1. Искусственная манипуляция нанообъектами и ручная или автоматическая сборка наперед спроектированных наноприборов и устройств, используя подход снизу (bottom-up approach).

2. Сознательное и преднамеренное вмешательство в механизмы нанопроцессов с целью их всеобъемлющего контроля и управления.

3. Изобретение, конструирование и разработка новых наноприборов с их последующей интеграцией в микро-, мезо-, и распределенные макросистемы.

Особенностью наномира является стирание грани между неживой и живой материей. Признаки жизни — обмен веществ — появляются не на молекулярном, а на супрамолекулярном уровне. Белки, мембраны и нуклеиновые кислоты представляют собой гигантские природные наноструктуры, собранные в результате самоорганизации. Это указывает на уникальную возможность создания неорганических наноматериалов и наноизделий путем мимикрии, самосборки по аналогии с живой природой. Примерами служат искусственное выращивание жемчуга внутри ракушек, а также самоорганизация неравновесных дефектов на поверхности полупроводников под действием ионного распыления, бомбардировки и имплантации.

Вступая в наномир следует предостеречь от чрезмерных иллюзий, спекуляций и обозначить следующие трудности и проблемы.

1. Уменьшение размеров частиц имеет ограничения и не всегда способствует улучшению свойств. Размер частиц накладывает ограничение снизу на свойства нанокompозитов. Например, существует оптимальный размер дисперсных включений в оксидных керамиках $\sim 10\text{--}20$ мк, при которых достигается оптимальное сочетание твердости и долговечности.

2. Поверхностные эффекты могут вызывать реконструкцию, фазовые превращения и распад наночастиц. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к термической нестабильности, рекристаллизации и недолговечности наносистемы. Пример — буквы (IBM, NANO) и кораллы, написанные на поверхности атомно-силовым микроскопом недолговечны, так как атомы инертных газов и металлические нанокластеры быстро диффундируют и растекаются по поверхности. Стабильными и долговечными могут быть только ковалентно-связанные полупроводниковые соединения и керамики.

3. Космическое излучение и радиационный фон могут привести к радиационным нарушениям, выбиванию атомов, деградации наноструктур и ухудшению качества наноизделий.

4. Тепловой шум и вибрации всегда будут существенно ограничивать свойства и характеристики наноизделий.

5. Неудалимые примеси, даже в самой малой концентрации, способны нарушить атомистические процессы, поэтому для НТ нужны сверхчистые исходные реагенты и помещения.

Все открытия в вакууме уже сделаны (не считая дальнейшего открытия самого вакуума). Новые открытия, технические решения и изобретения возможны в специально сконструированных искусственных наноструктурах, которые и станут основой НТ будущего.

Сейчас НТ находятся в детском возрасте. Мотивацией их интенсивного развития стали грандиозные и фантастические проекты создания человеко-чипных систем, нанобио-роботов, “умной пыли” и т.п., что может повлиять на развитие цивилизации. В США, ЕС, Японии, России и других развитых странах созданы национальные программы и выделены миллиардные фонды. Перспективы нанотехнологий в начале 21 века выглядят оптимистически, но суровые реалии очевидно будут сильно отличаться от этих наивных надежд и проектов. В любом случае развитие нанотехнологий исторически неизбежно и обречено на успех.

Классификация наноструктур по размерности

Предметом нанотехнологий являются новые объекты — наноструктурные материалы (НсМ), под которыми следует понимать такие структуры и формы материалов, строительные элементы которых имеют субмикронный “наноразмер” по крайней мере в одном направлении, в результате чего у них появляются размерные эффекты. Развитие любой науки нуждается в классификации. Первой была классификация НсМ Гляйтера в 1995 г. [2], которая была расширена в работах [3-5]. В последние годы были получены сотни новых наноструктур (НС), поэтому назрела необходимость в их классификации.

В классификации следует разделять НС и НсМ. Наноструктуры имеют только форму и размер безотносительно состава, а наноструктурные материалы — еще и химический состав. В основу классификации НсМ положены и структура и состав, так как согласно фундаментальной материаловедческой триаде они определяют свойства и применение материалов. Корректная классификация

должна быть полной по одному из этих признаков, и только потом комбинированной с учетом других признаков. Следовательно, в классификации НС следует учитывать только форму и размер, характеризующиеся размерностью.

Наноструктурой формально считается такая структура, в которой хотя бы один из размеров d меньше критического $d^* = 100\text{--}500$ нм. Параметр d^* , определяющий границы наномира, не имеет строгого значения, так как определяется физическими изменениями свойств и характеристик материалов при достижении одного из его размеров или строительного элемента некоторого значения $d = d^*$. Например, внутренние размерные эффекты (изменение температуры плавления, параметра решетки, ширины запрещенной зоны и другие), как правило, начинают проявляться при $d^* \sim 10\text{--}100$ нм. Однако внешние размерные эффекты могут проявляться и при больших размерах, например, при взаимодействии со светом $d^* = \lambda = 500$ нм.

В основу классификации наноструктур положена их размерность. Размерность может быть одной из четырех 0D, 1D, 2D, 3D. Все наноструктуры можно построить из элементарных строительных элементов (блоков), которые можно разделить на 3 класса 0D, 1D, 2D. Элементарные единицы 3D не являются наноструктурами, так как из них в общем нельзя построить структуры меньшей размерности. Но из структур меньшей размерности 3D НсМ построить можно.

