

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Водород в наноструктурах

Р.А. Андриевский

В обзоре представлено современное состояние экспериментального изучения свойств водородных наноструктур. Рассмотрено поведение водорода в нанокристаллических материалах на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, кремния, германия и других полупроводников, а также фуллеренов, графитовых и других нанотрубок. Кратко приводятся сведения о методах получения наноструктур на основе этих объектов. Проанализированы особенности структуры и дефектов, растворимости и диффузионной подвижности, термодинамических и физических свойств. Обращено внимание на многие недостаточно исследованные аспекты.

PACS numbers: 61.43.Dq, 61.46. – w, 61.48. + c, 81.07. – b

Содержание

1. Введение (721).
 2. Металлы и интерметаллиды (722).
 - 2.1. Методы получения.
 - 2.2. Структурные особенности.
 - 2.3. Растворимость и диффузионная подвижность.
 - 2.4. Физические свойства.
 3. Полупроводники (728).
 - 3.1. Методы получения и структурные особенности.
 - 3.2. Физические свойства.
 4. Диэлектрики (731).
 - 4.1. Общая ситуация и некоторые методы получения.
 - 4.2. Структурные особенности и свойства.
 5. Заключение (733)
- Список литературы (733).

1. Введение

Большой интерес к нанокристаллическим материалам устойчиво заметен уже в течение нескольких лет благодаря замечательным свойствам, характерным для наноструктурного состояния (см., например, [1–6]). Размерные эффекты, определяющие высокий уровень свойств, наиболее ярко проявляются в интервале примерно до 100 нм и обусловлены по крайней мере следующими четырьмя обстоятельствами:

- с уменьшением размеров кристаллитов (толщины пленок, диаметра наночастиц и нанопроволок) существенно возрастает роль поверхностей раздела;

- характеристики поверхностей раздела и их состав в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических и крупноразмерных объектов;

- размер кристаллитов по мере их уменьшения может становиться соизмеримым с характерными размерами для некоторых физических явлений (например с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса);

- наконец, когда размеры кристаллитов оказываются соизмеримыми с длиной волны де Бройля, должны проявляться квантовые эффекты.

Все отмеченное оказывает влияние на возможный немонотонный ход изменения свойств в нанометровом интервале и появление на зависимостях свойство – размер кристаллитов (зерен) особых точек, предсказать наличие которых *a priori* удастся далеко не всегда. Применение наноматериалов расширяется, хотя проблема реализации оптимальных наноструктур с точки зрения обеспечения максимальных свойств и их стабильности находится пока в стадии разрешения.

В этой связи представляется интересным рассмотреть особенности поведения водорода в наноструктурах. Помимо чисто фундаментальных аспектов (фазовые диаграммы и переходы, диффузия и колебательный спектр, структурная локализация и электронное строение), такой анализ будет полезным и для многих важных приложений (твердотельные системы хранения водорода, электрохимические источники тока, сенсоры и др.). Следует подчеркнуть, что интерес к таким водородным соединениям, как гидриды, существует уже давно и отмечен несколькими "пиками внимания", связанными как с запросами атомной техники [7], конструкционного материаловедения [8] и начального периода водородной энергетики [9, 10], так и с неизменным стремлением углубить фундаментальные представления об этих типичных растворах и фазах внедрения [9–13]. Многообразные возможности нанотехнологии вновь интенсифицировали исследования в области водородных наноструктур, о чем можно судить по различным симпозиу-

Р.А. Андриевский. Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., просп. акад. Семенова 1, Российская Федерация
Тел./Факс (496) 522-35-77
E-mail: ara@icp.ac.ru

Статья поступила 27 ноября 2006 г.,
после доработки 26 февраля 2007 г.

мам и конференциям, посвященным этой проблематике за последние несколько лет (см., например, [14–19]), не говоря уже о многочисленной периодике. Это обстоятельство, а также актуализация работ в области водородной энергетики и топливных элементов [20] побудили к написанию предлагаемого обзора.

Разделение объектов нашего рассмотрения на металлы и интерметаллиды, полупроводники и диэлектрики сделано для удобства и носит условный характер, поскольку в нанокристаллическом состоянии ситуация может кардинально меняться, как, например, в случае разнообразных транспортных характеристик носителей в углеродных нанотрубках (фуллерены вообще относятся к полупроводникам). Проблемы синтеза водородных наноструктур в связи с ограниченностью объема будут рассматриваться лишь в самом общем виде, поскольку этот вопрос требует отдельного анализа, и основное внимание будет уделено структуре и свойствам таких материалов.

2. Металлы и интерметаллиды

2.1. Методы получения

Насыщение водородом порошков и пленок лежит в основе практически всех методов получения водородных наноструктур. Применительно к гидридным наноструктурным фазам следует отметить работы [21, 22], благодаря которым было продемонстрировано преимущество высокоэнергетического размола как метода получения высокодисперсных порошков гидридообразующих интерметаллидов типа Mg_2Ni из исходных металлических компонентов (так называемый механосинтез). Полученные таким образом порошки поглощали водород, образуя близкое к стехиометрии соединение Mg_2NiH_4 в несколько раз скорее по сравнению с обычными объектами (кусочками плавленых интерметаллидов) [22]. Предложенный прием механосинтеза сразу же получил большое распространение, особенно применительно к трудно гидрируемым сплавам и соединениям на основе магния, а также для ввода в гидрируемые объекты катализаторов типа палладия, графита и др. Интерес к гидриду магния вполне понятен, поскольку

он характеризуется высоким содержанием водорода (7,66 мас. %), однако кинетические характеристики насыщения магния водородом и десорбции водорода из гидрида для практических применений требуют существенной модификации.

В таблице 1 представлен перечень некоторых гидридов, получаемых методом механосинтеза с использованием высокоэнергетического размола. Здесь приведена лишь небольшая часть этих работ, авторы которых отчетливо указывают размеры кристаллитов (зерен). Роль нанокристалличности проявляется в существенном повышении скорости сорбции и десорбции водорода и значительном снижении температуры заметного начала этих процессов. В работе [26] отмечается, что влияние размера частиц MgH_2 на десорбцию водорода более существенно, чем влияние размера кристаллитов. Возможно, что образование в процессе размола неустойчивой модификации гидрида магния (γ - MgH_2) и наличие оксидной пленки на частицах, также влияя на выделение водорода, вносят неопределенность в выяснение роли размера частиц и кристаллитов в процессах сорбции и десорбции. Конечно, определенное влияние оказывают и вводимые катализаторы. В целом выяснение механизма активации сорбции – десорбции и проблемы разделения роли различных факторов (увеличение поверхности и дефектности, промежуточные реакции, диссоциация молекулярного водорода и др.) еще ожидают своего решения.

Важно обратить внимание и на то, что максимальное содержание водорода в синтезируемых наногидридах несколько ниже, чем в тех же обычных фазах; возможные причины этого обстоятельства будут изложены в разделе 2.3. Поиск новых сплавов, соединений и композитов для аккумулялирования водорода с использованием приемов механосинтеза ведется широким фронтом (см., например, [14, 16–19]), причем в орбиту внимания исследователей, кроме традиционных "металлических" гидридов, включены и такие объекты, как аланаты, соединения лития, боргидриды и некоторые органические соединения. Интересный метод получения слоистых композитов в системе $Mg-Ni-Mg_2Ni$ путем совместной холодной прокатки с последующей термообработкой и насыщением водородом предложен в работе [27].

Таблица 1. Некоторые из нанокристаллических гидридов и режимы их получения

Исходные компоненты (интерметаллид, сплав)	Режим обработки	L, D , нм	Гидрид и условия насыщения	Литература
Mg + Ni (Mg_2Ni)	$m = 5, t = 60$ $m = 10, t = 48$	$L = 20-30$ $L < 15-20$	$Mg_2NiH_{\sim 0,97}$ $P_{H_2} = 1, T = 300^\circ C$ $Mg_2NiH_{\sim 0,81}$ $P_{H_2} = 1, T = 200^\circ C$	[22] [23]
Mg + Ni + Al ($Mg_{87}Ni_{10}Al_3$)	$m = 15, t = 20$ Размол в водороде	$L \sim 8$	$Mg_2NiH_{\sim 0,81}$ $Mg_2NiH_{\sim 4}$ (следы) $P_{H_2} = 0,6$	[24]
MgH_2 $MgH_2 + 2\%Nb_2O_5$	$m = 10, t = 200$	$L \sim 8,5$ $L \sim 7$	$MgH_{\sim 0,98}$ $MgH_{\sim 0,85}$ $P_{H_2} = 1, T = 300^\circ C$	[25]
MgH_2	$m = 40, t = 1-100$ Размол в водороде	$L = 3-60$ $D = 600-1000$	β - $MgH_{\sim 2}, \gamma$ - $MgH_{\sim 2}$ $P_{H_2} \sim 0,7$	[26]

Примечание. Здесь m — отношение масс шаров и размалываемой смеси, L и D — размер кристаллитов и порошковых частиц, t — длительность измельчения, ч, P_{H_2} — давление водорода, МПа.

Возможно, что этот метод, совершенствуясь применительно к наноккомпозитам, откроет новые перспективы получения наногидридов — аккумуляторов водорода — не только в порошковом виде, но и в виде компактных многослойных полос, брикетов и т.д.

В последнее время значительно повысился интерес к гидридным пленкам. Если ранее такие работы носили лишь эпизодический характер (см., например, [28–30]), то сейчас эта проблематика занимает заметное место в программах конференций и вообще в публикациях. Это объясняется, с одной стороны, представительностью пленок как характерных и модельных наноматериалов, а с другой стороны, перспективой применения пленок в сенсорных устройствах [31–33]. Превалирующее количество результатов реализовано на пленках применительно к классическим системам Pd–H₂ [33–35] и Nb–H₂, хотя и другие объекты типа однослойных магниевых пленок [36] или многослойных пленок MmM_5 –Mg (Mm — мишметалл или сплав наиболее распространенных редкоземельных металлов, M — металл) [32] также получают распространение.

Из методов получения металлических нанопорошков и кластеров, подвергаемых дальнейшему насыщению водородом для изготовления наногидридов, отметим давно используемую конденсацию палладия в инертной среде [3], электрохимическое получение кластеров палладия со стабилизацией их поверхности водородопроницаемой полимерной пленкой [37], синтез гидроксида магния распылением магния в водородной дуговой плазме [38].

2.2. Структурные особенности

Нетрудно показать, что доля приграничных областей с аморфной структурой в поликристаллическом образце составляет примерно $3s/L$, где s — ширина приграничной области (около 1 нм), L — величина зерна (кристаллита), и уже начиная с зерен менее 100 нм составляет несколько процентов, а при $L \sim 6$ нм — около 50%. Принято также считать, что наноструктуры во многих отношениях близки к аморфным фазам, образуя общий класс так называемых неупорядоченных объектов. Применительно к наноструктурам важно выяснить, происходит ли изменение локализации водорода собственно в кристаллической материнской фазе (т.е. внутри нанозерен) и в какой степени обогащены водородом приграничные области (поверхности раздела), а также какого рода дефекты имеются в этих объектах. Данные по упомянутым вопросам весьма разрозненны и отчасти не столь многочисленны.