Введем обозначение наноструктур: $kDlmn\dots$, где k — размерность наноструктуры, l, m, n — размерности строительных единиц, причем количество чисел должно быть равно количеству типов элементарных единиц. Из определения наноструктур $k \geq l, m, n$, причем $k, l, m, n = 0; 1; 2; 3$.

Из этих условий вытекает, что существует всего 3 элементарных сорта НС (0D, 1D, 2D), 9 одинарных классов типа kDl , построенных из строительных единиц одного сорта, 19 бинарных классов типа kDl, m , построенных из строительных единиц двух сортов, а также множество тройных, четверных и т.д. классов. Сложных НС последних классов получено еще очень мало, поэтому, если ограничиться только 5 основными классами тройных структур типа kDl, m, n построенных из строительных единиц трех сортов, то в результате получим всего $3 + 9 + 19 + 5 = 36$ классов наноструктур, приведенных в табл. 1.

Заметим, что:

1. Границы зерен между строительными элементами отдельными 2D НС, в отличие от Гляйтера, не считаются. Границы между строительными элементами есть всегда, поэтому чтобы не добавлять всегда 2 в обозначение ее следует подразумевать.

2. Классификацию можно расширить с учетом четверных и т.д. комбинаций.

3. Инверсные НС с пустотными строительными единицами (вакансионные кластеры, нанопоры цилиндрические и плоские) отдельно не считаются.

В эту классификацию укладываются все уже известные, так и еще не синтезированные НС. Многие клеточки в табл. 1 еще почти пустые, что указывает на возможность прогнозирования новых НС.









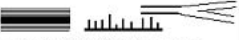



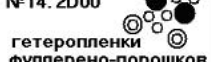

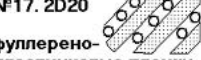


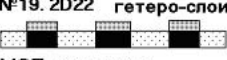





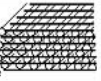




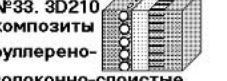





Таблица 1

Иерархическая классификация наноструктур ($L < 100\text{--}500\text{ нм}$) по размерности

В. В. Покропивный, В. В. Скороход (2005)

Обозначение : Размерность НС $\rightarrow kDlmn \leftarrow$ Размерности строительных единиц
 $k \geq l, m, n.$ $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3.$

Элементарные строительные блоки наноструктур

№1. 0D  Молекулы, кластеры, фуллерены, меткарбы, шварцоны, частицы, порошки, зерна, домены, чешуйки, кольца, тороиды		№2. 1D  Нанотрубки, волокна, нити, спирали, проволоки, усы, ленты, ремни, пружины, рупоры, прутки, колонны, иглы, столбы		№3. 2D  Слои
0D-наноструктуры :		№4. 0D0  скопления частиц		№5. 0D00  скопления разных частиц, ионы, дендримеры "кор-оболочка"
1D-наноструктуры :		№6. 1D0  молекулярные цепи, полимеры		
№7. 1D00  гетерополимеры		№8. 1D1  жгуты, связи канаты, коралы		№9. 1D11  Гетероцепи, гетерокабели, пилы, гетерожгуты, соединения, гребешки
2D-наноструктуры :		№11. 2D0  Пленки фуллеренов		№12. 2D1  наносолома, ФК, пленки волокон
№13. 2D2  Слоистые пленки, черепица, мозаика		№14. 2D00  гетеропленки фуллерено-порошков		№15. 2D10  пленки стручков, фуллерено-волокон
№17. 2D20  фуллерено-пластинчатые пленки		№18. 2D21  мосты, пленки волоконно-слоистые		№16. 2D11  Пленки нанотрубок и волокон, ФК-волноводы
3D-наноструктуры :		№19. 2D22  гетеро-слои МОР-структуры		№20. 2D210  пленки фуллерено-волоконно-слоистые
№21. 3D0  Фуллериты, клатраты, каркасы порошков, туманы		№22. 3D1  каркасы волокон, нанотрубок		№23. 3D2  слоистые каркасы, дома, пены, соты
№25. 3D10  интеркалянты, каркасы фуллерено-волоконные		№26. 3D11  каркасы нанотрубо-волоконные		№27. 3D20  каркасы слоев, фуллеренов, порошков
№29. 3D22  Гетерослой, наноприбор		№30. 3D30  частицы, поры фуллерены в матрице, опалы, дисперсии		№28. 3D21  Каркасы слоисто-волоконные
№33. 3D210  композиты фуллерено-волоконно-слоистые		№34. 3D310  фуллерено-волоконные композиты, мембраны + примеси		№31. 3D31  волоконные композиты, мембраны, ФК, волноводы
		№35. 3D320  композиты фуллерено-слоистые		№32. 3D32  пары трения, контакты границы, интер-фейсы, резонаторы
		№36. 3D321  композиты волоконно-слоистые, VCSEL		

Роль порошкового материаловедения в получении НсМ

Возникает вопрос о роли порошковой металлургии в создании новых НсМ и наноматериаловедении. Эта роль существенная, поскольку вопросы консолидации нанопорошков и наночастиц в материалы, полуфабрикаты, изделия и наноприборы остаются и будут актуальными всегда.

Новыми перспективными инновациями нанопорошковой металлургии должны стать:

1. Создание более сложных, а не только обычных 3D0 порошковых наноматериалов, в частности, ламинарных, волоконных, и другие.
2. Интеграция, сочетание, комплексация, порошковых технологий с новыми методами синтеза, таких как нанолитография, МПЭ, и другие.
3. Разработка новых методов, процессов и технологий синтеза наночастиц.
4. Разработка новых методов самосборки НсМ, таких как шаблонно-мембранный золь-гель метод, самовоспламеняющийся синтез, биомимикрия, и другие.
5. Развитие методов искусственной автоматической сборки, таких как наноманипуляция и другие.
6. Исследование физико-химических процессов изменения структуры и свойств НсМ в условиях эксплуатации под действием термомеханических нагрузок, в агрессивных средах, электромагнитных и радиационных полях.
7. Исследование размерных эффектов и резонансных явлений.

Преимуществом порошковой металлургии по сравнению с обычной, была технология получения изделий из порошков, минуя стадию расплавленного материала. Оно остается, так как задачей нанопорошковой металлургии должно стать получение наноизделий из нанопорошков. Это задача для химиков и технологов. Но прежде, чтобы определить параметры наноструктур и тип материалов, необходимо знать функции конечного наноизделия. Их должны сформулировать физики. Следовательно, порошковая металлургия должна трансформироваться в порошковые нанотехнологии изготовления наноприборов и наноизделий.

Наноспек, полученный методом порошковой металлургии, несет в себе свойства материала отдельных частиц и свойства спеченной хаотической структуры типа 3D0 и 3D00, но не несет свойств других упорядоченных наноструктур. Однако в форме другой наноструктуры наноспек приобретет свойства как материала, так и другой наноструктуры и формы, что придаст ему новое качество, новое свойство в полном соответствии с фундаментальной материаловедческой триадой, где под структурой понимается уже не только кристаллическая, микро- и мезоструктура или морфология, а тип наноструктуры в соответствии с таблицей 1.

Проектирование размерных и резонансных эффектов

Дополним классификацию таблицей размерных эффектов, чтобы заранее определить, какие именно новые физико-химические свойства придает та или иная наноструктура (таблица 2).

Между интеркристаллитными межзеренными границами и свободными поверхностями раздела фаз существует принципиальное различие. Границы зерен влияют в основном на внутренние классические (IC) размерные эффекты (табл. 2). Поверхность же раздела фазы определяет форму, размерность и тип НС. Резкая поверхность раздела может зеркально отражать электромагнитные, акустические и де-бройлевские волны, в отличие от размытых диффузных границ зерен, способных только пропускать и рассеивать их. Коэффициенты отражения, поглощения и пропускания поверхностей и границ становятся важнейшими характеристиками наноструктур. Ограничение размера НС приводит к размерному квантованию (confinement) и вызывает внутренние квантовые (IQ) эффекты (табл. 2), которые проявляются в оптических спектрах.

Таблица 2

Сводная таблица размерных эффектов и их обозначения:
I — внутренний, E — внешний, C — классический, Q — квантовый.

Свойства	Влияние уменьшения размера наночастицы	Тип
Структурные	Уменьшение (увеличение) параметра решетки Структурные преобразования	IC IC
Механические	Повышение твердости, прочности, вязкости разрушения Появление сверхпластичности Повышение износостойкости	IC IC IC
Тепловые	Уменьшение температуры плавления и температур фазовых переходов Уменьшение энтропии плавления Смягчение фононного спектра	IC IC IC
Термодинамические	Увеличение теплоемкости Увеличение коэффициента теплового расширения Уменьшение температуры Дебая Стабилизация высокотемпературных фаз	IC IC IQ IC
Кинетические	Увеличение коэффициента диффузии Режое падение теплопроводности при некотором критическом размере d^* Осцилляция кинетических коэффициентов	IC IQ IQ
Электрические	Увеличение электросопротивления для металлов Увеличение электропроводности для диэлектриков Увеличение диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектриков при d^*	IQ IQ EQ
Электронные	Увеличение величины запрещенной зоны Генерация фононов Увеличение электропроводности при низких температурах в Bi	IQ IQ IQ
Магнитные	Увеличение коэрцитивной силы при d^* Уменьшение температуры Кюри Уменьшение коэрцитивной силы и появление суперпарамагнетизма ферромагнетиков d^* Гигантское магнитосопротивление Рост максимальной температуры магнитосопротивления Увеличение магнитной проницаемости для ферромагнетиков при d^*	IQ IQ EQ EQ EQ EQ EQ
Оптические	Дифракция и интерференция Увеличение поглощения в ультрафиолетовой области (голубое смещение) Осцилляция оптического поглощения Появление нелинейности оптических характеристик	EC IQ EQ EQ
Химические	Увеличение химической и каталитической активности Увеличение скорости физико-химического взаимодействия с окружающей средой Смена растворимости	IC IC IC

Они обусловлены, например, отражением электронных волн от стенок НС и их интерференцией внутри НС, когда длина волны де-Бройля соизмерима с размером НС ($\lambda_e \approx d$). Отражение электронов от поверхности НС, когда длина их пробега превышает размер НС ($l_{ph} \geq d$), приводит к падению электропроводности, андеевскому отражению, и др. Отражение фононов от поверхности НС, когда длина их пробега превышает размер НС ($l_{ph} \geq d$), приводит к обрезке длинноволновой части фононного спектра, и, как следствие, к падению теплопроводности, теплоемкости, температуры Дебая, возможности генерации акустических колебаний гиперзвукового диапазона и другим IQ-эффектам. Множество внешних размерных эффектов как классических (EC), так и квантовых (EQ) может возникнуть при взаимодействии наноструктур с внешним электромагнитным полем, когда длина волны соизмерима с размером НС, $\lambda_{em} = d$, и удовлетворяет условию полного внутреннего отражения или брэгговской дифракции. Например, при соблюдении условия $dsin\theta = n\lambda_{em}/2$, НС класса 2D11, фотонные кристаллы, могут действовать не только как дифракционные решетки или резонаторы, но и как световоды. На их основе возможны “левые вещества” с отрицательным показателем преломления, инверсным эффектом Допплера и Черенкова.