Нейтроноструктурные исследования FeTiD_{0,97} (размер зерен 10 нм) выявили, что примерно 50% атомов дейтерия сосредоточено на границах зерен, располагаясь в тетраэдрических позициях вблизи титановых атомов (тетраэдры 4Ti и 3Ti + 1Fe); в теле зерен имеет место обычное октаэдрическое расположение дейтерия [39]. Сравнительное нейтроноструктурное изучение железотербиевого дейтерида TbFe₂D_{3–3,8} в нанокристаллическом и аморфном состояниях показало, что в первом случае дейтериевые атомы располагаются в тетраэдрах типа 2Tb + 2Fe, а во втором случае — в тербиевых тетраэдрах [40].

Исследование неупругого рассеяния нейтронов также дает интересную информацию о локализации водородных атомов в гидридах. На рисунке 1 приведены результаты изучения фоновых спектров TiCuH в кристаллическом

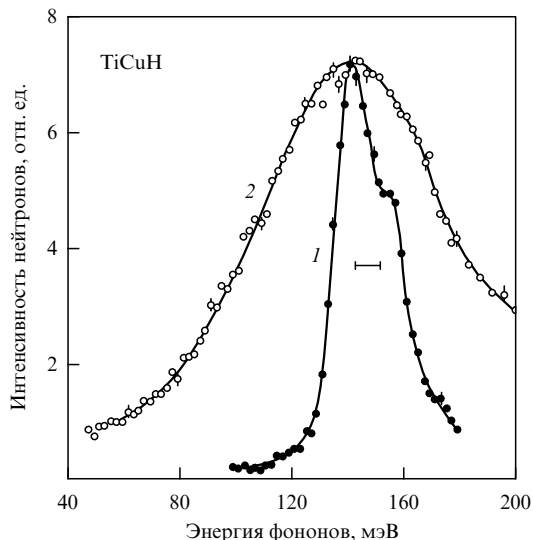


Рис. 1. Спектры нейтронов, рассеянных на кристаллическом TiCuH_{0,93} (1) и аморфном TiCuH_{1,3} (2) при $T = 78$ К [41].

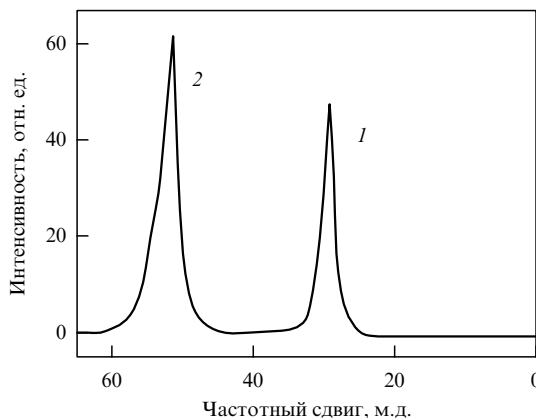


Рис. 2. Спектр ЯМР (частота 200 МГц) наногидрида PdH_{0,72}: 1 — пик, соответствующий атомам водорода в решетке; 2 — пик, относящийся к водородным атомам на поверхностях раздела [42].

ском и аморфном состояниях [41]. Существенное отличие в характере этих спектров вполне очевидно. Обращает на себя внимание, что если максимальные энергии пиков тождественны, то более существенная ширина пика у аморфного объекта может свидетельствовать о значительной деформации водородных тетраэдрических позиций и об атомных флуктуациях в их ближайшем окружении. Форма левого крыла пика может отражать и наличие водородных атомов в октаэдрических позициях.

В спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) нанокристаллического PdH_{0,72} (размер зерен 10 нм) наблюдаются два хорошо разрешаемых сигнала (рис. 2), свидетельствующие о наличии водородных атомов внутри зерен и на границах с соотношением примерно 1 : 2 [42].

Характер структурных дефектов удобно проанализировать на примере гидридов на основе магния. Обстоятельное исследование особенностей структуры и состава наноккомпозитов на основе Mg–Ni, Mg–Ni–La, Mg–Ni–Ce и Mg–LaNi₅, полученных методом механо-синтеза, было выполнено в работе [43]. Отмечена

аморфизация никелевой фазы, обволакивающей прогрессивно уменьшающиеся зерна Mg в нанокompозите Mg – 50 мас. % Ni.

Длительность измельчения t , ч	10	20	30	40	50	60
Размер зерна Mg, нм	26	18,5	13	12,5	(12,1)	(12)

Подчеркивается, что после 50-часового измельчения, судя по данным рентгеноструктурного (РСА) и электронномикроскопического анализа, нанокompозит был полностью аморфным (на дифрактограммах брэгговские линии превращались в диффузные горбы). Это проявилось также в сорбционно-десорбционных характеристиках: максимальное поглощение водорода (5,9 мас. % при 300 °С, давление водорода 3 МПа) для длительности измельчения 30 ч и только ~ 1,8 мас. % для $t = 50$ ч.

Добавки церия и особенно лантана и LaNi_5 к нанокompозиту Mg – Ni значительно понижают стартовую температуру поглощения и выделения водорода вплоть до комнатной и улучшают кинетику, но одновременно снижается и количество поглощаемого водорода (содержание водорода в гидридах церия, лантана и LaNi_5 намного ниже, чем в MgH_2 ; например в $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ оно составляет 1,49 мас. % H). Отмечено также, что на поверхности магниевых частиц распределение никеля и лантана не всегда отвечает соединению LaNi_5 , т.е. в процессе совместного измельчения происходит частичный распад этой фазы. Деструктуризация пленок LaNi_5 с предположительным образованием никелевых кластеров ранее также наблюдалась в процессе электрохимической активации [30].

Интересные особенности структуры были выявлены при изучении многослойных пленок MmM_5 – Mg, полученных методом магнетронного распыления [32]. Общая толщина пленок составляла около 3100 нм, слой Mg – 500 нм, слой MmM_5 – 400 нм. Использование высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВПЭМ) позволило выявить в слоях MmM_5 наличие нанокристаллов размером 3 – 10 нм и аморфной прослойки на границах толщиной около 4 нм; для пленки магния характерной оказалась столбчатая структура с текстурой $\langle 001 \rangle$ и наличие хаотически ориентированных нанокристаллов размером около 50 нм. Схема трех слоев пленки (MmM_5 – Mg – MmM_5), построенная на основе электронномикроскопических снимков, приведена на рис. 3.

Рентгеноструктурное исследование интерметаллида Mg_2Ni (размер зерен менее 15 – 20 нм) после гидрирования выявило появление большого количества микродвойников, что связывается с наличием дислокаций и других дефектов, возникших во время механосинтеза [23].

Изучение дефектов, возникающих при гидрировании и дегидрировании обычных интерметаллидных порошков LaNi_5 , проводится уже более десяти лет [44, 45]. Благодаря применению ВПЭМ и методов микродифракции, обычной и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также энергодисперсионного анализа на разных этапах гидрирования – дегидрирования установлено присутствие разнообразных дефектов: дислокаций различных типов, связанных с наличием стенок, границ несоответствия, антифазных границ; микродвойников; струк-

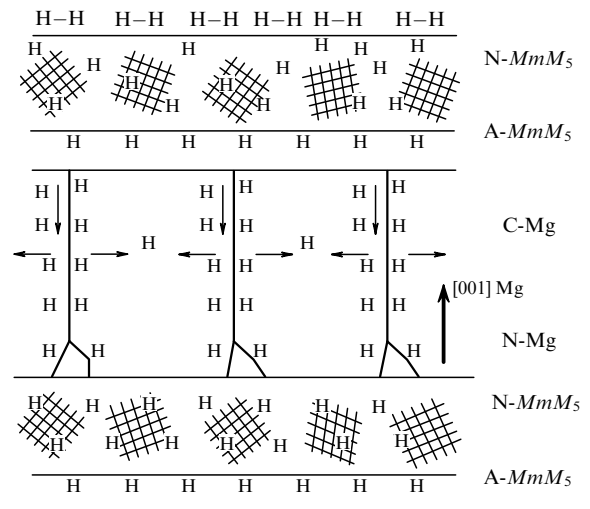


Рис. 3. Схема слоев в гидрированной пленке MmM_5/Mg (H – H и H — молекулярный и атомарный водород; нежирными стрелками показана диффузия водорода по границам зерен и в их объеме): N- MmM_5 — нанозерна в слое MmM_5 ; A- MmM_5 — аморфная прослойка MmM_5 ; C-Mg — столбчатая структура крупнокристаллического Mg с текстурой $\langle 001 \rangle$; N-Mg — включения нанозерен Mg [32].

турного разупорядочения; планарных дефектов и др. На поверхности частиц выявлено наличие металлического никеля и оксида лантана (или $\text{La}(\text{OH})_3$). Рентгеноструктурное изучение дефектов в деформированных и отожженных коммерческих порошках $Mm(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Co})_5$,₂ (решетка типа CaCu_5) было предпринято в работе [46].

Из таблицы 2, содержащей результаты этого исследования, видно, что с увеличением длительности размолла существенное увеличение претерпевают период c и соответственно объем ячейки V , которые после отжига принимают первоначальное значение и даже несколько уменьшаются, что авторы связывают с возможным обменом атомами в подрешетках структуры CaCu_5 . При длительности размолла менее 200 мин отмечается важная роль пластической деформации в значительном снижении размера зерен; потом размол сопровождается своеобразной "холодной сваркой" измельчаемых частиц, размер зерен стабилизируется ($L = 5 - 6$ нм) и фиксируется существенное повышение количества аморфной фазы, которая исчезает после отжига при температуре более 400 °С. Характерно также, что для отмеченных значений длительности размолла и температуры отжига наблюдается значительное изменение величины деформации решетки.

Однако по сравнению с интерметаллидами более детально изучены особенности взаимодействия водорода с нанометаллами. Это большей частью разбавленные растворы водорода в палладии, ниобии, ванадии и некоторых других металлах и сплавах с использованием таких объектов, как тонкие однослойные пленки и частично кластеры и двухслойные пленки. Результаты этих исследований, особенно применительно к системам Pd – H₂ и Nb – H₂, подробно изложены в обзорах [47, 48], основные выводы из которых можно сформулировать следующим образом:

- анализ наиболее достоверных опытных данных по растворимости и диффузии водорода в деформирован-

Таблица 2. Периоды и объем элементарной ячейки (a , c и V), размер зерен и деформация решетки (L и ε) интерметаллида $Mm(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Co})_{5,2}$ после измельчения ($m = 10$) и отжига (после измельчения в течение 3000 мин) в среде Ag ($t = 1,5$ ч) [46]

Обработка	a , нм	c , нм	V , нм ³	L , нм	ε , %	Аморфная фаза, %
Исходное состояние	0,498626	0,405526	0,087317	54 ± 5	0,004	—
Размол, 7 мин	0,49867	0,40551	0,087329	42 ± 4	0,014	—
Размол, 15 мин	0,49866	0,40570	0,08736	$13,5 \pm 2$	0,26	~ 5
Размол, 45 мин	0,49842	0,40570	0,08728	14 ± 2	0,12	10
Размол, 200 мин	0,4981	0,4084	0,08775	$5,8 \pm 1,7$	0,62	25
Размол, 1000 мин	0,4993	0,4130	0,0892	5 ± 2	0,63	35
Размол, 3000 мин	0,4979	0,4158	0,0893	5 ± 3	0,5	45
Отжиг, 175 °С	0,4976	0,4089	0,08768	$7,2 \pm 4$	0,84	30
Отжиг, 330 °С	0,4968	0,4090	0,08742	10 ± 1	0,77	~ 15
Отжиг, 400 °С	0,49699	0,40610	0,08687	16 ± 6	0,65	—
Отжиг, 550 °С	0,49852	0,40278	0,86689	37 ± 4	0,16	—

ном и отожженном палладии (а также параметров электросопротивления этих образцов) показал, что на дислокациях образуются гидридоподобные сегрегации нанометрового размера [47];

- растворение водорода в пленках Pd, Nb, Y и других металлов толщиной до ~ 200 нм сопровождается возникновением значительных сжимающих напряжений, причем абсолютная величина последних практически линейно зависит от концентрации водорода в широком интервале составов разбавленных твердых растворов (вплоть до составов $M\text{H}_{0,08-0,10}$, а для иттрия — до состава $\text{YH}_{0,15}$). Количественно эти результаты описываются в упругом приближении. Дальнейшее замедление роста напряжений связывается с релаксационными процессами, генерацией и движением дислокаций [48];

- характер эволюции структуры тонких пленок, гидрированных на подложках, зависит от соотношения физико-механических свойств и толщины этих объектов, что наиболее подробно изучено для системы Nb–H₂ (толщина пленок до 200 нм, размер кристаллитов 7–17 нм; сапфировые, кварцевые и кремниевые подложки). Использование атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии (АСМ и СТМ) выявило существенное изменение морфологии и состава поверхности металлических пленок после гидрирования, т.е. зафиксировало появление столбчатых гидридных выделений, высота которых составляла до нескольких нанометров [48]. Последнее совпадает с отмеченными ранее выводами [47] для системы Pd–H₂.