Кроме размерных эффектов, в НС возможен ряд резонансных явлений, в частности, эффект Ааронова-Бома, магнитоакустический, фотогальванический и другие, в которых наноструктура может выступать в качестве резонатора акустических, электронных и электромагнитных волн, как в лазерах.

Концепция инженерии формы поверхности

Из классификации Гляйтера, в которой под строительными блоками подразумеваются только кристаллиты и границы между ними, появилась концепция граничной инженерии НсМ, согласно которой свойства НсМ определяются в основном межкристаллитными границами. Проблема структуры границ зерен и их влияния на свойства поликристаллических материалов была сформулирована Гляйтером более 30 лет тому назад [6] и трансформировалась в концепцию “граничной инженерии”, которая стала господствующей в материаловедении. Гляйтер перенес эту концепцию и в наноматериаловедение, переформулировав ее на случай границ между нанокристаллитами. Автор полагает, что проблема границ зерен остается для ряда 2D и 3D наноструктур, хотя бы потому, например, что проблема сверхпластичности керамик так и не была решена. Однако при переходе к НсМ эта концепция отодвигается на второй и третий план по сравнению с тем огромным разнообразием новых синтезированных уже и еще не синтезированных наноструктур, которые действительно обещают уникальные свойства и применения.

Новой задачей наноматериаловедения становится разработка новых нанoarхитектур, микро-электро-механических систем, наноприборов и наноизделий. Это логическое следствие тенденции к миниатюризации — размер наноприборов уменьшается и становится соизмеримым с размером 0D порошков и частиц, 1D волокон и нитей, 2D слоев и пластин, поэтому грань между наноматериалами и наноприборами стирается. Наноприборы — комплексные конструкции из наноматериалов, имеющие функциональное назначение. Например, полупроводниковый лазерный диод на двойном гетеропереходе $\text{Me}/\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(\text{n})/\text{GaAs}(\text{n})/\text{GaAs}(\text{p})/\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(\text{p})/\text{Me}$ представляет собой согласно нашей классификации наноструктуру 3D2222. Наноматериаловедение превращается в наноприборостроение и наоборот.

Из нашей классификации следует, что концепцию “инженерии границ” следует дополнить концепцией “инженерии формы поверхности” наноструктурных материалов, поскольку не только, и не столько интеркристаллитные границы, а тип, размер и форма наноструктур, представленных в табл. 1, определяет свойства наноструктурных материалов. В классификации Гляйтера есть только 4 класса из таблицы 1, а остальные 32 класса отсутствуют. Но именно они и являются новым полем для нанотехнологий.

Согласно этой концепции геометрическая форма поверхности наноструктур выступает как главный основной фактор, формирующий и определяющий свойства НсМ. Геометрия всегда играла и играет важную роль в физике. Например, обобщая принцип общей теории относительности Эйнштейна, можно сформулировать принцип, что физика — это геометрия плюс физические законы. Это в космосе. Из предложенной классификации следует, что этот принцип действует и в нанокосмосе, наномире. Его можно сформулировать так: нанофизика — это геометрические формы поверхности и размер наноструктур плюс критические характеристики физических явлений, определяющих физические размерные эффекты в материалах.

Геометрические формы можно конструировать теоретически, строя наноархитектуры, и формировать экспериментально, управляя технологическими параметрами. Размерные эффекты (внутренние) можно теоретически предвидеть, предсказать, зная: 1) размер и геометрическую форму наноструктур и 2) критические длины физических явлений (длины свободных пробегов, длины акустических и электронных волн, длины волн плазменных, фононных, оптических колебаний, диффузионные длины, длины корреляции, скорости электронов, фононов и других квазича-

стиц, и т.п.), а внешние размерные эффекты — зная, кроме того, величины внешних воздействий (длина волны электромагнитных и акустических волн, параметры электрических и магнитных полей, глубина проникновения внешнего поля, и другие). Следовательно, комбинируя форму наноструктур с критическими характеристики материала можно заранее предсказывать размерные эффекты, то есть конструировать размерные эффекты наперед, а, значит теоретически конструировать новые физические свойства наноструктур. Фактически, и достаточно неожиданно, мы приходим к старой идее “предсказания материалов с наперед заданными свойствами”. Ранее, в рамках концепций “примесной” и “зернограничной” инженерии, свойства, в основном, менялись плавно. А в рамках предлагаемой “инженерии формы поверхности” свойства меняются скачком, размерные эффекты возникают в результате удачного совпадения внешних форм и размеров с критическими характеристиками материала и внешних воздействий.

Существенно, что множество размерных эффектов конечно, так как число классов геометрических форм и число критических характеристик материалов ограничено. Предположим, число первых согласно предложенной классификации примерно равно 36, а число критических характеристик — 10, тогда получим 360 основных классов размерных эффектов. Следовательно, наномир можно представить как “многоквартирный (360) дом” размерных эффектов.

Таким образом, зная класс наноструктуры, тип материала и известные размерные эффекты, можно заранее, *a priori* качественно предвидеть свойства наноструктурного материала. Наноструктурное материаловедение превращается в наноструктурную инженерию формы поверхности, дополняющую инженерию границ, что приводит к расширению парадигмы наноструктурного материаловедения.

Рассмотрим далее несколько перспективных направлений наноматериаловедения.

Необычные аллотропы углерода и полиморфы нитрида бора

Уникальность углерода по сравнению с другими элементами кроется в его возможности образовывать различные типы химических связей путем гибридизации *s* и *p* орбиталей. О синтезе новых необычных фаз углерода и нитрида бора сообщалось разными авторами и в разное время на протяжении последних 40 лет. Повидимому у углерода, как у нитрида бора, существует около десяти различных аллотропных модификаций [7]. Парадоксально, но в отличие от традиционных форм, структура необычных модификаций C и BN так до сих пор и не установлена, а их свойства изучены явно неполно. Ключ к расшифровке необычных модификаций предложен в работе [8], в которой впервые предложено строить кристаллические решетки (кубические, гексагональные, алмазные, и другие) из так называемых кристаллообразующих молекул, обладающих необходимой симметрией кристаллов, и в частности, из молекул C₂₄, C₄₈, C₁₂₀, B₁₂N₁₂, B₂₄N₂₄, B₆₀N₆₀.

В работе [9] методом флюидного высокотемпературно-барического синтеза получен так называемый “кубический графит”. В работе [10] расшифрована его структура представляющая собой простую кубическую решетку, в узлах которой расположены молекулы C₂₄. Этот материал назван простым кубическим фуллеритом ПКФ-C₂₄. В работе [11] рассчитана электронная структура и объемный модуль ПКФ-C₂₄, который представляет собой новый легкий цеолитоподобный полупроводниковый материал с низкой диэлектрической проницаемостью, что делает его перспективным для коннекторов и подложек высокочастотных интегральных схем.

Кубический нитрид бора (с-BN) с решеткой сфалерита (аналог алмаза) и гексагональный (w-BN) с решеткой вюртцита (аналог лонсдейлита) — это основа сверхтвердых, легких, жаропрочных, коррозионностойких материалов конструкционного назначения, а также теплопроводных диэлектриков и широкозонных полупроводников. Гексагональный графитоподобный (h-BN), ромбоэдрический (r-BN), и турбостратный (t-BN) нитрид бора с решетками типа графита, но с разной последовательностью упаковки слоев, составляют основу материалов с анизотропными механическими, термическими, электрическими и оптическими свойствами. Кроме этих трехмерных (3D) и двухмерных (2D) структур недавно были синтезированы 1D нанопроволоки и нанотрубки, а также 0D фуллерены и онионы из BN.

У нитрида бора, как и у изоморфного аналога углерода, обнаружены также и необычные фазы, промежуточные по плотности между h-BN ($\rho = 2,29 \text{ г/см}^3$) и с-BN ($\rho = 3,49 \text{ г/см}^3$). Они получены в сильно неравновесных условиях и в малых количествах, поэтому их структура не установлена и дискутируется в литературе.

Новая полиморфная модификация нитрида бора получена методом сверхкритического флюидного синтеза в газостате высокого давления при давлении $P < 200 \text{ МПа}$ и температуре $T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в разных атмосферах [12]. Наличие новой фазы подтверждают рентгеновские и инфракрасные спектры. Ряд линий на дифрактограммах и инфракрасных спектрах совпадают с литературными данными для фазы, известной ранее как Е-фаза. На этом основании сделан вывод, что новым методом, вероятно, получена Е-фаза. Предложена структура новой фазы в виде решетки типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы фулборена $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$. (рис. 1.)

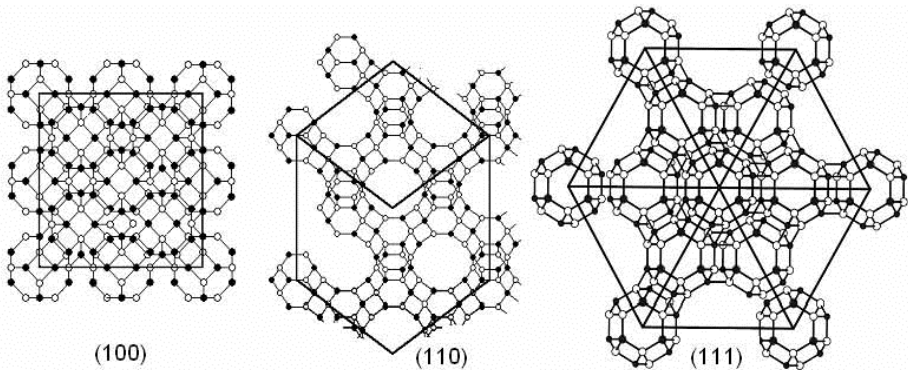


Рис. 1. Элементарная ячейка гипералмазного фулборенита $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ в проекции на плоскости (100), (110), и (111) [12]

Это решетка типа алмаза в узлах которой расположены молекулы $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, ковалентно связанные гексагональными гранями. Все связи между чередующимися В–N атомами — sp^3 гибридизированные.