Эти результаты помогают в трактовке влияния нанокристалличности на фазовые диаграммы металл–водород (см. далее рис. 4–6).

2.3. Растворимость и диффузионная подвижность

На рисунках 4–6 показаны изотермы растворимости водорода в интерметаллидах FeTi и MmM_5 , а также в палладии с различной величиной зерна [46, 49, 50]. Отчетливо заметно увеличение растворимости в нанокристаллических твердых растворах и особенно в аморфных образцах. К этим данным следует также добавить аналогичные результаты, полученные на тонких пленках гидридных систем Pd–H₂ и Nb–H₂ [48]. Так, если для крупнозернистых пленок Nb толщиной 200 нм максимальная растворимость водорода в твердом растворе и минимальная растворимость в прилегающей гидридной фазе составляют соответственно $C_{\alpha\text{H}} = 0,06 \text{ H/Nb}$ и $C_{\beta\text{H}} = 0,70 \text{ H/Nb}$ (что совпадает с данными для обычных крупнокристаллических образцов; здесь α — твер-

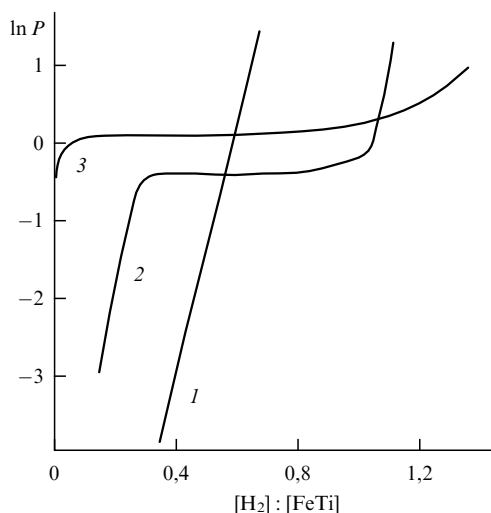


Рис. 4. Изотермы абсорбции водорода интерметаллидом FeTi ($T = 293$ К): 1 — аморфный образец; 2 — нанокристаллический образец (величина зерна ~ 5 нм); 3 — крупнокристаллический образец [49].

дый раствор водорода в металле, β — гидридная фаза), то для пленок толщиной 25 нм с величиной зерна ~ 10 нм эти величины претерпевают значительные изменения: $C_{\alpha\text{H}} = 0,37 \text{ H/Nb}$ и $C_{\beta\text{H}} = 0,64 \text{ H/Nb}$.

Как уже отмечалось ранее, данные нейтроноструктурного анализа и результаты исследования ЯМР (см. рис. 2) [39, 42], а также изложенная выше информация о гидридных пленках [47, 48] — все это свидетельствует о значительном содержании водорода на границах нанозерен, что и обуславливает общее повышение растворимости за счет поверхностей раздела. Высокая растворимость в аморфных объектах связывается с отсутствием в них дальнего порядка и соответственно наличием многих возможных позиций для размещения водородных атомов (см. рис. 1) [41].

Сравнение изотерм на рис. 4–6 показывает также, что двухфазная область на диаграммах FeTi–H₂, MmM_5 –H₂ и Pd–H₂, которая, как известно, характеризуется постоянством давления водорода и определяется длиной плато на зависимостях $P_{\text{H}_2} = f(\text{H}/M)$, для нанокристаллических образцов сужается, а для аморфных образцов FeTi и MmM_5 исчезает. Такая же ситуация сужения двухфазных областей наблюдалась для системы Pd–H₂ при переходе от обычных порош-

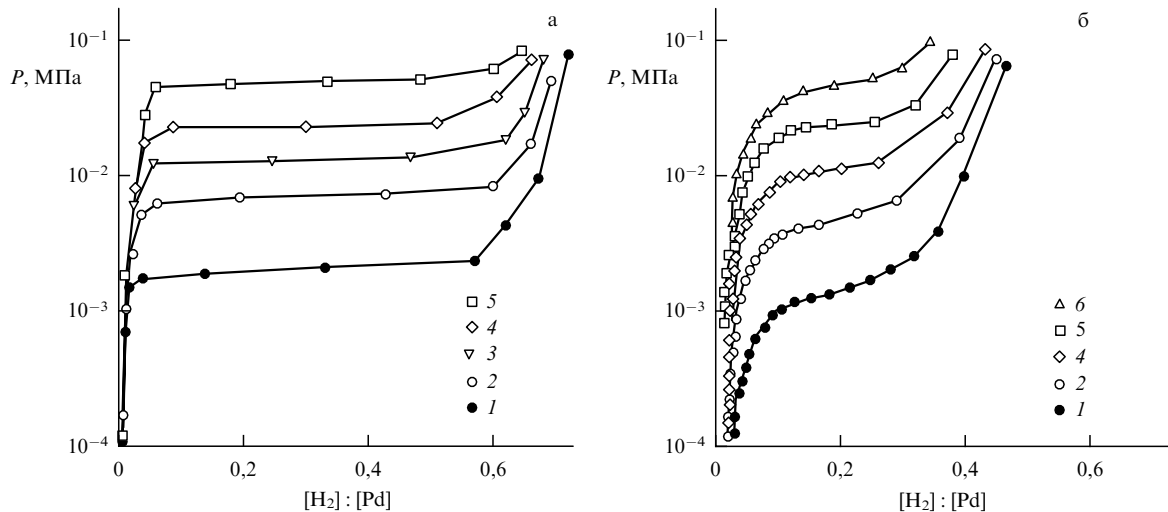


Рис. 5. Изотермы абсорбции водорода (а) крупнокристаллическим и (б) нанокристаллическим (величина зерна ~ 10 нм) палладием при различных температурах: (1) 298, (2) 323, (3) 338, (4) 353, (5) 373, (6) 398 К [50].

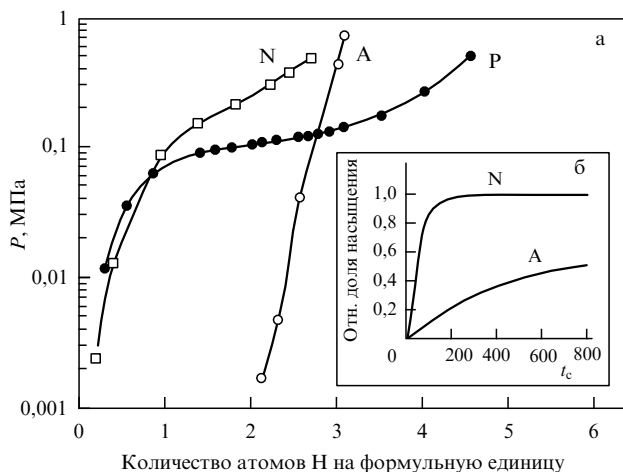


Рис. 6. Изотермы (а) и кинетика (б) абсорбции водорода интерметаллидом $MmM_{5,2}$ при 328 К (давление водорода 1 МПа): А — образец после размола в течение 3000 мин (содержание аморфной фазы 45 %); Р — исходный образец (размер зерна ~ 54 нм); N — образец после размола и отжига при 673 К (размер зерна ~ 16 нм). Характеристику образцов см. в табл. 2 [46].

ков к наночастицам размером 6 и 3 нм [37], в системе $LaNi_5-H_2$ при измельчении интерметаллида [51], а также для нанокристаллических пленок в системе $Nb-H_2$ [48].

Возможность сужения двухфазной области при контакте насыщенной α -фазы с метастабильной β -фазой была отмечена и проанализирована еще в известной монографии [52], в которой был сделан вывод о том, что растворимость метастабильных фаз всегда выше, чем стабильных (устойчивых) фаз. В анализируемых нами случаях под метастабильными фазами понимаются гидридные сегрегации на поверхностях раздела и дислокациях, существование которых отмечено во многих работах [47, 48].

Применительно к системе $Pd-H_2$ из опытных данных следует, что для обычного и нанокристаллического палладия температура распада (или максимальная температура существования двухфазной области) T_c равна

570 и 435 К соответственно. Записав выражение для активности водорода в твердой фазе с использованием обычного квазихимического приближения регулярных растворов, после несложных преобразований можно сделать вывод о том, что при переходе в нанокристаллическое состояние энергия смешения уменьшается примерно на 20 % [50]. Влияние толщины эпитаксиальных пленок на величину T_c было предметом многочисленных исследований и для системы $Nb-H_2$, но для пленочных образцов нужно также учитывать вклад, обусловленный влиянием напряжений [48].

Данные табл. 1, а также рис. 4–6 свидетельствуют о том, что максимальное содержание водорода в нано- и аморфогидридах ниже по сравнению с обычными гидридами тех же составов; отличаются эти объекты и по давлению диссоциации. Максимальное содержание водорода в пленочном гидриде палладия также понижено ($PdH_{\sim 0,67}$; толщина пленки, нанесенной на магниевую подложку, ~ 30 нм) [35]. Как известно, изменение давления диссоциации в области гомогенности гидридов может быть описано в рамках локально-конfigurационного приближения [10, 12]. Можно предположить, что наличие многочисленных дефектов в нано- и аморфогидридах блокирует некоторые возможные позиции расположения водородных атомов и уменьшает конфигурационную энтропию, соответственно повышая давление диссоциации. В то же время сравнение кинетики поглощения водорода нанокристаллическим (N) и аморфным (A) образцом на рис. 6б показывает, что в аморфных объектах диффузионная подвижность гораздо ниже. Ранее аналогичная ситуация отмечалась для аморфных и нанокристаллических композитов $Mg-Ni$ [43].

Проблема взаимодействия водорода с аморфными сплавами и диффузии водорода в неупорядоченных металлах и сплавах подробно проанализирована в обзорах [53, 54]. Отмечаются такие особенности поведения водорода, как высокая растворимость в этих объектах и сильная концентрационная зависимость. Разнообразные теоретические подходы опираются в основном на модели, предусматривающие наличие в рассматриваемых системах широкого распределения позиций для размещения водородных атомов. Для диффузии водорода в

неупорядоченных объектах характерно и отклонение температурного изменения коэффициента диффузии от обычной аррениусовской функции. Так, энергия активации самодиффузии водорода в аморфном $\text{TiCuH}_{1,4}$ характеризуется следующими данными:

Температурный интервал, К	139–208	208–340	340–417
Энергия активации, эВ	0,089	0,22	0,47

В то же время в кристаллическом $\text{TiCuH}_{0,94}$ энергия активации постоянна и составляет 0,87 эВ [53]. Соответственно соотношение между абсолютными значениями коэффициентов диффузии водорода в аморфных и кристаллических объектах в разных температурных интервалах неодинаково.

Для нанокристаллического палладия давно было обнаружено немонотонное концентрационное изменение коэффициента диффузии водорода [55]. Отмеченные особенности диффузии водорода в неупорядоченных объектах связываются с наличием в последних разнообразия энергетических позиций. В работе [56] диффузия водорода в нанометаллах рассматривается с использованием двухфазной модели (кристаллическая матрица и границы зерен) с междоузлиями двух типов. Записанные выражения позволяют проанализировать в общем виде различные варианты, учитывающие концентрационные, корреляционные и другие эффекты. Применительно к анализу химической диффузии водорода (т.е. с учетом градиента последнего) в деформированных и отожженных образцах палладия эффективным оказалось привлечение представлений о водородных сегрегациях вдоль дислокаций [47].

Изучение водородопроницаемости многослойных наноструктурных пленок Pd/Fe и Pd/Ni показало, что проницаемость следовала известному закону Сиверта (пропорциональность $P^{0,5}$) независимо от увеличения количества межфазных поверхностей раздела [57]. Однако сравнение опытных данных с расчетными на основе табличной информации для массивных образцов Pd, Fe и Ni выявило различия в поведении пленок Pd/Fe и Pd/Ni: в первом случае опытные результаты были ниже расчетных данных, а во втором — выше. Авторы [57] связывают это различие с возможным наличием дислокаций в слоях железа, что способствовало "запутыванию" водородных атомов и уменьшению размера зерен в никелевых слоях. Это повышало вклад граничной диффузии в общий диффузионный поток. Однако структурную информацию в работе [57] нельзя признать подробной и достаточной.

2.4. Физические свойства

На примере пленок иттрия и лантана с тонкими палладиевыми слоями, пропускающими водород и предотвращающими окисление, была продемонстрирована замечательная возможность наблюдения превращений металл–дигидрид–тригидрид, сопровождавшихся разительным изменением электрических и оптических свойств — от металлов к полупроводникам, от отражения до пропускания видимого света [58]. Синтез тонких гидридных пленок сопровождался исследованием их электрических свойств для систем $\text{LaNi}_5\text{—H}_2$, $\text{MmNi}_{4,5}\text{—H}_2$, $\text{LaCo}_5\text{—H}_2$, FeTi—H_2 , FeTiMn—H_2 , Pd—H_2 и Mg—H_2 (см., например, [28, 34, 36, 59–61]).

Измерения, особенно на первых порах, осложнялись возможным окислением и образованием оксидов и других фаз, но последние наиболее представительные данные дают основания утверждать, что гидрирование интерметаллидов сопровождается увеличением электросопротивления (для RNi_5 , где R — редкоземельный элемент, примерно на 20 %; для FeTi — в несколько раз), а дегидрирование приводит соответственно к снижению электросопротивления.

Несомненно интересны определения гальваномагнитных свойств, что дало возможность в рамках однозонной модели из значений коэффициента Холла оценить концентрацию (10^{19} см^{-3}) и знак носителей в интерметаллидах и в гидридных фазах на их основе [61].

	LaNi_5	FeTi
До гидрирования	–0,58	–0,042
После гидрирования	+0,5	+7,17

Аналогичная инверсия знака коэффициента Холла при гидрировании FeTi и FeTiMn наблюдалась и в работе [60], но абсолютные значения концентрации электронов и дырок были иными: для FeTi примерно $-3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, для FeTiH_x примерно $+30 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Количественное различие в результатах [60, 61] скорее всего связано с неконтролируемым содержанием водорода и кислорода в пленках.

Как видно, в гидридах по сравнению с исходными интерметаллидами меняется характер носителей, что многими исследователями трактуется как захват водородными атомами электронов из sd-гибридизованной металлической полосы и как подтверждение анионной природы гидридов. Проблема электронного строения гидридов имеет, как известно, давнюю историю (см., например, [9–12]). Инверсия знака коэффициента Холла наблюдается в области гомогенности гидрида циркония, металлоподобный характер которого не подвергается сомнению [10, 12], т.е. доводы о безусловно ионном характере наногидридов на основе LaNi_5 и FeTi [60, 61] не могут быть приняты безоговорочно и требуют дополнительных исследований, например, изучения температурной зависимости электросопротивления и др.

Обстоятельное исследование электрических и оптических свойств тонких пленок PdH на разных подложках (оксид In–Sn, стекло, пленка диспрозия) было предпринято в работе [34]. Выяснено, что пропускание видимого света пленками Pd толщиной 19 нм растет с увеличением концентрации водорода, причем особенно резко — начиная с составов $\text{PdH}_{0,6}$, и заметнее для металлических подложек. Электросопротивление пленок с увеличением концентрации водорода незначительно повышается, при этом снижается концентрация носителей и плотность состояний на уровне Ферми. Оценка значения длины свободного пробега электронов показала, что эта величина составляет ~ 10 нм, что примерно в 2,5 раза ниже, чем для массивного палладия.

Отмеченные особенности влияния водорода на электронные свойства тонких (наноструктурных) пленок гидрида палладия в основном аналогичны характеристикам обычного гидрида палладия [9, 11, 13]. Конечно, необходимы дальнейшие детальные измерения электронной теплоемкости, низкотемпературной магнитной восприимчивости, а также сверхпроводимости для уточ-

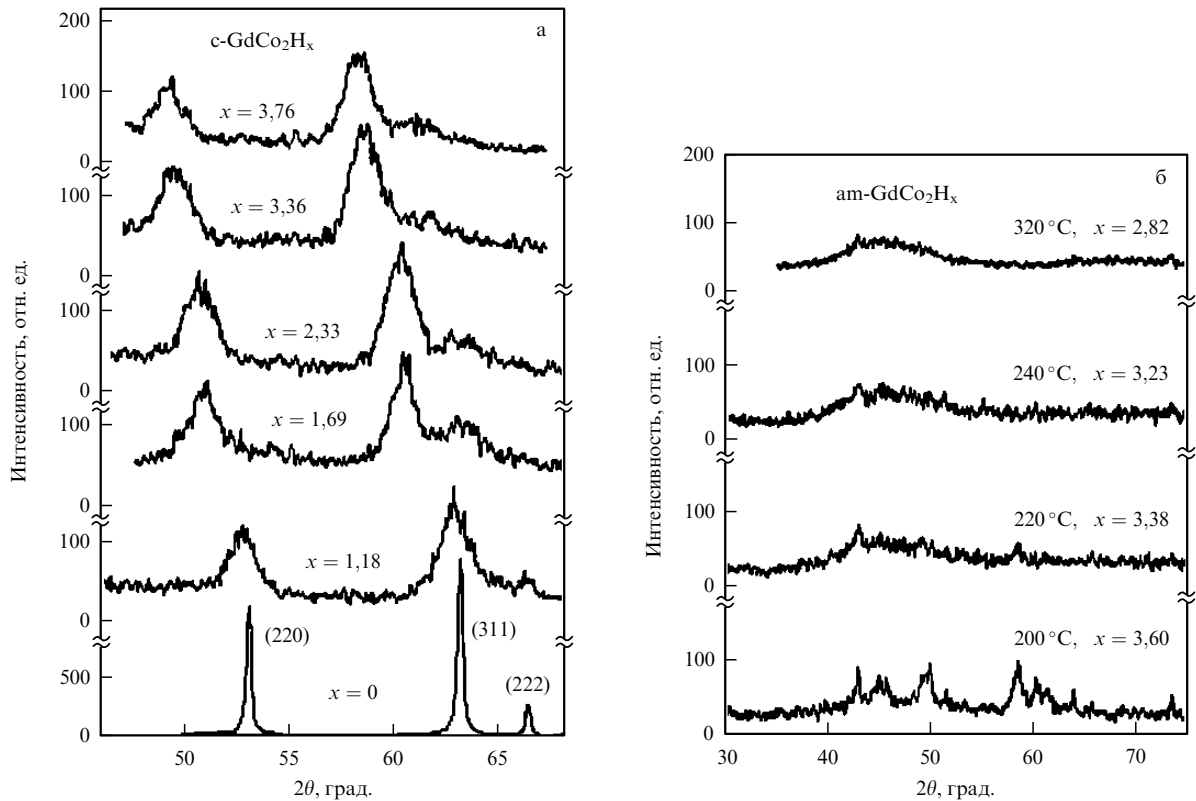


Рис. 7. Дифрактограммы образцов GdCo_2 , содержащих разные количества водорода: (а) кристаллическое состояние; (б) аморфное состояние. x — формульное отношение в соединении GdCo_2H_x [64].

нения сведений об электронном строении PdH в нанокристаллическом состоянии. Помимо теоретического интереса, эти данные важны и в практическом плане, поскольку пленки Pd используют для защиты от окисления зеркально переключаемых пленок на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и в устройствах оптоэлектроники. Факторы, влияющие на стабильность металлгидридных переключаемых зеркальных устройств (многослойные пленки на основе $\text{Pd/Mg}_x(\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_{1-x}$), проанализированы в работе [62].

Для многих интерметаллидов на основе РЗМ и переходных металлов (типа R_nM_m , где R — Y, La, Gd, Tb, Dy, Lu, Ho, Er; M — Fe, Co, Ni, Mn) насыщение водородом сопровождается аморфизацией и существенным изменением магнитных свойств (см., например, [63]). Последние в интерметаллидах, как известно, формируются за счет двух магнитных подсистем $4f$ - и $3d$ -металлов. Такие соединения принадлежат к так называемым двухподрешеточным ферромагнетикам. Принято считать, что гидрирование активно влияет на ослабление обменного взаимодействия $R-M$. Удобно проследить влияние водорода на примере интерметаллида GdCo_2 . На рисунке 7 показаны дифрактограммы гидридных интерметаллидов различных составов в кристаллическом и аморфном состояниях [64]. Из этих данных видно, что гидрирование вплоть до максимального состава ($x = 3,76$) не сопровождается образованием новой фазы, все гидридные соединения изоструктурны исходному интерметаллиду GdCo_2 (кубическая структура типа MgCu_2), но рефлексы претерпевают значительное уширение и смещаются в сторону меньших углов. Элементарная ячейка увеличивается в объеме (особенно при составах $x > 1,6$) за счет внедрения водо-

родных атомов в тетраэдрические позиции (рис. 7а). Уширение рефлексов, как известно, свидетельствует не только об уменьшении размеров зерен, но и о возникновении в решетке микроскажений. К сожалению, в работе [64] эти эффекты не разделялись, но исследование магнитных свойств выявило значительное уменьшение магнитного момента Co и температуры магнитного упорядочения в результате измельчения структуры.