В пользу этого свидетельствует совпадение расчетных и экспериментальных значений параметра решетки ($A = 1,152 \text{ нм}$ и $C = 1,114 \text{ нм}$ соответственно), плотности ($\rho = 2,59 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 2,5\text{--}2,6 \text{ г/см}^3$) и рентгеновских дифрактограм. Это новый нитридоборный цеолит с решеткой фожазита, названный гипералмазным фулборенитом $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$. Примечательно, что его расчетный объемный модуль $V = 658 \text{ ГПа}$ выше, чем у алмаза [13].

Предельно высокочастотный пьезоакустический преобразователь гиперзвука на базе нанотрубчатых антенн

Теоретически обоснован и спроектирован предельно высокочастотный электронноакустический (или же акустоэлектронный) гиперзвуковой преобразователь в гига-тера-герцовом диапазоне на базе связок BN/SiC или (BN/BC) нанотрубоволокон (рис. 2) [14, 15].

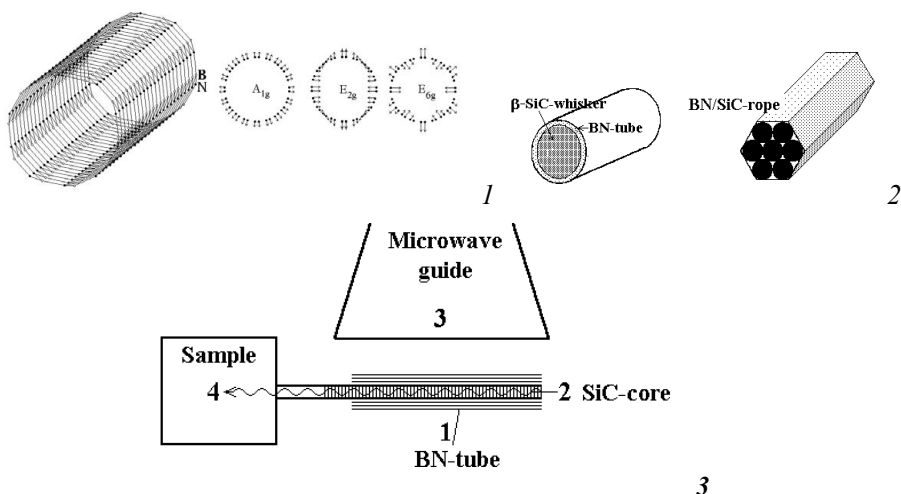


Рис. 2. [14,15]. 1 — Нитридоборная одностенная кресловидная (5,5) нанотрубка, и ее собственные колебания галереи шепчущих мод: A_{1g} — дышащая, E_{2g} , E_{6g} — шепчущие моды; 2 — схема электроакустического преобразователя гиперзвука на базе 2D связки из SiC нановолокон, покрытых BN нанотрубками; 3 — схема предельно высокочастотного генератора гиперзвука или гиперзвуковых фононов (фазера)

Высокотемпературная сверхпроводимость на базе нанотрубчатых кристаллов

Предложен новый тип идеального высокотемпературного сверхпроводника, который должен иметь рекордные значения критической температуры T_c и тока J_c [16–18]. Теоретически обосновано, что 2D-кристалл с параметром решетки порядка глубины проникновения магнитного поля $a \sim 2\lambda$ (рис. 3, а, б) из сверхпроводящих квази-1D-нанотрубок диаметром порядка радиуса корреляции $d \sim \xi$ (рис. 3, в, г) будет идеальной и естественной средой для закрепления сверхпроводящих вихрей Абрикосова вследствие проявления резонансных эффектов между структурами 2D-кристалла и 2D-решетки вихрей (эффект упорядочения). Кроме того, вследствие интерференции кольцевых дебройлевских волн, циркулирующих по кругу или спирали нанотрубок, при определенных условиях резонанса, а именно $2d = ml$, $m = 1, 2, 3, \dots$, возникает галерея незатухающих кольцевых мод, причем как электронны, так и фононных колебаний. Это создает идеальные условия для электрон-фононного взаимодействия и, как следствие, куперовского спаривания пары электронов на диаметрально противоположных концах нанотрубки, а также бозе-эйнштейновской конденсации всех пар. Синтез подобных кристаллов на основе простых и технологичных сверхпроводников типа MgB_2 и $NbSe_2$ становится реальным.