Аморфизация структуры, проявляющаяся в появлении на дифрактограммах широкого гало (рис. 7б), наблюдалась при гидрировании при температурах 490–590 К. Нагрев выше 590 К приводил к разложению гидридного интерметаллида с выделением дигида гадولиния и кобальта. Аморфные гидридные фазы вели себя как ферромагнетики. Изучение температурного изменения магнитных моментов этих фаз показало, что температура компенсации уменьшалась с ростом температуры аморфизации (с уменьшением концентрации водорода), что свидетельствовало об ослаблении обменного взаимодействия Gd–Co.

Исследование демпфирующих характеристик наноструктурных квазикристаллов Zr–Cu–Ni–Al и Ti–Zr–Ni выявило, что под действием водорода релаксационные пики претерпевают существенное изменение — уширение и увеличение высоты, что свидетельствует об аморфизации структуры [65].

3. Полупроводники

3.1. Методы получения и структурные особенности

Интерес к полупроводниковым водородным наноструктурам был возбужден открытием фотопроводимости

АСМ: шероховатость поверхности
(Sq — среднеквадратичная высота пиков)

Sq = 40 нм Sq = 18 нм Sq = 17 нм Sq = 16 нм Sq = 4 нм

ВПЭМ: размер и форма кристаллитов

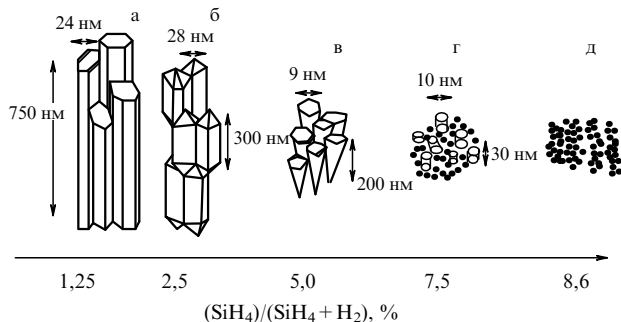


Рис. 8. Схема структур, реализуемых в силиановой плазме различного состава $(\text{SiH}_4)/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$: (а) 1,25, (б) 2,5, (в) 5, (г) 7, (д) 8,6 % [69].

пленок аморфного гидрированного кремния (a-Si:H) и возможностью их обширного применения в фотоприемных устройствах, включая и солнечные батареи. Позже выяснилось, что в этих объектах при определенных условиях возникают включения нанокристаллического кремния, которые способствуют повышению фоточувствительности и стабильности (см., например, [66–68]). Известно несколько методов получения наноконкомпозитов типа nc-Si/(a-Si:H): осаждение из силиановой плазмы тлеющего разряда в различных вариантах (непрерывное, циклическое, с промежуточными отжигами и др.), высокочастотное распыление и распыление с помощью дугового разряда, имплантация ионов H^+ и Si^+ .

Вполне очевидно, что образование нанокристаллов Si в аморфной кремниевой матрице происходит в условиях, далеких от равновесия. Детали этого процесса, зависящего от многих факторов (температура, содержание водорода и дефектность пленки, состав и характер плазмы, имплантационные дозы и др.), и его механизм интенсивно исследуются.

На рисунке 8 на основании данных АСМ и ВПЭМ показана схема эволюции микроструктуры слоев, осажденных в высокочастотной плазме тлеющего разряда (70 МГц, 7 Вт) при различной концентрации силана [69]. Отчетливо заметно разительное влияние добавок силана на морфологию (включая шероховатость поверхности), размеры и фазовый состав получаемых продуктов. Концентрационные варианты а–в отражают структуру нанокристаллических пленок, вариант г соответствует композиту nc-Si/a-Si, вариант д — аморфному кремнию. Подробное исследование влияния этих параметров структуры на транспортные свойства (темновую проводимость, фотопроводимость, диффузионную длину носителей заряда и др.) было предпринято в работе [70].

Имплантация ионов H^+ сопровождается образованием нано- и микропор, которые в процессе отжига коалесцируют и в которых накапливается молекулярный водород. Образование нанокристаллов зависит от содержания водорода; по оценкам [71] активная кристаллизация проходит при содержании водорода не менее 20 ат.%. Применение ВПЭМ, а также исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) света и фотолюминесценции позволили установить, что под дейст-

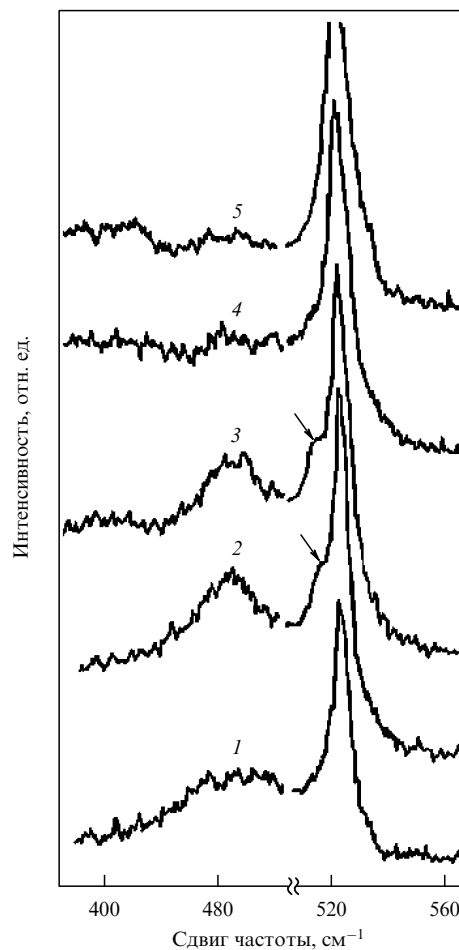


Рис. 9. Спектры КР образцов кремния, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до отжига (1) и после отжига в течение 10 с при $T = 573$ (2), 673 (3), 873 (4), 973 К (5) [71].

вием имплантированных больших доз ионов H^+ (10^{17} и $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, энергия 24 кэВ) нанокристаллы в слоях кремния на диэлектрике начинают формироваться в аморфной матрице после кратковременного отжига начиная с 300°C [71]. На рисунке 9 приведены спектры КР образцов до и после отжига при разных температурах. Широкий пик с максимумом вблизи 480 см^{-1} , совпадая со спектром аморфного кремния, соответствует аморфной компоненте. Пик на частоте 520 см^{-1} связан с рассеянием на оптических фононах кремния и корреспондируется с кремниевой матрицей. Наконец, появляющийся после отжига пик при $490\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ (указан стрелкой) относится к образующимся в кремниевой матрице нанокристаллам. В ряде работ предлагается на основе анализа спектров КР оценивать объемную долю нанокристаллов в аморфной матрице (F_{cr}) и долю поверхностей раздела (F_{gb}), используя соотношения

$$F_{\text{cr}} = \frac{I_{\text{cr}} + I_{\text{gb}}}{I_{\text{cr}} + I_{\text{gb}} + y(L)I_{\text{a}}}$$

и

$$F_{\text{gb}} = \frac{I_{\text{gb}}}{I_{\text{cr}} + I_{\text{gb}} + y(L)I_{\text{a}}},$$

где I_{cr} , I_{gb} и I_{a} — интенсивности пиков кремниевой матрицы, нанокристаллов и аморфной компоненты

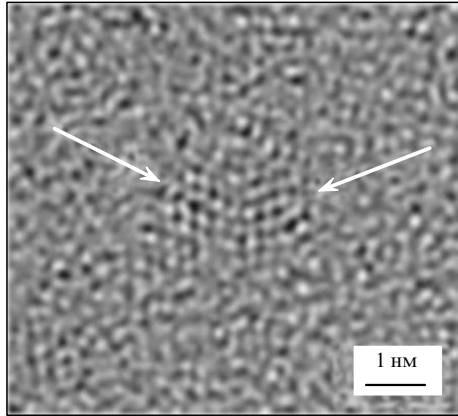


Рис. 10. ВПЭМ-изображение кремниевого кристалла в нанокompозитной пленке, полученной разложением смеси $\text{He} + \text{H}_2 + \text{SiH}_4$ в радиочастотной плазме [79].

соответственно, $y(L) = 0,1 + \exp(-L/L_0)$ — функция, зависящая от величины зерна L ($L_0 = 25$ нм) [72, 73]. Обнаружено, что доля нанокристаллов в аморфной матрице в зависимости от различных режимов плазменно-химической обработки может колебаться от 30 до 80 % [72].

В более поздней работе тех же авторов [73] отмечается, что величины F_{cr} , определяемые из данных КР и рентгеноструктурного анализа, не совпадают. Следует иметь в виду, что корректное и представительное определение параметров наноструктуры (размеров зерен, их распределения и др.) предпочтительнее проводить не одним методом, а по крайней мере двумя или даже тремя независимыми методами с подробным обсуждением возможных ошибок [3]. Поэтому многие из приводимых результатов, основывающиеся только на методе КР или ВПЭМ или на рентгеноструктурном анализе, требуют корректировок.

Закономерности различных методов получения нанокompозитов nc-Si/a-Si обсуждаются во многих работах (см., например, [15, 74–76]). Обнаруженная значительная растворимость водорода в нанокристаллах Si выдвинула последний в круг перспективных аккумуляторов водорода [77]. Теоретические оценки стабильности этих нанокompозитов с использованием методов молекулярной динамики были предприняты в работе [76]. Отмечается также, что критический радиус наночастиц, способных к кристаллизации, составляет около 1 нм [76].

Помимо упомянутых работ [69, 71], детальные электронномикроскопические исследования водородных полупроводниковых структур были предприняты и другими авторами [78, 79]. Изучение пленок $\text{Si}_{0,69}\text{Ge}_{0,31}$ (толщина 300 нм, величина зерна 45 нм), полученных химическим осаждением при разложении смеси $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{GeH}_4$ ($T = 1070$ К), выявило наличие разнообразных дефектов (дислокации $a/6\{112\}$, несимметричные границы зерен, двойниковые ламели, двойники пятерной симметрии и др.) [78]. Неясно, однако, насколько эти результаты являются общими. Но во всяком случае наличие двойников отмечается и в других работах. Так, с использованием ВПЭМ, включая специальные приемы сферической абберрации и дефокусировки, в кремниевых нанокристаллах размером около 1,5 нм удалось обнаружить наличие планарных дефектов типа

двойниковых границ и дефектов упаковки [79]. На рисунке 10 показана (111) двойниковая граница, по обе стороны от которой расположены под углом $70,5^\circ$ атомные плоскости¹, формирующие типичный для высококоразрешающих изображений муаровый контраст. Отмечено также, что такие дефекты могут оказаться сегрегационными стоками и быть электрически активными.

3.2. Физические свойства

Внимание к водородным примесям в полупроводниковых наноструктурах, помимо фундаментальных аспектов и изложенных выше проблем нанокристаллического кремния, обусловлено интересами технологии других материалов (легкие элементы присутствуют в атмосфере многих технологических процессов), а также выяснением роли примесей при эксплуатации. Различия в поведении водорода в полупроводниковых объектах можно проиллюстрировать на примере кремния и германия, с одной стороны, и широкозонного полупроводника оксида цинка, с другой [80, 81]. В первом случае в опытах по диффузии и растворимости был продемонстрирован атомарный характер примесей водорода и его электрическая нейтральность в тетраэдрических позициях. В то же время водород образует донорные поверхностные центры в ZnO и водородная обработка приводит к значительному повышению электронной проводимости этого оксида. Его тонкие пленки и волокна в связи с высокой чувствительностью к водороду считаются перспективными для сенсорных устройств. Еще большую чувствительность обнаружили нанотрубки TiO_2 , электросопротивление которых менялось почти на 9 порядков при выдержке в азоте, содержащем 1000 м.д. водорода и воздуха [82]. Такое значительное изменение связывается с высокоактивными состояниями на поверхности нанотрубок, их большой удельной поверхностью и совершенными межтрубочными контактами.

Для других типов полупроводников также обнаружено заметное изменение свойств под влиянием водорода. Так, обработка в водороде ($T = 470$ К, $t = 24$ ч) поверхности тонких пленок $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{Te}$, являющихся узкощелевыми полупроводниками, привела к значительному изменению электрических свойств и появлению фоточувствительности [83]. Водород инициировал деградацию электрических параметров гетерополярных транзисторов на основе GaInP/GaAs [84].

Во многих работах исследовалось влияние водорода на вольт-амперные и другие характеристики барьерных наноструктур типа палладий–полупроводник (Pd/GaAs/InGaAs , Pd/p-InGaAsP , Pd/n-InGaAs , Pd/пористый GaAs и др.), предназначенных для детектирования водорода (см., например, [85–87]). Отмечено изменение вольт-амперных характеристик, времени отклика, прямых и обратных токов как результат адсорбции водородных атомов на поверхности полупроводника и изменение работы выхода электронов [85]. Подчеркивается, что квантовые ямы повышают чувствительность к водороду за счет создания очагов напряженного состояния, препятствующих миграции водорода в объемные слои GaAs [86].

¹ Это значение угла хорошо совпадает с теоретическим значением $70,53^\circ$, характерным для (111) двойниковых границ в кубических структурах.

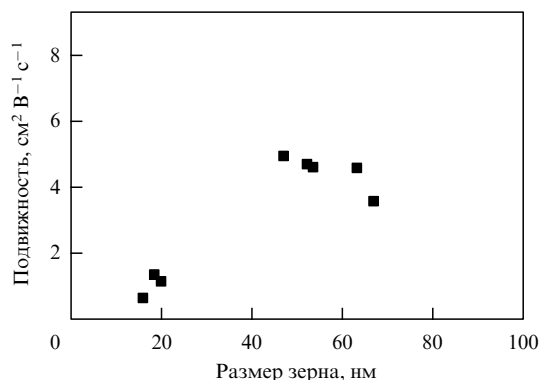


Рис. 11. Зависимость подвижности носителей от размера зерна (направление $\langle 220 \rangle$) для пленки nc-Ge:H , полученной в плазме электронного циклотронного резонанса [88].

Роль размерных эффектов в формировании электрических свойств наноструктурных пленочных композитов на основе Si и Ge исследовалась в работах [72, 88]. Доли нанокристаллов и поверхностей раздела, оцененные из спектров КР в пленках nc-Si:H , были сопоставлены с параметрами фотолюминесцентных спектров, что дало возможность сделать вывод о значительном влиянии совершенства поверхностей раздела (границ зерен) на эффективность кремниевых нанокompозитов с точки зрения их использования в солнечных батареях [72]. Влияние размера кристаллитов на холловскую подвижность электронов в наноструктурных пленках германия показано на рис. 11; наблюдалось также повышение подвижности и концентрации носителей с ростом температуры [88]. Зависимость подвижности от величины зерна может быть связана с рассеивающей ролью границ зерен. Размерный эффект для концентрации носителей скорее всего объясняется отличиями в составе на границах и в теле зерен.

4. Диэлектрики

4.1. Общая ситуация и некоторые методы получения

Статья в *Nature* [89], в которой водородная емкость одностенных углеродных нанотрубок была оценена на уровне 5–10 мас.%, возбудила огромный интерес к изучению обратимой сорбции водорода углеродными наноструктурами. Заманчивые перспективы использования фуллеренов, одно- и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) для водородсорбирующих целей привели к появлению сотен исследований (см., например, обзоры [90–95]). Министерство энергетики США установило даже минимальное содержание водорода в водородсодержащих структурах на уровне 6,5 мас.%, ниже которого заявки на гранты этого ведомства не принимались к рассмотрению². Однако последующие детальные измерения выявили многие экспериментальные погрешности в опытах, когда использовались миллиграммовые навески недостаточно хорошо аттестован-

ных объектов, и многие результаты оказались невозможными. К настоящему времени, судя по тематике последних авторитетных конференций [18, 19], "водородо-углеродный бум" немного утих и эти исследования продолжают в более спокойном и обстоятельном ритме. Так, в коллективной монографии [6] для условий поглощения в одно- и многостенных УНТ при 77–300 К (давление водорода до 10 МПа) сообщаются, по данным различных авторов (2000–2004 гг.), уже более скромные результаты — преимущественно на уровне до 3–6 мас.% Н. Обширная сводка экспериментальных и расчетных результатов по насыщению различных углеродных материалов водородом с анализом достоверности сорбционно-десорбционных характеристик содержится в обзорах [92–95], в которых обсуждаются также и перспективы создания супердесорбентов, содержащих более 10 мас.% Н [95]. С учетом этого подробного изложения наше рассмотрение будет сосредоточено преимущественно на структуре и свойствах нанодиэлектриков, насыщенных водородом.

В качестве углеродных наноструктур, кроме одно- и многостенных УНТ, принято рассматривать фуллерены, нановолокна и их жгуты, нанопористый графит, сажу, алмазные пленки и нанодисперсные алмазные порошки (последние носят также название детонационных алмазов). Кажется целесообразным вкратце осветить некоторые методы получения водородсодержащих соединений на основе фуллеренов (подробнее см. [90]). Давление водорода (дейтерия) для получения твердофазных водородсодержащих фуллеренов обычно составляет до 5–10 МПа ($T = 500–700$ К). Синтезируемые в этих условиях фазы имеют состав типа $\text{C}_{60}\text{H}(\text{D})_{24}$ или $\text{C}_{60}\text{H}(\text{D})_{36}$ [90, 96, 97]. Отмечено, что повышение температуры насыщения может приводить к синтезу более бедных составов (давление газа 2,5 МПа) [98].

Температура дейтерирования, К	623	673	723	773
Синтезируемое соединение	$\text{C}_{60}\text{D}_{18,6}$	$\text{C}_{60}\text{D}_{29,3}$	$\text{C}_{60}\text{D}_{28,5}$	$\text{C}_{60}\text{D}_{27,5}$

С другой стороны, было обнаружено, что длительное насыщение фуллеренов (500 ч при 673 К, давление водорода 1,2 МПа) сопровождается их фрагментацией.

О более высоком содержании водорода сообщается в случае гидрирования при больших давлениях, которые создаются при разложении гидридных фаз (например, $\text{AlH}(\text{D})_3$ или LiAlH_4) в нагреваемых медных ампулах, помещаемых в аппараты высокого давления (см., например, [99–102]). Так, графитовые нановолокна диаметром 100–300 нм, обработанные водородом под давлением 10 ГПа при 720 К, содержали 6,3 мас.% Н, а одностенные УНТ — 6,8 мас.% Н [100]. Дейтерирование одностенных УНТ со средним диаметром $\sim 1,5$ нм по двухступенчатому режиму (520 К, 21 ч + 730–760 К, 9 ч) под давлением 5 ГПа привело к содержанию дейтерия $10,8 \pm 0,01$ мас.% [101]. Подробное исследование гидрирования C_{60} под давлением 2 ГПа при 723–823 К было предпринято в работе [102]. Если при 723 К скорость гидрирования была очень медленной, то при 800 К фуллерены разваливались с образованием аморфного углерода. Основные эксперименты были выполнены при 773 К в течение 30, 60 и 90 мин. Это позволило предложить следующую картину

² Потом, правда, эта величина была уменьшена до 6 мас.%. Именно такое содержание водорода в аккумулирующих материалах, предназначенных для автомобильного транспорта, запланировано к 2010 г. согласно Водородной программе США (в 2015 г. — 9%) (<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp>).

взаимодействия водорода с C_{60} при высоких давлениях и высоких температурах: полимеризация фуллеренов на первой стадии и последующее образование соединений типа $C_{60}H_x$ ($36 < x < 52$).

Привлекательные сорбирующие характеристики углеродных наноструктур вызвали интерес к созданию нанокompозитных материалов на их основе, особенно применительно к гидриду магния (нанокompозиты типа MgH_2-C , получаемые методом механосинтеза с последующим гидрированием) (см., например, [103–106]). Добавки углерода в виде графита и нановолокон положительно сказываются на кинетических характеристиках сорбции и десорбции, причем это проявляется также и в случае пленок. Однако содержание водорода вследствие уменьшения количества MgH_2 и возможного образования аморфной фазы снижается. Нанокompозит на основе гидрида магния с добавкой 5 % $Ni/Al_2O_3/C$ с содержанием водорода около 5 мас. % был получен при гидрировании под давлением 9 МПа при комнатной температуре в течение 6 ч [106], что связывается со снижением активационных барьеров и уменьшением диффузионных путей в наноструктурах.

4.2. Структурные особенности и свойства

Подробный сравнительный анализ различных методов исследования аморфных и нанокристаллических углеродных материалов на примере пленок (в том числе содержащих водород) сделан в обзоре [107], особое внимание в котором уделено ВПЭМ, СЭМ, КР, ЯМР, СТМ, АСМ, оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии потерь энергии электронов, инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Исследование структуры гидридофуллеренов различными методами (РСА, ЯМР, КР, ИКС и др.) было предпринято во многих работах (см., например, [90, 96–99]). Так, для дейтеридофуллерена $C_{60}D_{24}$ (размер зерен 51–56 нм) и $C_{60}D_{36}$ отмечено наличие ГЦК решетки с периодами $a = 1,455$ нм и $a = 1,500$ нм соответственно. Дифрактограммы образцов, полученных по режимам, приведенным на с. 731, показаны на рис. 12 [98]. Как видно, после дейтерирования ГЦК решетка исходного фуллерена C_{60} сохраняется, но ее период и соответственно объем увеличиваются, а пики претерпевают уширение. Размер кристаллитов (зерен), оцененный из полуширины трех наиболее интенсивных линий (311),

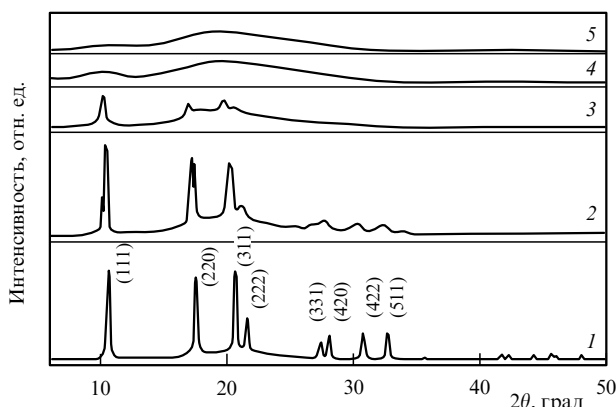


Рис. 12. Дифрактограммы (CuK_{α}) исходного фуллерена (1) и после дейтерирования при 623 (2), 673 (3), 723 (4) и 773 К (5) [98].

(220) и (111), оказался на уровне 51–56 нм [96], т.е. в пределах общепринятого нанointервала. Повышение температуры дейтерирования приводит к все большему размытию и исчезновению рефлексов с появлением аморфного гало после температур насыщения 723 и 773 К [98].