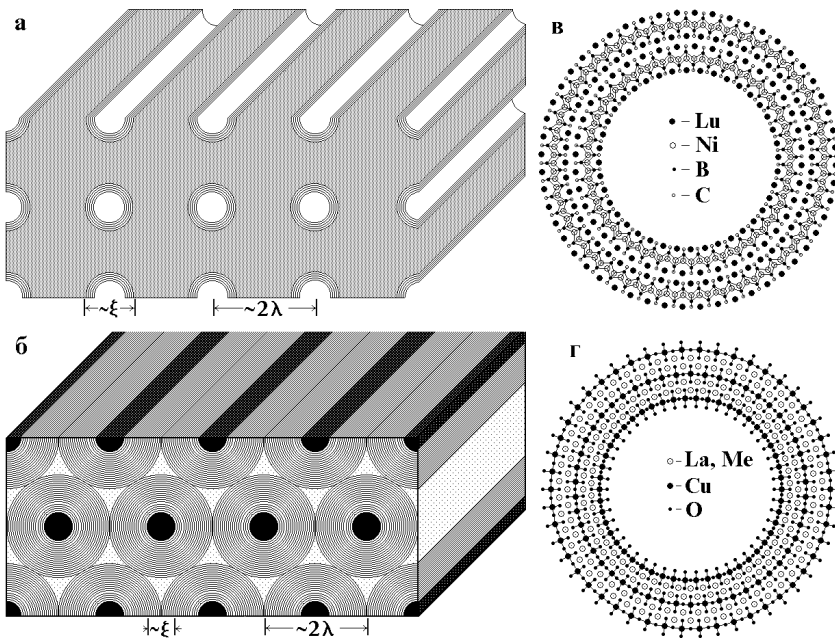


Рис. 3. Два вида идеального комнатно-температурного сверхпроводника на основе фотонных 2D-кристаллов (параметр решетки которых порядка удвоенной глубины проникновения магнитного поля $a \sim 2\lambda$) из нанотрубок свернутых из слоистого сверхпроводящего материала (диаметр которых порядка длины корреляции $\sim \xi$) [16–18]: а — квадратная решетка из нанотрубок, нанесенных на внутренние стенки наноцилиндров цеолитоподобной 2D-мембраны; б — треугольная решетка нанотрубок, нанесенных на внешние поверхности щеткоподобной 2D решетки из нановолокон; в — поперечное сечение нанотрубки из редкоземельного борокарбида LuNiBC ; г — поперечное сечение нанотрубки из редкоземельного купрата $\text{La}_2\text{Me}_{2-x}\text{CuO}_4$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, x < 0,2$)

Комбинированный фото-акусто-электронный супер-резонанс в специальных нанотрубчатых кристаллах

Практически все открытия в вакууме уже сделаны (не считая дальнейшего открытия самого вакуума), поэтому новые открытия возможны в специально сконструированных искусственных средах. Отдельная нанотрубка и кристалл из них — идеальная лаборатория для исследования квантовых явлений. Макроскопические, но квантовые нанотрубчатые кристаллы — это новый класс таких сред. Резонансные состояния в них фактически являются новым структурным состоянием вещества с уникальными свойствами, исследование которых станет новым направлением в нанофизике.

Впервые теоретически предсказана уникальная возможность тройного комбинированного фото-акусто-электронного (Ф-А-Э) супер-резонанса в нанотрубках и нанотрубчатых двумерных 2D композитах на некоторой единственной частоте названной частотой супер-резонанса [19]. Впервые составлена сводная шкала акустических, электромагнитных и электронных волн, совмещенных приблизительно по частоте. Предполагается, что при уменьшении диаметра нанотрубки, сделанной из сверхпроводящего материала, неизбежно должен возникать размерный квантовый эффект, который приводит к резонансному усилению электрон-фононного взаимодействия, проявляющего себя в возникновении сверхпроводящего состояния. Кроме того, при взаимодействии с электромагнитным полем на

этой супер-частоте и в этом состоянии в нанотрубке, помещенной в магнитном поле, дополнительно должен возникать фото-акустический и фото-электронный резонанс, а в итоге и тройной комбинированный фото-акусто-электронный резонанс. Эта супер-резонансная частота является новой характеристикой вещества, присущей нанотрубкам и нанотрубчатым композитам. Она определяется уникальной комбинацией многих параметров, а именно: материала нанотрубок, их типа и размера, параметра решетки нанотрубчатого кристалла, напряженности внешнего магнитного поля, и частоты электромагнитного поля. Подобное состояние является новым уникальным структурным состоянием вещества, в котором возможно высокоэффективное преобразование и перекачка все трех видов колебательной энергии (электронной, фононной и фотонной) друг в друга. Супер-резонанс может быть использован для создания комнатно-Тс сверхпроводника, фононного квантового генератора, электроакустического гиперзвукового преобразователя, высоко добротной наноантенны, низко-барьерного наноэмиттера, высокоэффективного солнечного элемента.

Начертаны тенденции и перспективы развития наноматериаловедения, которое наряду и пересекаясь с нанофизикой, нанохимией, нанобионикой, наноэлектроникой, наноприборостроением, наномашиностроением и нанобиотехнологией составляет комплекс фундаментальных и прикладных наук XXI века, а именно — нанотехнологии. Приведена новая классификация наноструктурных материалов, на основе которой сформулирована концепция инженерии формы поверхности наноматериалов. Новой парадигмой науки о наноматериалах является целенаправленное проектирование и создание новых наноархитектур с наперед заданным комплексом размерных и резонансных физико-химических эффектов, которые формируют и обеспечивают уникальные свойства наноматериалов, наноприборов и наномашин. Как иллюстрация представлены оригинальные идеи и исследования автора в областях: 1) синтеза новых аллотропов углерода и полиморфов нитрида бора с уникальной комбинацией физических свойств; 2) разработки пьезо-акусто-электронного нанотрубчатого преобразователя гиперзвука в предельно высокочастотном терагерцовом диапазоне; 3) разработки теории комнатно-температурной сверхпроводимости на основе решеток нанотрубок; 4) исследования нового физического явления фото-акусто-электронного супер-резонанса в нанотрубчатых кристаллах.

Ключевые слова: наноматериаловедение, нанотехнологии, классификация наноструктурных материалов, инженерия поверхности наноматериалов.