Для гидридофуллеренов состава $C_{60}H_{36}$ сообщается также о наличии ОЦК решетки с периодом $a = 1,178$ нм [99]. Исследование фотолюминесцентных спектров и спектров КР выявило, что при давлениях $\sim 0,7$ и ~ 6 ГПа это соединение претерпевает фазовые переходы.

Исследования спектров ЯМР гидридофуллеренов типа $C_{60}H_{36}$ обнаружили возможность существования изомеров с различной симметрией, т.е. связи водородных и углеродных атомов могут быть нескольких типов [108–110]. Например, симметрия T предполагает, что все двойные связи находятся в четырех изолированных бензеноидных кольцах, расположенных на поверхности фуллереновой молекулы в вершинах воображаемого тетраэдра, а для симметрии D_{3d} характерно наибольшее число сопряженных связей и их расположение на полюсах молекулы и вдоль параллелей. Исследование электронной структуры гидридофуллерена $C_{60}H_{36}$ методами РФЭС, ИКС и др. с привлечением квантово-химических расчетов также показало, что основные особенности спектров соответствуют расчетам, предполагающим T - и D_{3d} -типы симметрии [109–111]. Изучение $C_{60}D_{24}$ методом РФЭС выявило наличие небольшого положительного заряда на атомах дейтерия [96].

Изотопические и изомерические эффекты в фуллеренах, насыщенных водородом и дейтерием при высоких давлениях (до 3 ГПа), были исследованы с помощью спектров КР, отражающих особенности молекулярных колебаний [112]. В спектрах КР гидридо- и дейтеридофуллеренов $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}D_{36}$ было обнаружено наличие многих пиков, обусловленных влиянием как частично прореагировавших фуллеренов, так и отмеченных выше изомеров. Различие в колебаниях $C-H$ и $C-D$ связей определяется известным соотношением $\Omega_H/\Omega_D \sim (M_{C,H}/M_{C,D})^{1/2}$, где $\Omega_{H,D}$ — частоты колебаний $C-H$ и $C-D$ связей, $M_{C,H,D}$ — молекулярный вес гидридо- и дейтеридофуллеренов. В таблице 3 приведены отношения частот колебаний $C-H$ и $C-D$ связей для некоторых наиболее сильных пиков спектра КР. Как видно из этих данных, наиболее высокие значения отношения $(\Omega_H/\Omega_D)^2 \approx 1,73-1,79$, близки к теоретической величине отношения масс дейтерия и водорода, равной двум. Для ряда пиков с малыми значениями Ω отличие от теоретического значения велико и это может означать, что вклад масс водорода и дейтерия в эти колебания невелик.

Сведения о физических свойствах водородных нанодизлектриков не очень многочисленны и в основном

Таблица 3. Частоты комбинационного рассеяния наиболее сильных пиков гидридофуллерена $C_{60}H_{36}$ и дейтеридофуллерена $C_{60}D_{36}$ [113]

$\Omega(C_{60}H_{36}), \text{см}^{-1}$	$\Omega(C_{60}D_{36}), \text{см}^{-1}$	Ω_H/Ω_D	$(\Omega_H/\Omega_D)^2$
206,6	203,4	1,016	1,032
212,4	209,7	1,013	1,020
464,2	464,4	1	1
484,4	484,4	1	1
2826,8	2113,6	1,337	1,789
2852,5	2169,7	1,315	1,728
2911,9	2209,3	1,318	1,737

ожидают теоретической интерпретации. Отмечается наличие сверхпроводимости и ферромагнетизма в гидридофуллеренах [90, 109, 113], однако необходимы дальнейшие детальные исследования этих свойств. В наибольшей степени изучены термодинамические характеристики $C_{60}H_{36}$: теплоемкость в области 4,8–340 К с расчетом термодинамических функций, давление паров и энтальпия сублимации при $T = 550–680$ К, стандартная энтальпия образования [114–117]. Отмечается, что основной вклад в теплоемкость $C_{60}H_{36}$ вносят атомные колебания, при комнатной температуре решеточный вклад примерно на порядок меньше [114]. Близость значений энтальпии сублимации, рассчитанных по 2-му и 3-му законам термодинамики из кнудсеновских данных по давлению паров, свидетельствует о надежности измерений [116]. Из калориметрических данных по энтальпии образования была оценена энтальпия реакции в газовой фазе ($C_{60}H_{36} = C_{60} + 36H$), оказавшаяся равной $255,4 \pm 0,8$ кДж моль⁻¹ в расчете на одну связь C–H, что по абсолютной величине близко к аналогичным характеристикам других органических соединений типа алканов и циклоалканов [117].

Из других данных о свойствах водородсодержащих нанодиэлектриков отметим, что наличие водорода в тонких аморфных пленках оксида алюминия сопровождается уменьшением их модуля упругости и плотности [118], а изучение диффузии водорода в алмазных пленках (в том числе допированных бором до концентраций $10^{19}–10^{20}$ см⁻³) с величиной зерна 200–1000 нм продемонстрировало большую роль захвата водородных атомов дефектами на межзеренных границах [119]. Повышение содержания водорода в тонких аморфных углеродных пленках сопровождается снижением их шероховатости и увеличением твердости и модуля упругости [120]. Для нанотрубок нитрида бора, насыщенные водородом которых рассматривается в работах [121, 122], квантово-химический анализ показал [123], что в этом случае можно ожидать формирования структур с новыми физическими свойствами, в частности типа диэлектрик – полупроводник и диэлектрик – металл.

Следует отметить, что теоретические работы, выполненные в различных приближениях (методы Монте-Карло, молекулярной динамики, функционала плотности и др.) для расчета электронного строения углеродных и других нанотрубок, насыщенных водородом, весьма многообразны (см., например, [111, 123–128], а также соответствующие ссылки в обзорах [90–95]). Обсуждение этих результатов выходит за рамки нашего изложения и требует специального рассмотрения. Сюда же следует добавить и недавние расчетные результаты [129–131]. Предполагается, что на поверхности фуллеренов можно симметрично расположить комплексы типа $C_{60}[ScH_2]_{12}$ или $C_{48}V_{12}[ScH_2]_{12}$, способные обратимо сорбировать водород в количестве 7 и 8,77 мас. % соответственно [129]. Примерно аналогичным образом поверхности не только C_{60} , но и одностенных УНТ могут декорироваться атомами легких переходных металлов, которые будут связывать молекулярный водород (например, в случае Ti до четырех молекул H_2) [130, 131]. Предполагается, что десорбция будет проходить вблизи комнатной температуры.

Отметим, что использование темплатов (шаблонов) (в случае [129–131]) — это поверхности фуллеренов и нанотрубок) для "наноразмещения" нужных атомных

групп широко практикуется в случае современных каталитических и других наноматериалов [1–6]. Дальнейшие детальные экспериментальные исследования должны уточнить реальность прогнозов [129–131], равно как и соображения [132] о высокосорбирующих характеристиках карбеновых слоев и графитовой пены. "Вычислительный синтез" водородных наноструктур и прогнозные оценки их свойств, основанные на детальных сведениях об электронном строении, могут существенно продвинуть разработку принципиально новых наноматериалов с наперед заданными физическими и химическими свойствами.

5. Заключение

Данный обзор ограничен рассмотрением экспериментальных сведений о водородных наноструктурах. Несмотря на довольно широкий спектр работ, проводимых в этой области, остается немало, как это отмечалось ранее в тексте, недостаточно изученных вопросов. Несомненно, требуется восполнение информации по размерным эффектам, выявление закономерностей стабильности и воспроизводимости водородных наноструктур, разработка теоретических методов их описания, не говоря уже о создании надежных и экономичных режимов их получения с высоким уровнем аттестации. Отметим, что указанные вопросы являются общими для многих наноструктурных материалов [3]. Несомненно также, что дальнейшее углубление фундаментальных представлений о водородных наноструктурах будет способствовать прогрессу в их практической реализации не только в рамках водородной энергетики, наноэлектроники и создания новых сенсорных систем, но, например, и для развития идей наноминералогии в области происхождения земной коры и в совершенствовании поиска полезных ископаемых [133].

Автор благодарен коллегам Е.Ф. Шека, И.О. Башкину, А.С. Лобачу и Ю.М. Шульге за обсуждение обзора и предоставленные публикации, а также признателен РФФИ за поддержку (грант 06-03-07009).

Список литературы

1. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* (Под ред. М К Роко, Р С Уильямса, П Аливисатоса) (М.: Мир, 2002)
2. Пул Ч, Оуэнс Ф *Нанотехнологии* (М.: Техносфера, 2004)
3. Андриевский Р А, Рагуля А В *Наноструктурные материалы* (М.: Академия, 2005)
4. Гусев А И *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М.: Физматлит, 2005)
5. Суздаев И П *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М.: КомКнига, 2006)
6. Gogotsi Yu (Ed.) *Nanomaterials Handbook* (Boca Raton, FL.: CRC Press/Taylor & Francis, 2006)
7. *Гидриды металлов* (Под ред. В Мюллера и др.) (М.: Атомиздат, 1973)
8. Башкин И О, Понятовский Е Г *Материаловедение* (2) 35 (1997)
9. *Водород в металлах* Т. 1, 2 (Под ред. Г Алефельда, И Фелькля) (М.: Мир, 1981)
10. Андриевский Р А *Материаловедение гидридов* (М.: Metallургия, 1986)
11. Максимов Е Г, Панкратов О А *УФН* 116 385 (1975)
12. Андриевский Р А, Уманский Я С *Фазы внедрения* (М.: Наука, 1977)

13. Гельд П В, Рябов Р А, Мохрачева Л П *Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов* (М.: Наука, 1985)
14. Nazri G-A et al. (Eds) *Hydrogen Storage Materials* (MRS Symp. Proc., Vol. 801) (Warrendale, PA: MRS, 2004)
15. Ganguly G et al. (Eds) *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology — 2004* (MRS Symp. Proc., Vol. 808) (Warrendale, PA: MRS, 2004)
16. Heben M J et al. (Eds) *Materials for Hydrogen Storage — 2004* (MRS Symp. Proc., Vol. 837) (Warrendale, PA: MRS, 2005)
17. Nazri G-A et al. (Eds) *Materials and Technology for Hydrogen Storage and Generation* (MRS Symp. Proc., Vol. 884E) (Warrendale, PA: MRS, 2005)
18. Figiel H, Zogal O J, Yartys V (Eds) *Proc. of the 9th Intern. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004), Cracow, Poland, 5–10 September 2004; J. Alloys Comp. 404–406* (2005)
19. Veziroglu T N et al. (Eds) *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Berlin: Springer, 2007)
20. Месяц Г А, Прохоров М Д *Вестн. РАН* **74** 579 (2004)
21. Костанчук И Г, Иванов В Ю, Болдырев В В *ДАН СССР* **286** 385 (1986)
22. Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J O *J. Alloys Comp.* **217** 245 (1995)
23. Janot R et al. *Intermetallics* **14** 163 (2006)
24. Doppiu S et al. *J. Alloys Comp.* **404–406** 27 (2005)
25. Friedrichs O et al. *Acta Mater.* **54** 105 (2006)
26. Varin R A, Czujko T, Wronski Z *Nanotechnology* **17** 3856 (2006)
27. Ueda T et al. *J. Alloys Comp.* **386** 253 (2005)
28. Singh S K et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **14** 573 (1989)
29. Андриевский Р А *Усп. химии* **66** 57 (1997)
30. Коробов И И и др. *Электрохимия* **34** 1508 (1998)
31. Андриевский Р А *Наноструктурное материаловедение* (3) 41 (2005)
32. Ouyang L Z et al. *J. Alloys Comp.* **404–406** 485 (2005)
33. Vredenberg A M, Heller E M B, Boerma D O *J. Alloys Comp.* **400** 188 (2005)
34. Vargas W E et al. *Thin Solid Films* **496** 189 (2006)
35. Paillier J, Roue L *J. Alloys Comp.* **404–406** 473 (2005)
36. Ingason A S, Olafsson S *J. Alloys Comp.* **404–406** 469 (2005)
37. Pundt A et al. *Mater. Sci. Eng. B* **108** 19 (2004)
38. Shao H et al. *Mater. Sci. Eng. B* **110** 221 (2004)
39. Itoh K et al. *J. Alloys Comp.* **404–406** 95 (2005)
40. Fukunaga T et al. *Mater. Sci. Eng. B* **108** 105 (2004)
41. Rush J J, Rowe J M, Maeland A J *J. Phys. F: Met. Phys.* **10** L283 (1980)
42. Hanneken J W et al. *J. Alloys Comp.* **330–332** 714 (2002)
43. Au M *Mater. Sci. Eng. B* **117** 37 (2005)
44. De Veirman A E M, Staals A A, Notten P H L *Philos. Mag. A* **70** 837 (1994)
45. Kim G-H et al. *Acta Metall. Mater.* **43** 2233 (1995)
46. Ares J R, Cuevas F, Percheron-Guégan A *Acta Mater.* **53** 2157 (2005)
47. Нечаев Ю С *УФН* **171** 1251 (2001)
48. Pundt A, Kirchheim R *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** 555 (2006)
49. Zaluski L et al. *J. Mater. Sci.* **31** 695 (1996)
50. Kuji T et al. *J. Alloys Comp.* **330–332** 718 (2002)
51. Andrievski R A et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **21** 949 (1996)
52. Свелин Р А *Термодинамика твердого состояния* (М.: Металлургия, 1968)
53. Eliaz N, Eleizer D *Adv. Perform. Mater.* **6** 5 (1999)
54. Гапонцев А В, Кондратьев В В *УФН* **173** 1107 (2003)
55. Mütschele T, Kirchheim R *Scripta Metall.* **21** 135 (1987)
56. Гапонцев А В, Кондратьев В В, в сб. *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов* Т. 2 (Под ред. В В Устинова, Н И Носковой) (Екатеринбург: УрО РАН, 2005) с. 84
57. Yamakawa K et al. *J. Alloys Comp.* **393** 5 (2005)
58. Huiberts J N et al. *Nature* **380** 231 (1996)
59. Sakaguchi H et al. *J. Less-Common Met.* **135** 137 (1987)
60. Singh M *Int. J. Hydrogen Energy* **21** 223 (1996)
61. Devi B, Banthia A S, Jain I P *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 1289 (2004)
62. Slack J L et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90** 485 (2006)
63. Зайков Н К и др. *ФТТ* **39** 908 (1997)
64. Mushnikov N V et al. *J. Alloys Comp.* **292** 51 (1999)
65. Sinning H-R, Golovin I S *J. Alloys Comp.* **404–406** 519 (2005)
66. Longeaud C et al. *J. Non-Cryst. Solids* **227–230** 96 (1998)
67. Афанасьев В П и др. *ФТП* **34** 492 (2000)
68. Голикова О А *ФТП* **36** 730 (2002)
69. Vallat-Sauvain E et al. *J. Appl. Phys.* **87** 3137 (2000)
70. Wyrsch N et al., in *Amorphous and Heterogeneous Silicon Thin Films — 2000* (MRS Symp. Proc., Vol. 609, Eds R W Collins et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2000) A15.1.1
71. Тыщенко И Е и др. *ФТП* **38** 111 (2004)
72. Wang K et al., in *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology — 2004* (MRS Symp. Proc., Vol. 808, Eds G Ganguly et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2004) A9.53.1
73. Wang K et al., in *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology — 2005* (MRS Symp. Proc., Vol. 862, Eds R W Collins et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2005) A10.2.1
74. Наумова О В и др. *ФТП* **37** 93 (2003)
75. Афанасьев В П и др. *ФТП* **38** 226 (2004)
76. Biswas R, Pan B C, Selvaraj V, in *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology — 2005* (MRS Symp. Proc., Vol. 862, Eds R W Collins et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2005) A24.3.1
77. Neiner D et al., in *Hydrogen Storage Materials, Symp. EE, April 17–20, 2006* (Warrendale, PA: MRS, 2006) EE3.19
78. Qin W, Ast D G, Kamins T I, in *Amorphous and Heterogeneous Silicon Thin Films — 2000* (MRS Symp. Proc., Vol. 609, Eds R W Collins et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2000) A8.4.1
79. Perrey C R, Thompson S S, Lentzen M, in *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology — 2004* (MRS Symp. Proc., Vol. 808, Eds G Ganguly et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2004) A8.7.1
80. Haller E E, in *Hydrogen in Semiconductors* (MRS Symp. Proc., Vol. 813, Eds N H Nickel, M D McCluskey, S Zhang) (Warrendale, PA: MRS, 2004) H1.1.1/A1.1.1
81. McCluskey M D, Jokela S J, Hlaing O W M *Physica B* **376–377** 690 (2006)
82. Paulose M et al. *Nanotechnology* **17** 398 (2006)
83. Khlyap G M, Sydoruk P G, in *Hydrogen in Semiconductors* (MRS Symp. Proc., Vol. 813, Eds N H Nickel, M D McCluskey, S Zhang) (Warrendale, PA: MRS, 2004) H4.3.1
84. Tartarin J G et al., in *Hydrogen in Semiconductors* (MRS Symp. Proc., Vol. 813, Eds N H Nickel, M D McCluskey, S Zhang) (Warrendale, PA: MRS, 2004) H4.1.1
85. Воронков В П, Хлудкова Л С *ФТП* **33** 1220 (1999)
86. Карпович И А и др. *ФТП* **36** 582 (2002)
87. Salehi A, Nikfarjam A, Kalantari D *J. Sensors Actuators B: Chem.* **113** 419 (2006)
88. Niu X, Booher J, Dalal V L, in *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology — 2005* (MRS Symp. Proc., Vol. 862, Eds R W Collins et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2005) A10.2.1
89. Dillon A C et al. *Nature* **386** 377 (1997)
90. Тарасов Б П, Гольдшлегер Н Ф, Моравский А П *Усп. химии* **70** 149 (2001)
91. Züttel A et al. *Mater. Sci. Eng. B* **108** 9 (2004)
92. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004)
93. Нечаев Ю С, Алексеева О К *Усп. химии* **73** 1308 (2004)
94. Нечаев Ю С *Материаловедение* (2) 16 (2006)
95. Нечаев Ю С *УФН* **176** 581 (2006)
96. Шульга Ю М и др. *ФТТ* **41** 1520 (1999)
97. Talyzin A V, Shulga Y M, Jacob A *Appl. Phys. A* **78** 1005 (2004)
98. Shul'ga Y M et al. *Carbon* **41** 1365 (2003)
99. Meletov K P et al. *ФТТ* **44** 519 (2002)
100. Башкин И О и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 280 (2004)
101. Шульга Ю М и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 884 (2004)
102. Talyzin A V et al. *Chem. Phys.* **325** 445 (2006)
103. Imamura H et al. *Acta Mater.* **51** 6407 (2003)
104. Клямкин С Н и др. *Альтернативная энергетика и экология* **4** (1) 5 (2005)

105. Kojima Y, Kawai Y, Hago T, in *Materials for Hydrogen Storage — 2004* (MRS Symp. Proc., Vol. 837, Eds M J Heben et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2005) N3.5.1
106. Rougier A et al., in *Materials and Technology for Hydrogen Storage and Generation* (MRS Symp. Proc., Vol. 884E, Eds G-A Nazri et al.) (Warrendale, PA: MRS, 2005) GG6.1.1
107. Chu P K, Li L *Mater. Chem. Phys.* **96** 253 (2006)
108. Лобач А С и др. *Изв. РАН. Сер. хим.* (4) 671 (1997)
109. Lobach A S et al. *Fuller. Sci. Technol.* **6** 375 (1998)
110. Tarasov V P et al. *Appl. Phys. A* **78** 1001 (2004)
111. Окопруг А В и др. *Журн. неорг. хим.* **45** 523 (2000)
112. Meletov K P et al. *Chem. Phys.* **263** 379 (2001)
113. Шульга Ю М и др. *Журн. физ. хим.* **72** 115 (1998)
114. Лебедев Б В, Быкова Т А, Лобач А С *Докл. РАН* **368** 629 (1999)
115. Lebedev B V, Vyukova T A, Lobach A S *J. Therm. Anal. Calor.* **62** 257 (2000)
116. Dorozhko P A et al. *Chem. Phys. Lett.* **336** 39 (2001)
117. Pimenova S M et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 2127 (2002)
118. Schneider J M et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 1144 (2002)
119. Ballutaud D et al., in *Hydrogen in Semiconductors* (MRS Symp. Proc., Vol. 813, Eds N H Nickel, M D McCluskey, S Zhang) (Warrendale, PA: MRS, 2004) H8.3.1
120. Fang T-H, Chang W-J *Appl. Surf. Sci.* **252** 6243 (2006)
121. Tang C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14550 (2002)
122. Ma R et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 5225 (2002)
123. Лебедев Н Г, Запорожкова И В, Чернозатонский Л А *Хим. физика* **25** (8) 77 (2006)
124. Lebedev N G, Zaporotzkova I V, Chernozatonskii L A *Int. J. Quantum Chem.* **96** 142 (2004)
125. Запорожкова И В *Нанотехника* (4) 73 (2005)
126. Cabria I, López M J, Alonso J A *Comput. Mater. Sci.* **35** 238 (2006)
127. Ren Y X, Ng T Y, Liew K M *Carbon* **44** 397 (2006)
128. Шека Е Ф *Журн. структ. хим.* **47** 613 (2006)
129. Zhao Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 155504 (2005)
130. Yildirim T, Ciraci S *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501 (2005)
131. Yildirim T, Iñiguez J, Ciraci S *Phys. Rev. B* **72** 153403 (2005)
132. Patchkovskii S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10439 (2005)
133. *Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества* (Отв. ред. Н П Юшкин, А М Асхабов, В И Ракив) (СПб.: Наука, 2005)

Hydrogen in nanostructures

R.A. Andrievski

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
prosp. akad. Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

Tel./Fax (7-496) 522-35 77

E-mail: ara@icp.ac.ru

The present experimental knowledge of the properties of hydrogen nanostructures is reviewed. The behavior of hydrogen is discussed for nanomaterials made from metals, alloys, intermetallics, and semiconductors (silicon, germanium, etc.), as well as from fullerenes and carbon and other nanotubes. Methods for fabricating nanostructures from these objects are briefly outlined. Structural features, defects, solubility and diffusion mobilities, and thermodynamic and physical properties are discussed. Some aspects still to be clarified are pointed out.

PACS numbers: 61.43.Dq, **61.46. – w**, **61.48. + c**, **81.07. – b**

Bibliography — 133 references

Received 27 November 2006, revised 26 February 2007

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (7) 721 – 735 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (7) (2007)