Tendency and perspectives of development of nanomaterials science which together and crossing with nanophysics, nanochemistry, nanobionics, nanoelectronics, nanodevices and nanoengineering and nanobiotechnology constitutes the nanotechnology – the complex of fundamental and engineering sciences of XXI century. New classifications on nanostructured materials is presented on base of which new conception of a surface forms engineering of nanomaterials is formulated. By new paradigm of nanomaterials science is purposeful design and development of novel nanoarchitectures with a complex of size and resonant effects prescribed in advance, which forms and ensures the unique properties of nanomaterials, nanodevices and nanomachines. For illustration the author's new ideas and research are presented in the field of: 1) synthesis of novel carbon allotropes and boron nitride polymorphes with unique combination of physical properties; 2) development of new piezo-acousto-electric transducer of hypersound in extremely high-frequency terahertz range; 3) development of the theory of room-temperature superconductivity on base of nanotube lattices; 4) research of new physical phenomenon, the photo-acousto-electronic super-resonance in nanotubular crystals.

Keywords: nanomaterials science, nanotechnologies, classification of nanostructural materials, engineering of nanomaterials surfaces.

1. *Pokropivny V. V.* Preface. Entering into Nanotechnology Era // Int. I. Nanotechnology. – **3**, No. 1. – P. 1–5, (2006).
2. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – 48, No. 1. – P. 1–29.
3. *Скороход В. В., Рагуля А. В., Уварова И. В.* Наноструктурные материалы. – Киев: Академперіодика, 2001.
4. *Pokropivny V. V., Skorokhod V. V.* Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterials science// Mat. Sci. & Eng. C **27**, 990-993 (2007)
5. *В.В.Покропивний, В.В. Скороход.* Классификация наноструктур по размерности, топологическим признакам и концепция инженерии формы поверхности в наноматериаловедении// Наноструктурное материаловедение №1 (2008).
6. *Гляйтер Г., Чалмерс Б.* Большебугловые границы зерен. – М: Мир, 1975.
7. *Покропивний В. В.* Структуры необычных аллотроп углерода и полиморф нитрида бора // Наноструктурное материаловедение – 1, № 1, 38–57 (2005).
8. *Pokropivny V. V., Skorokhod V. V., Oleinik G. S. et al.* Boron nitride analogues of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites) // J. Solid State Chemistry **54**, 212–224 (2000).
9. *Смоляр А.С., Созин Ю.И., Бархоленько В.А. и др.* Сверхтвердые материалы **2**, 79 (2002)
10. *Покропивний В. В., Покропивний А. В.* Структура “кубического графита” — простой кубический фуллерит C_{24} // Физика твердого тела, **46**, № 2, С. 380–382 (2004).
11. *Pokropivny V. V., Bekenev V. L.* Electronic structure of novel carbon allotrope, the simple cubic fullerite $SCF-C_{24}$ (“cubic graphite”) as perspective low-dielectric molecular semiconductor // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. **13**, No. S1, P. 1–13 (2005).
12. *Покропивний, А.С. Смоляр, А.В. Покропивний.* Флюидный синтез и структура новой полиморфной модификации нитрида бора - гипералмазного фулборенита $Г\text{АФ-}B_{12}N_{12}$ (Е-фазы)// Phys. Solid State (St-Petersberg) . V.49, No 3, P.591-598 (2007); Физика твердого тела **49**, № 3, 562-568 (2007). *Pokropivny V. V., Smolyar A. S., Pokropivny A. V. et al.* Fluid synthesis and structure of novel boron nitride polymorph - hyperdiamond fulborenite $HDF-B_{12}N_{12}$ // ADC Nanocarbon-2005, ANL May 15–19, 2005, Abstracts.
13. *Покропивний В.В., Бекенев В.Л.* Электронные свойства и объемные модули новых полиморф нитрида бора – гипералмазного $B_{12}N_{12}$ и простых кубичнсеих $B_{24}N_{24}$, $B_{12}N_{12}$ фулборенитов// Физика и техника полупроводников. **40**, №6. С. 656-662 (2006).
14. *Pokropivny V. V.* Photonic 2D crystals built from nano-tubes, nanochannels and nanowires: review of recent progress in synthesis, properties and promising applications // Proc. of SPIE. 6th Int. Conf. “Materials science and material properties for IR-optoelectronics” Kiev, 22–24 May 2002.
15. *V. Pokropivny, A. Pokropivny, A. Lohmus, R. Lohmus, S. Kovrygin, P. Sylenko, R. Partch, E. Prilutskii.* Extremely high-frequency piezoelectroacoustic transducer based on BN-tube/SiC-whiskers// Physica E. Low dimensional structures **37**, 283-286 (2007).
16. *Pokropivny V. V.* Room-Tc superconductivity on whispering mode in quasi-1D composite of superconducting nanotubes. Is it possible? // J. Superconductivity **13**, 607 (2000).
17. *Pokropivny V. V.* Composite on base of 2D nanotubular lattice as ideal high-Tc superconductor // Physica C **351**, No. 1, 71–77 (2001).
18. *Pokropivny V. V.* Nanostructured superconductors: From granular through wire towards high-T_c nanotubular 2D composites // Int. J. of Nanotechnology, **1**, No. 1, P. 170–192 (2004).
19. *Pokropivny V.* Unique opportunity for combined photo-acousto-electronic super-resonance in quantum nanotubular 2D crystals // Mat. Sci. & Eng. C. **25**, No. 5–8. – P. 771–774 (2005).